



Laboratoire Pierre Süe
UMR 9956

Commissariat à
l'Énergie Atomique



Institut de Chimie et des
Matériaux Paris-Est
UMR 7182

Centre National de la
Recherche Scientifique



Judith MONNIER

**Thèse présentée pour l'obtention du
grade de Docteur en Chimie et Science des Matériaux**

Corrosion atmosphérique sous abri d'alliages ferreux historiques
-
Caractérisation du système, mécanismes et apport à la modélisation

Thèse soutenue le 8 décembre 2008 devant le jury :

Valérie Briois	Synchrotron SOLEIL	Examinatrice
Philippe Dillmann	Laboratoire Pierre Süe/IRAMAT	Co-directeur de thèse
Ivan Guillot	Université Paris 12	Directeur de thèse
Philippe Marcus	Laboratoire de Physico-Chimie des Surfaces	Président
Emmanuel Rocca	Université Nancy I	Rapporteur
Gérard Santarini	Commissariat à l'Énergie Atomique	Rapporteur
Martin Stratmann	Max Planck Institut für Eisenforschung	Examineur
David Strivay	Centre Européen d'Archéométrie	Examineur

Corrosion atmosphérique sous abri d'alliages ferreux historiques. Caractérisation du système, mécanismes et apport à la modélisation.

La compréhension des mécanismes de la corrosion atmosphérique sous abri à très long terme des alliages ferreux concerne plusieurs applications. D'une part, l'emploi massif du fer dans l'architecture médiévale pose, notamment, la question de l'évolution à long terme de ce matériau dans ces conditions. D'autre part, la période d'entreposage, lors du processus de traitement des déchets nucléaires, pointe le besoin d'une modélisation sur plusieurs centaines d'années du comportement des aciers doux, matériau envisagé pour les sur-containers.

Une approche commune a été développée pour ces deux problématiques et appliquée sur le chaînage de renfort métallique de la cathédrale d'Amiens (XV^e siècle). La corrosion atmosphérique sous abri à long terme est contrôlée par un cycle d'humidification – séchage, durant lequel la couche oxydée joue un rôle. Le premier axe de travail a donc consisté à caractériser finement le système de corrosion, à l'aide d'un croisement de techniques, depuis l'échelle macroscopique jusqu'à l'échelle nanométrique. L'accent a été en particulier mis sur les techniques d'analyse structurale micro-focalisées (μ -Raman, μ -DRX et μ -XAS), qui permettent de déterminer la nature des phases présentes, leur localisation et leurs proportions. Le système de corrosion est composé du milieu environnant, de la couche de produits de corrosion et du substrat métallique. Les couches de produits de corrosion sont constituées d'une matrice de goéthite nanocristallisée, contenant de faibles quantités de lépidocrocite et d'akaganéite, ces deux phases étant principalement situées en couche externe. De plus, des marbrures plus claires sont observées au sein de la matrice. Parfois composées de maghémite, ces marbrures sont principalement constituées de ferrihydrite/feroxyhite et peuvent être connectées, ou non, au substrat métallique.

Dans le second axe de travail, des expériences spécifiques ont été conduites pour tester certaines hypothèses de mécanismes liées au cycle humidification-séchage. En ce sens, les sites de réduction de l'oxygène ont été localisés en milieu insaturé et plusieurs cas ont été mis en évidence, fonction de la morphologie de la couche corrodée. Par ailleurs, des expériences en cellule électrochimique couplée avec des techniques d'analyse structurale ont permis de suivre *in situ* la réduction de composés de référence modèles. Ce couplage a montré l'influence du mode de réduction et du pH du milieu sur la nature de la ou des phases formées.

L'ensemble de ces résultats a conduit à proposer un ensemble de mécanismes pour la corrosion atmosphérique sous abri du fer à très long terme, incluant la morphologie des couches de produits de corrosion et les propriétés des phases en présence. Ces différentes hypothèses ont été intégrées dans une proposition de méthode de diagnostic de la stabilité des systèmes ferreux anciens, mais elles permettent également de discuter les modélisations existantes de la corrosion atmosphérique.

Mots-clefs : Corrosion atmosphérique sous abri, fer, analyses microfocalisées, analyse structurale.

Indoor atmospheric corrosion of historical ferrous alloys. System characterisation, mechanisms and modelling discussion.

Understanding the mechanisms of indoor atmospheric corrosion in iron alloys is of primary importance in several fields, including for the conservation of Middle Ages monuments or the long term storage of nuclear waste. In this research, a double approach was developed, combining fine characterisation of corrosion systems and design of experiments to answer specific questions related to mechanisms understanding.

Iron indoor atmospheric corrosion was investigated on samples coming from the reinforcing chain of the Amiens cathedral (15th century). In the first stage, the corrosion system has been extensively characterised from the macroscopic to the nanometric scale. In particular, structural micro-analysis (μ -Raman, μ XRD, μ XAS) has been used to locate, identify and quantify the oxidised phases. Rust layers are composed of a matrix of nanometric goethite, with low quantities of lepidocrocite and akaganéite mostly located in the external part of the corrosion system. In addition, clear marblings are dispersed in the matrix, which are sometimes connected with the metal core. Although these may contain maghemite, these marblings are generally made of ferrihydrite/feroxyhite phases.

In the second stage, specific experiments have been carried out in an unsaturated marked medium to locate oxygen reduction sites in the rust layers. Several cases were evidenced, depending on the rust layer morphology. In addition, reduction processes of model phases have been studied *in situ*, using an electrochemical cell coupled with structural characterisation techniques. This combination highlighted the influence of reduction mode and pH on the type of reduced phase formed.

From the obtained results, several mechanisms are proposed to explain the long term indoor atmospheric corrosion of iron, including rust layers morphology and phases properties. The different hypotheses have been integrated in a proposed method to diagnosis ancient ferrous systems stability. These hypotheses also provide a discussion ground for existing modelling of atmospheric corrosion.

Keywords: Indoor atmospheric corrosion, iron, microbeam techniques, structural analysis.

Remerciements

Ce mémoire conclut trois années de labeur et de collaborations intenses, et je souhaiterais pour le commencer remercier toutes les personnes qui ont pris part, de près ou de loin, à ce résultat.

Au vu du nombre de personnes que j'ai pu côtoyer ces dernières années, il pourrait être difficile de savoir par qui commencer, mais non ! Mes premières pensées de gratitude vont à mes directeurs de thèse, Ivan Guillot (correcteur à n'en plus finir !) et Philippe Dillmann (professionnel du dessin au tableau et de la prise de tête sur les mécanismes !). Je dis gratitude mais ce n'est pas pour dire que vous avez été tendres avec moi, au contraire ! Et votre accord parfait sur mon travail puis, le temps venu, sur mes corrections (je n'ai réussi qu'une fois - et encore je n'en suis pas sûre - à avoir deux avis différents !), m'a donné des migraines, parfois, mais m'a poussé à donner le meilleur de moi-même, toujours. Vous m'avez communiqué la passion de la recherche, et pour cela, ainsi que pour votre disponibilité au jour le jour, je ne vous remercierai jamais assez. Je voudrais aussi vous dire un grand merci pour le jour de ma soutenance, tout ça me reste comme un rêve un peu flou, mais vos remarques avaient failli faire craquer toute la tenue que je m'étais imposée et c'est un moment que je n'oublierai pas. Je profite de ces quelques mots sur ma soutenance pour remercier tous les membres du jury d'avoir accepté de juger mes travaux et pour leur intérêt à le faire. Je voudrais remercier Philippe Marcus pour avoir accepté de présider mon jury de thèse. J'adresse également mes remerciements aux rapporteurs de ce travail, Gérard Santarini et Emmanuel Rocca – que je remercie par ailleurs pour avoir conçu la cellule *in situ* qui a conditionné une bonne partie de ce travail. Enfin, je voudrais remercier Valérie Briois, David Strivay et le Professeur Martin Stratmann pour avoir accepté d'être examinateurs et pour leurs questions avisées tout au long de ma soutenance. Pour finir sur les réunions, je voudrais adresser ma reconnaissance aux membres de mon « comité de suivi de thèse » - Ludovic Bellot-Gurlet, Ludovic Legrand, François Mirambet, Delphine Neff, Stéphane Perrin et Solenn Réguer - pour nos discussions animées et votre aide au quotidien.

Ma thèse s'est déroulée entre deux laboratoires - le Laboratoire Pierre Süe, qui évolue pour devenir le Service Interdisciplinaire sur les Systèmes Moléculaires et les Matériaux, et le Centre d'Etude de Chimie Métallurgique, devenu depuis l'Institut de Chimie et des Matériaux Paris-Est - et je tiens à remercier les directeurs successifs de ces unités, qui m'ont accueillie avec bienveillance dans leur structure, Stéphane Lequien puis Eric Elliot pour Saclay, et Yannick Champion puis Léo Mazerolles pour Thiais. Au sein de ces deux centres de recherche, j'ai pu bénéficier de l'aide de nombreuses personnes, et je tiens ici à les remercier. Je souhaite donc adresser mes plus sincères remerciements tout d'abord à l'équipe Microsonde, et plus particulièrement aux personnes qui font partie du groupe que je pourrais nommer « équipe oxygène 18 », incluant Pascal Berger, Jean-Paul Gallien, Didier Guiller, Jim Hoarau (et tes dessins avec Eddy !), Yvan Kiliski et François Saillant, qui m'ont aidé à concevoir et réaliser mon « bébé » et surtout à analyser ce qui en est sorti ! Pour finir sur ce montage, je souhaite adresser un petit clin d'œil à Amélie Demoulin, avec qui nous avons, pendant mes derniers mois au labo, lancé des manips ¹⁸O sur d'autres thématiques. Merci donc de continuer à faire vivre ce montage, pour qu'il serve à de nombreuses personnes dans le futur ! Pour les nombreuses journées de diffraction des rayons X, en macro, en micro, avec ou sans cellule, mes remerciements vont à Eddy Foy et Sandrine Tusseau, et ceux pour les analyses MEB à Audrey Valette. Les analyses MET et surtout la préparation des échantillons concernés, n'auraient pu être réalisées sans la participation active et essentielle d'Eric Leroy, Valérie Lalanne, Marie-France Trichet et Guillaume Wang. Je voudrais aussi remercier

Benjamin Villeroy et Fermin Cuevas pour nos essais d'analyse thermique ainsi que Jean-Claude Rouchaud pour ceux d'ICP-MS.

Pour commencer à évoquer les collaborations enrichissantes dont ce mémoire est en grande partie le fruit, je souhaite remercier Ludovic Bellot-Gurlet qui m'a initiée à la microspectrométrie Raman, mais pas seulement ! Grâce à nos longues discussions sur le pas de ta porte, j'ai appris les subtilités de langages μ -micro, les schémas bien fait, et les facteurs H, G, Y etc ! Sur le plan du Raman, ma thèse contient l'apport essentiel de deux autres personnes, Denis Baron, programmeur de génie que je n'ai réussi à « battre » que sur le choix du nom du programme CAT, et Céline Paris, car sans les nombreuses soirées qu'elle a passé avec Ludovic à lancer des cartographies, certains paragraphes de cette thèse seraient bien vides ! Je souhaite remercier Ludovic Legrand, du LAMBE, chez qui j'ai pu expérimenter les joies de l'électrochimie et surtout que je remercie pour sa débrouillardise sans limite, sur les manips synchrotron notamment ! Concernant ces moments mémorables de ma thèse, je tiens à adresser mes remerciements à toutes les personnes qui nous ont accueilli, et surtout supporté, au cours de ces périodes, dures pour notre santé mentale. Je me souviens notamment d'une soirée chocolat en Suisse, où la ligne a failli subir de drôles d'expériences ! Merci donc à Delphine Vantelon, Anne-Marie Flank, Pierre Lagarde (LUCIA, Soleil/SLS), Gemma Guillera (ID24, ESRF) et Denis Testemale, Olivier Proux et Jean-Louis Hazemann (FAME, ESRF) pour votre bonne humeur et vos idées avant, pendant et après les manips ! Des noms encore, et plus que ça des piliers de ces manips d'absorption, j'ai nommé François Mirambet, qui m'a empêché de totalement perdre la tête pendant les « manips Cellule », et Solenn Réguer, qui m'a appris avec sa bonne humeur et sa gentillesse à exploiter les résultats EXAFS. Je rends surtout hommage à sa patience, car contrairement à ce que beaucoup auraient fait, elle ne m'a jamais envoyer bouler après mon 10^{ème} mail où je lui demandait si le polynôme ne serait pas mieux accroché au point 41 plutôt que 42 de la courbe... Nos séances « boulot et papotage » m'ont appris beaucoup et j'espère qu'elles continueront très longtemps ! Je voudrais encore remercier Louis Raimbault, pour les expériences de microsonde ionique que nous avons pu réaliser, ainsi qu'Ali Chirazi pour les essais de microtomographie des rayons X. J'adresse également une pensée à Tiziana Lombardo et à nos escapades sur la tour Nord de St Eustache. Je souhaite également associer à ces remerciements Arnaud Thimbert qui nous a permis de prélever tous les échantillons dont j'ai pu avoir besoin ainsi que Emeline Lefèbvre qui nous a dévoilé les secrets de la cathédrale d'Amiens et qui m'a beaucoup aidé pour les déchargements réguliers des détecteurs d'humidité relative. Merci également à Annick Texier pour ses bons conseils sur les mesures des conditions environnementales et à tous les bras costauds des découpeurs de chaîne ! Mes remerciements vont également à Marie-Anne Besson, Anne Chabas, Jean-Philippe Couzinié et Barbara Laik pour m'avoir aidé au cours des enseignements que j'ai pu donner. Enfin, je ne voudrais pas oublier de remercier les stagiaires que j'ai eu l'occasion de co-encadrer, Magalie Besse, Lucie Delamare et Romain Gonfard. Ils m'ont permis de partager la belle expérience de la recherche et pour cela, mais aussi pour leur bonne humeur au jour le jour, je les remercie.

Passons maintenant aux personnes, nombreuses, qui n'ont peut-être pas participé directement à ce travail mais dont la bonne humeur et les paroles m'ont souvent aidé à tenir le coup ou à retrouver le sourire et même parfois à avancer par une idée originale due à une vision extérieure et rafraîchissante. Ici, je souhaiterai commencer par adresser ma reconnaissance à l'ensemble du groupe Archéomatériaux et Prévision de l'Altération (bientôt LAPA !), pour tous ces souvenirs de pauses café, dégustations de produits de divers pays, ou encore de réunions de groupes avec nos commissions ! Ces discussions animées et dans la bonne

humeur m'ont souvent aéré l'esprit ! Une pensée spéciale à Eddy (et ses bras serreurs de boulons en tout genres et utiles dans bien des situations !), grâce à qui nous avons pu adopter la boule de poil, la plus mignonne antistress du monde, ainsi qu'à Laurianne pour sa gentillesse de tous les jours et sa patience lors de ses relectures de mon anglais. Pour continuer sur le LPS, mes pensées vont vers Oulfa et sa bonne humeur toujours communicative, Caroline qui a persévéré à fournir notre bureau en plantes malgré notre absence de main verte, Hervé l'expert info toujours prêt à dépanner, les « gars de l'atelier » et leurs blagues si « légères » et Jean-Louis, grâce auquel ma culture cinématographique s'est colorée de bleu ! Je voudrais également remercier l'ensemble du groupe Métaux et Céramiques à Microstructure Contrôlée, avec une pensée pour Yannick et ses soirées guitare, pour Nicolas expert d'info et des mots sympas du matin, Alain et sa gentillesse, ainsi que pour Delphine, Farah, Jean-Philippe et Yvan et leurs discussions « instructives » des repas de midi !

Je voudrais maintenant avoir une pensée pour tous les fous, qui, comme moi, ont eu l'idée de se lancer dans l'aventure de la thèse ! D'abord ceux qui y ont survécu et nous ont montré la voie, Hervé, Walter, Maxime, Solenn, Charlotte, Zehoua puis ceux « de la même cuvée que moi », Maïté et Angélique, les pros de LateX, Guillaume et ses soirées et Loïc, mon maître de design auquel je dois beaucoup ! Tout mon soutien va aux « prochains sur la liste », Stéphanie H ma collègue sur la corrosion atmo (et pour pas mal de discussions !) pendant ces trois ans, Maxime (le plus gentil costaud « dense » que je connaisse), Stéphanie L notre baroudeuse préférée, Marie-Pierre et sa passion pour certaines nourritures, Sophie notre pro des vieux films, Nadia ma facebookeuse préférée toujours partante pour un fou rire et Shara et ses bons petits plats, courage, vous y arriverez plus vite que prévu et ce sera beau !! Une pensée spéciale pour celles dont j'ai partagé le bureau « sur la durée » Mandana d'un côté, Johanna de l'autre, avec nos discussions pour refaire le monde (ou juste notre boulot parfois aussi), les pauses thé ou chocolat, les voyages et les soirées, les moments mémorables et les rires sont nombreux et surtout pas près de s'arrêter !

Enfin, je souhaite adresser une pensée de reconnaissance chaleureuse à ma famille et ma belle-famille, pour leur soutien sans faille au cours de ces trois ans et surtout pour leur venue en masse le jour de ma soutenance, qui m'a beaucoup touchée. Maman, Jacques, ne vous inquiétez pas, j'ai bouclé cette étape mais la flamme de la recherche est allumée et n'est pas prête de s'éteindre ! Une pensée pleine de fierté et de confiance dans l'avenir pour mes deux aventurières de sœurs, qui sont sur le chemin pour faire de belles choses ! Enfin, un remerciement ne serait pas assez pour Antoine, qui m'a, pendant ces trois ans, plutôt que supportée je dirais portée vers le haut, en étant là tous les jours et plus que cela. Merci.

A mes parents, à mes sœurs...

Table des Matières

Introduction.....	1
Chapitre 1 : Synthèse bibliographique	7
1. Contexte de l'étude : Corrosion atmosphérique des aciers.....	9
1.1. Milieu d'exposition	10
1.2. Morphologie des couches de produits de corrosion	14
2. Produits de corrosion du fer formés en milieu aqueux	15
2.1. Présentation et structure des composés fréquemment rencontrés	15
2.2. Formation en solution aqueuse.....	17
2.3. Principales propriétés des produits de corrosion du fer	19
3. Caractérisation du système en corrosion atmosphérique.....	22
3.1. Caractérisation des produits de corrosion	22
3.2. Quantification des produits de corrosion.....	30
4. Etude des mécanismes de la corrosion atmosphérique sous abri du fer	33
4.1. Etude des premiers stades.....	33
4.2. Etude des mécanismes de la corrosion atmosphérique sous abri à long terme	35
4.3. Paramètres influençant la corrosion atmosphérique du fer	44
5. Vers une modélisation des mécanismes de la corrosion atmosphérique sous abri à long terme.....	46
5.1. Simplification des paramètres	46
5.2. Présentation du modèle	48
5.3. Validation du modèle	52
6. Discussion – Problématique de l'étude.....	52
Chapitre 2 : Méthodologie, Techniques Expérimentales et Matériel de l'Etude..	55
1. Méthodologie analytique	58
2. Caractérisation élémentaire et structurale des couches de produits de corrosion.....	62
2.1. Observations en microscopie optique.....	62
2.2. Microscopies électroniques et analyses couplées.....	62
2.3. Techniques de spectroscopie vibrationnelle.....	64
2.4. Techniques utilisant les rayons X.....	73
3. Etude des mécanismes de corrosion	80
3.1. Localisation des sites de réaction cathodique.....	80
3.2. Etude des mécanismes de réduction	86
4. Corpus expérimental	90
4.1. Echantillons anciens	90
4.2. Echantillons de référence	91
Chapitre 3 : Caractérisation multi-échelle du système de corrosion	95
1. Environnement.....	97
1.1. Paramètres environnementaux : humidité relative, température	97
1.2. Polluants	99
1.3. Synthèse.....	100
2. Matrice métallique	100

2.1. Analyses métallographiques.....	100
2.2. Hétérogénéités de la matrice métallique	101
2.3. Synthèse.....	104
3. Produits de corrosion	104
3.1. Approche macroscopique	104
3.2. Morphologie globale de la zone corrodée	106
3.3. Caractérisation morphologique, élémentaire et structurale de la couche de produits de corrosion dense.....	113
3.4. Caractérisation de la surcouche.....	137
3.5. Synthèse : présentation d'un modèle de couche de corrosion.....	139
4. Proportion des phases dans le système de corrosion	140
4.1. Proportions des produits de corrosion du fer dans la couche dense : programme CorAtmos.....	140
4.2. Proportion des polluants	144
5. Synthèse.....	147
Chapitre 4 : Propriétés du système et compréhension des mécanismes	149
1. Localisation des sites de réduction de l'oxygène dans le système de corrosion.....	151
1.1. Témoins de fer poli corrodés en atmosphère marquée.....	152
1.2. Echantillons corrodés	157
1.3. Discussion sur la localisation des sites cathodiques.....	167
1.4. Evaluation de vitesses de corrosion.....	168
2. Comportement électrochimique des phases réactives en réduction.....	170
2.1. Réduction de couches de corrosion	170
2.2. Réduction de phases de synthèse en couplage XAS et DRX	173
2.3. Réoxydation de phases de synthèse réduites en couplage XAS et DRX	193
2.4. Bilan sur les expériences en cellule.....	199
Chapitre 5 : Discussion	201
1. Le système de corrosion : nature et réactivité des phases.....	203
2. Mécanismes de la corrosion atmosphérique sous abri.....	205
2.1. Mécanismes par l'intermédiaire d'une phase réductible connectée au métal	205
2.2. Mécanisme dans les autres cas	213
2.3. Influence des propriétés de la couche de produits de corrosion sur les mécanismes proposés	217
2.4. Comparaison avec les mécanismes de corrosion à très long terme dans les liants hydrauliques.....	223
3. Vers un diagnostic de la corrosion des couches anciennes.....	224
3.1. Milieu environnant	224
3.2. Importance relative des différentes phases présentes.....	224
4. Apport à la modélisation.....	227
4.1. Première étape	227
4.2. Deuxième étape	229
4.3. Séchage.....	229
4.4. Autre mécanismes	230
Conclusion	231
Bibliographie	237

Annexes	247
Annexe 1 : Microscopie électronique en transmission.....	249
Annexe 2 : Microspectrométrie Raman.....	252
Annexe 3 : Absorption des rayons X sous rayonnement synchrotron	255
Annexe 4 : Protocoles de synthèse des poudres de référence	260
Annexe 5 : Simulation d'une courbe expérimentale par des mélanges de poudres de référence.....	262
Annexe 6: Short English version.....	267

Table des Figures

Figure 1.1 : Courbe de la vitesse de corrosion du fer en fonction de l'humidité relative à la surface du métal [5].	10
Figure 1.2 : Diagramme psychrométrique de Carrier présentant l'évolution de l'humidité relative en fonction de la température et de l'humidité absolue de l'air [6].	11
Figure 1.3 : Variation de la vitesse instantanée de corrosion en fonction des conditions climatiques [9].	12
Figure 1.4 : Variation de la vitesse de corrosion a. Dans différentes atmosphères [5] et b. en fonction de la présence dans l'atmosphère de polluants tels que SO ₂ , NO ₂ , O ₃ [11].	13
Figure 1.5 : Schéma réactionnel régissant l'apparition et l'évolution des espèces en solution aqueuse au cours du processus d'oxydation du fer selon Pons [33], d'après Misawa et al. [30].	18
Figure 1.6 : Diagramme de Pourbaix E-pH pour les systèmes fer – eau – oxygène ($[Fe]_{totale}=10^{-5} \text{ mol.L}^{-1}$) [34].	19
Figure 1.7 : Evolution de $E_{\tau/2}$ en fonction de %Q _τ au cours de la réduction électrochimique ($I_c = -25 \mu A.mg^{-1}$) dans une solution NaCl 0,1 mol.L ⁻¹ / PIPES 0,05 mol.L ⁻¹ à pH = 7,6 et 25°C pour les composés suivants : (# α1) goethite bien cristallisée, (▲ α2) goethite mal cristallisée, (◇ γ) lépidocrocite, (□ δ) feroxyhyte, (▽ β) akaganéite, (○ F) ferrihydrite, (● m) maghémite, (■ H) hématite, (◆ Ec) ExRVc-Fe(III), (■ Es) ExRVs-Fe(III) et (▷ M) magnétite (les données ont été moyennées sur 3 réductions) d'après Antony [27].	20
Figure 1.8 : Solubilité de la phase de goethite en eau pure en fonction du pH et pour différents potentiels imposés d'après Neff [35, 38, 39].	21
Figure 1.9: Relation entre le rapport de protectivité, le temps d'exposition et le potentiel mesuré sur des aciers patinables. Le potentiel est mesuré après une immersion de 30 minutes dans une solution de Na ₂ SO ₄ 0,1 mol.L ⁻¹ . (α : α-FeOOH, γ* : γ-FeOOH+β-FeOOH+Fe ₃ O ₄ [61].	31
Figure 1.10 : Variation du coefficient de réactivité en réduction %Q _τ avec l'âge des échantillons étudiés : Aqueduc de Marly 220 ans, Clef de Voute 420 ans, Cathédrale de Rouen 600 ans et Palais des Papes d'Avignon 800 ans [27].	32
Figure 1.11 : Schéma de la chambre de corrosion utilisée pour l'étude des premiers stades de la corrosion atmosphérique par diffraction des rayons X sous rayonnement synchrotron [47].	34
Figure 1.12 : Cycle humidification séchage de Stratmann.	36
Figure 1.13 : Montage expérimental utilisé par Zhang et Lyon pour l'étude des processus électrochimique sous un film mince d'électrolyte. a. Vue générale et détails b. sur la méthode de mesure de l'épaisseur d'électrolyte et c. sur le montage des électrodes [88, 89].	37
Figure 1.14 : Profils isotopiques de l'oxygène ¹⁸ O présentant un enrichissement à l'interface Métal/Couche de produits denses après 18 (▲) et 35 (■) semaines d'exposition, d'après Chitty [104].	42
Figure 1.15 : Modélisation de l'épaisseur du film d'électrolyte développé sur un site humide et un site sec au niveau de la surface verticale d'un sur-conteneur de déchets nucléaires [110].	47
Figure 1.16 : Représentation des phénomènes intervenant lors de la phase de mouillage [62].	49
Figure 1.17 : Représentation des phénomènes intervenant lors de la phase humide [62].	50
Figure 1.18 : Représentation schématique de la modélisation de la réduction de l'oxygène. Les épaisseurs de l'électrolyte et de la couche de produits de corrosion sont respectivement d et L [62].	50
Figure 1.19 : Représentation des phénomènes intervenant lors du séchage [62].	51
Figure 2.1: Méthodologie d'analyse des échantillons anciens massifs mise en parallèle de l'étude de poudres de référence servant d'étalons.	60
Figure 2.2: Méthodologie d'analyse des échantillons anciens sous forme de poudre, mise en regard des études sur les poudres de référence.	61
Figure 2.3 : Schématisation de la préparation d'une lame mince à partir d'un échantillon ancien par la méthode « multicouches ».	63
Figure 2.4 : Principe de l'analyse des cartographies spectrales par le programme CorAtmos.	66
Figure 2.5 : a. Ajustement d'un spectre expérimental dans la goethite G3, b. Ajustement d'un spectre expérimental sans la goethite G12, c. Ajustement d'un spectre expérimental avec les deux goethites. d et e. Répartition des phases sur une même cartographie en prenant (e.) ou non (d.) en compte la goethite G3.	67
Figure 2.6: Ajustement des spectres purs avec l'exemple de la Goethite G3 : une ligne de base a été utilisée et 21 bandes ont été posées, dont deux gaussiennes, représentées en gris clair.	69
Figure 2.7 : Cartes de répartition des phases tracées dans Origin (à droite), comparées aux cartographies tracées dans Labspec (à gauche) et photo de la zone de la cartographie, sur l'échantillon Am XXX S 79. Conditions d'acquisition : 2x150 secondes, 96 μW, 14x54 points, pas 4.9x4.9 μm ² .	71

Figure 2.8 : Représentation des teneurs calculées dans CorAtmos en fonction de la teneur théorique de chaque mélange pour la goethite (en noir) et la lépidocrocite (en gris). Les droites en pointillés représentent les proportions attendues entre les phases, avec un coefficient directeur de 1.	72
Figure 2.9 : Schéma de la configuration de la ligne LUCIA, SDD = Silicon drift diode = Détecteur silicium refroidi par effet Pelletier.	73
Figure 2.10: Schéma de principe de la focalisation du microfaisceau sur l'anode tournante du LPS, schéma disponible sur le site : http://www.xenocs.com/range-2D-diffraction-optics.htm	75
Figure 2.11 : Principe de traitement des acquisitions dans le domaine EXAFS.	78
Figure 2.12 : Traitement d'un signal EXAFS : a. signal d'absorption μ moyenné sur 5 acquisitions ; b. Normalisation du signal d'absorption avec la droite de normalisation de l'avant-seuil, et le polynôme de degré 5 de soustraction du fond atomique de l'élément absorbant, c. signal EXAFS extrait et d. Transformée de Fourier calculée (traitements faits dans le programme EXAFS2001, sur un spectre de Am LXXV S37 au seuil K du fer obtenu sur la ligne LUCIA).	78
Figure 2.13: Protocole de préparation des échantillons pour le marquage à l'oxygène 18.	81
Figure 2.14: Vue schématique du montage de remise en corrosion en milieu marqué.	82
Figure 2.15: Photo du montage de remise en corrosion, vue de face.	83
Figure 2.16: Programmation du cyclage en humidité relative.	83
Figure 2.17: Schéma de l'analyse par NRA.	84
Figure 2.18 : Section efficace de la réaction $^{18}\text{O}(p, \alpha)^{15}\text{N}$ en fonction de l'énergie du proton incident.	84
Figure 2.19 : a. Ajustement du spectre théorique et du spectre expérimental de la réaction $^{18}\text{O}(p, \alpha)^{15}\text{N}$ et RBS sur l'échantillon standard de magnétite ; b. Contribution des différents éléments (oxygène, fer, carbone) au spectre simulé.	85
Figure 2.20 : Spectre RBS et NRA d'un échantillon témoin non traité à l'oxygène 18 (échantillon Am XXXIII E 23) : a. Ajustement du spectre théorique et du spectre expérimental de la réaction $^{18}\text{O}(p, \alpha)^{15}\text{N}$ et de la zone RBS et b. Contribution des différents éléments (oxygène, fer) au spectre simulé.	86
Figure 2.21 : Courbe de réduction obtenue en milieu NaCl, 0,1 mol.L ⁻¹ à pH = 7,5 sur une poudre de ferrihydrite 2 raies.	87
Figure 2.22 : Schéma de la cellule électrochimique.	89
Figure 2.23 : Montage de la cellule sur : a. l'anode tournante du Laboratoire Pierre Süe ; b. la ligne FAME, ESRF.	89
Figure 2.24 : a. Vue du Triforium de la cathédrale d'Amiens et b. Ancrage du chaînage au niveau de la nef. Crédit photos L. Bellot-Gurlet.	90
Figure 2.25 : Plan du chaînage de la cathédrale d'Amiens, avec la position des prélèvements massifs (cercles) et poudre (carrés).	91
Figure 2.26 : Spectres infrarouge des composés de la goethite G3, la goethite G12, la lépidocrocite et la ferrihydrite 2 raies.	93
Figure 2.27 : Spectres infrarouge des composés exogènes : sulfate de calcium, carbonate de calcium et gel de silice.	94
Figure 3.1: a. Plan de l'implantation du chaînage de la cathédrale d'Amiens, avec positionnement des détecteurs d'humidité relative et de température (source du dessin [142] [143]) ; b. Valeurs des relevés de température et d'humidité relative au niveau du détecteur A (Det A), comparés aux valeurs de température (gris) et humidité relative (noir) relevées à Glisy par Météo France (MF) pour un mois d'été.	98
Figure 3.2 : Valeurs des relevés de a. température et b. humidité relative pour les quatre détecteurs sur une durée de 4 mois (printemps et été 2007).	99
Figure 3.3: Attaque métallographique au Nital montrant les différences de carburation : a. Zone ferritique en clair, inclusions en noir et joints de grains (échantillon Am XXVIII patte) b. Zone ferrito-perlitique : ferrite aciculaire en clair, perlite fine en sombre caractéristiques d'un forgeage à haute température dans le domaine austénitique suivi d'un refroidissement à l'air (échantillon Am LXIX N).	101
Figure 3.4 : Attaque Oberhoffer montrant les variations de la teneur en phosphore, dites structures fantômes. Elles correspondent à des domaines de composition compris entre 0,1 et 0,6% de P (échantillon Am XIV W).	101
Figure 3.5 : a. et b. Micrographies optiques d'inclusions non métalliques de type fayalite-wüstite dans la matrice ferritique (échantillon Am XXIV S 77). c. Spectres Raman associés. Conditions d'acquisition : 300 secondes, 80 μW , $\Phi = 3 \mu\text{m}$	102
Figure 3.6 : Diagramme de diffraction des rayons X sur une poudre prélevée (Am IV E 110). Positions des pics et intensités relatives de la goethite (G, JCPDF n°081-0464), de la lépidocrocite (L, JCPDF n°044-1415), de l'akaganéite (A, JCPDF n°080-1770), de la calcite (C, JCPDF n°072-1650), du quartz (Q, JCPDF n°079-1910) et de silicate de calcium (S, JCPDF n° 036-0642).	105

Figure 3.7 : Diagramme de diffraction des rayons X sur une poudre prélevée (Am XXX S 79). Grossissement sur la zone $2\theta = 10-60^\circ$ et positions des pics et intensités relatives de la goethite (G, JCPDF n°081-0464), de la lépidocrocite (L, JCPDF n°044-1415), de l'akaganéite (A, JCPDF n°080-1770), de la maghémite (Mh ou M ?, JCPDF n° 39-1346) et de la calcite (C, JCPDF n°072-1650).....	105
Figure 3.8 : a. Micrographie optique et b. Image en électrons rétrodiffusés présentant la morphologie de la zone corrodée, avec la couche dense et la surcouche présente sur certains échantillons (a. Am LX patte et b. Am XXVIII N 59).....	106
Figure 3.9: Echantillons de la cathédrale d'Amiens : valeurs des épaisseurs moyennes des couches de produits de corrosion sur chaque échantillon (carrés noirs). Les barres d'erreur grises représentent l'écart-type des mesures sur chaque échantillon, et les intervalles noirs les valeurs extrêmes. La ligne en pointillés correspond à la moyenne des épaisseurs moyennes de tous les échantillons.....	107
Figure 3.10 : Micrographie et schématisation d'une couche de produits de corrosion mise en résine avant découpe, afin d'observer la part de fissuration due à la découpe (échantillon Am XXVIII cla).....	108
Figure 3.11 : Schéma des coupes transverses en tomographie des rayons X.....	109
Figure 3.12 : Coupes transverses de la couche dense obtenues en microtomographie des rayons X présentant la répartition des fissures microscopiques (en gris) sur une section (en noir) (échantillon Am XLVII bv).....	110
Figure 3.13 : Micrographies optiques d'inclusions dans la couche de produits de corrosion ; a et b. Inclusions non métalliques biphasées de type fayalite-wüstite (échantillon Am XXIV S 77); c. Inclusion altérée (échantillon Am LXVI S 37).....	111
Figure 3.14 : a. Micrographie optique d'une couche d'oxydation à haute température (échantillon Am XXIV S 77) ; b. Spectre Raman acquis sur la couche d'oxydation à chaud (échantillon Am XXIV S 77) et comparaison à un spectre de référence de magnétite. Conditions d'acquisition : 300 secondes, 80 μW , $\varnothing = 3\mu m$	112
Figure 3.15 : a. Micrographie optique montrant une zone de métal non corrodé dans la couche de produits de corrosion et b. Micrographie optique après une attaque Nital sur le substrat métallique du même échantillon (échantillon Am LXIII S 58).....	113
Figure 3.16 : Micrographies optiques présentant les variations de teinte au sein des produits de corrosion, caractéristiques de la présence de plusieurs phases ; a. et c. Marbrures au sein de la couche de produits de corrosion (Am IV E 110 et Am LXXVI W 23) ; b. Schématisation des marbrures de l'échantillon Am LXXVI W 23 et d. Marbrures connectées au métal (Am XXVIII cla).....	114
Figure 3.17 : a. Profil du fer et de l'oxygène et b. Profil du calcium, du soufre, du chlore et du silicium mesurés en MEB-EDS sur l'échantillon Am XXX N 100 en fonction de la distance par rapport à l'interface métal/produits de corrosion.....	116
Figure 3.18 : Diagramme de microdiffraction des rayons X enregistré près de l'interface Métal/produits de corrosion sur l'échantillon Am XXX S79. Identification de la Goethite (triangles noirs, JCPDF n°081-0464), de la lépidocrocite (croix gris foncé, JCPDF n° 074-1877) et du métal fer (carré gris clair, JCPDF n°006-0696).....	117
Figure 3.19 : a. Spectres de goethite obtenus en microspectrométrie Raman sur un échantillon préparé en coupe transversale (Am VI W 71). Conditions d'acquisition : 150 secondes, 94 μW , $\varnothing = 3\mu m$. b. c. et d. Micrographies optiques associées indiquant la localisation des analyses ponctuelles dans la couche dense.....	119
Figure 3.20 : Histogramme présentant la distribution des tailles de cristallites de goethite déterminées à partir des mesures en mode haute résolution.....	120
Figure 3.21 : Images haute résolution (a et c) et filtrée (b) en microscopie électronique en transmission présentant les tailles de cristallites de goethite (échantillon Am XLVII bv).....	121
Figure 3.22 : Spectres micro-Raman de la lépidocrocite dans un échantillon ancien (échantillon Am XXII S 21). Conditions d'acquisition : 300 secondes, 80 μW , $\varnothing = 3\mu m$	122
Figure 3.23 : Diagramme de microdiffraction des rayons X enregistré dans la zone externe des produits de corrosion sur l'échantillon Am XXX S79. Identification de l'akaganéite (carré gris clair, JCPDF n°080-1770), de la goethite (triangles noirs, JCPDF n°081-0464) et de la lépidocrocite (croix gris foncé, JCPDF n°074-1877).....	123
Figure 3.24 : Spectres micro-Raman de l'akaganéite dans un échantillon ancien (Am IV E 110). Conditions d'acquisition : 300 secondes, 80 μW , $\varnothing = 3\mu m$	123
Figure 3.25 : Diagramme de diffraction sur une zone claire d'un échantillon ancien (Am XXX S 79, en noir, traits noirs pour la phase de goethite (JCPDF n°081-0464), traits gris pour la phase de lépidocrocite (PDF n° 74-1877)) comparé aux diagrammes de diffraction de poudres de référence ferrihydrite 2 raies, ferrihydrite 6 raies et feroxyhyte. Conditions d'acquisition : 2h30 de pose pour les références, 1h30 de pose sur l'échantillon ancien.....	124
Figure 3.26 : Spectres micro-Raman sur les marbrures claires (échantillon Am XLVI E 46) et comparaison à des spectres acquis sur des poudres de référence (ferrihydrite 2 raies, ferrihydrite 6 raies, feroxyhyte, maghémite et magnétite). Conditions d'acquisition sur les références : 900 secondes, 80 μW , $\varnothing = 6\mu m$, sur les échantillons anciens : 2x900 secondes, 70 μW , $\varnothing = 6\mu m$	126

Figure 3.27 : a. Spectres μ -EXAFS et b. Transformées de Fourier filtrées des poudres de référence ferrihydrite 2 raies, ferrihydrite 6 raies, feroxyhyte et maghémite.....	127
Figure 3.28 : Transformées de Fourier et spectres micro-Raman sur les échantillons anciens a. Am LXXV S 37 ; b. Am XXX S 100 et c. Am LXXVI W 23. Conditions d'acquisition Raman : 300 secondes, 80 μ W, $\varnothing = 3 \mu$ m. Les pics à 400 cm^{-1} (spectres Raman a et c) et à 250 cm^{-1} (spectre Raman c.) sont liés à la présence respectivement de goethite et de lépidocrocite dans la zone d'analyse.	128
Figure 3.29 : Cartographies qualitatives de répartition des phases goethite, lépidocrocite, akaganéite, maghémite et/ou ferrihydrite/feroxyhyte réalisées en microspectrométrie Raman et micrographie optique associée (échantillon Am IV E 110, C9). Conditions d'acquisition : 300 secondes, 80 μ W, 18x14points, $\varnothing = 3 \mu$ m, pas 3.2x3.2 μm^2	129
Figure 3.30 : Spectre micro-Raman de la calcite identifiée dans une fissure et micrographie optique associée (échantillon Am IV E 110). Conditions d'acquisition : 300 secondes, 80 μ W, $\varnothing = 3 \mu$ m.	130
Figure 3.31 : Spectre micro-Raman du sulfate de calcium (gypse) identifié dans une fissure et micrographie optique associée (échantillon Am IV E 110). Conditions d'acquisition : 300 secondes, 80 μ W, pas 3 μ m.	130
Figure 3.32 : Micrographie optique et cartographies de microfluorescence X associées montrant la répartition des éléments mineurs au sein des produits de corrosion (échantillon Am XXX S 79).	131
Figure 3.33 : Diagrammes de corrélation entre le Potassium et a. le Phosphore, b. le Calcium, c. le Soufre et d. le Chlore. Les pointillés gris indiquent les points non corrélés.	132
Figure 3.34 : Domaine XANES enregistré au seuil du soufre sur trois points d'une large plage claire de type ferrihydrite/feroxyhyte et microscopie optique pour la localisation des pointés (échantillon Am XXX S 79). ...	133
Figure 3.35 : a. Domaine XANES enregistré au seuil du phosphore sur trois points d'une large plage claire de type ferrihydrite/feroxyhyte (échantillon Am XXX S 79, même localisation que les pointés au seuil du soufre).	133
Figure 3.36 : Comparaison de la zone du préseuil et du seuil du P entre un spectre enregistré sur l'échantillon Am XXX S 79 et un spectre de référence d'un phosphate de fer, la strengite. Acquisitions sur la ligne LUCIA.	134
Figure 3.37 : Comparaison de la zone du préseuil et du seuil entre un spectre enregistré sur l'échantillon Am XXX S100 et deux spectres de référence de phosphate adsorbé sur de la ferrihydrite (HFO_Pa) et de phosphate co-précipité dans la structure de la ferrihydrite (HFO_P). Synthèse des poudres par A. Hofmann (PBDS) et analyses effectuées par Delphine Vantelon (Synchrotron Soleil) sur la ligne LUCIA.	135
Figure 3.38 : Comparaison de la zone du préseuil et du seuil du P entre un spectre enregistré sur l'échantillon Am XXX S100 et un spectre de référence d'apatite. Acquisitions sur la ligne LUCIA.	136
Figure 3.39 : Spectre XANES d'un tri-polyphosphate (adénosine tri-polyphosphate, $\text{C}_{10}\text{H}_{14}\text{N}_5\text{Na}_2\text{O}_{13}\text{P}_3$, poudre Sigma-Aldrich) [150].	137
Figure 3.40 : Image en électrons rétrodiffusés et cartographies X de la répartition du fer, de l'oxygène et des éléments mineurs Ca, S, Cl et Si réalisées sur les raies Ka et délimitations (traits blancs) de la surcouche (échantillon Am XXX S 100).	138
Figure 3.41 : Spectre micro-Raman sur un grain de quartz situé dans la surcouche (échantillon Am XXX S 79). Conditions d'acquisition : 300 secondes, 80 μ W, pas 3 μ m.	138
Figure 3.42 : Modélisation schématique de la morphologie de la couche de produits de corrosion développée sur le chaînage de la cathédrale d'Amiens. a. Dans le cas de marbrures de ferrihydrite/feroxyhyte et/ou maghémite non connectées au métal. b. Dans le cas de marbrures connectées au métal.	139
Figure 3.43 : Diagrammes en secteur présentant la proportion de chaque phase pour les différentes cartographies enregistrées sur l'échantillon Am XXXIV patte.	140
Figure 3.44 : Diagrammes en secteur présentant la proportion de chaque phase pour les différentes cartographies enregistrées sur l'échantillon Am VI W 71.	141
Figure 3.45 : Diagrammes en secteur présentant la répartition moyenne des différentes phases pour divers échantillons autour du chaînage de la cathédrale d'Amiens.	142
Figure 3.46 : a. Teneurs en fer et oxygène et b. Teneurs des différents éléments mineurs mesurés par analyses MEB-EDS sur des poudres prélevées sur le chaînage d'Amiens.	144
Figure 3.47 : Spectre infrarouge obtenu en transmission sur un échantillon ancien sous forme de poudre (Am III W), et sur le mélange synthétique 5 permettant de quantifier la teneur en polluants.	147
Figure 4.1 : Micrographies optique sur des échantillons témoins de fer poli au grain 800 et exposés respectivement un (a.) et trois (b.) mois en atmosphère marquée (échantillons Am cla 4-1 et Am cla 4-6).	152
Figure 4.2 : Spectre NRA global enregistré sur la zone corrodée, et simulation du signal (échantillon témoin de fer poli corrodé en atmosphère marquée pendant 3 mois).....	154
Figure 4.3 : Cartographies extraites du spectre NRA acquis sur l'échantillon témoin de fer poli. a. zone RBS du spectre et b. zone NRA du spectre. Chaque pixel correspond à un spectre.	154
Figure 4.4 : Cartographies SIMS sur a. l'oxygène 16 et b. l'oxygène 18 (échantillon Am cla 4-2, témoin poli et exposé deux mois à une atmosphère marquée).	155

Figure 4.5 : Cartographie lissée du rapport oxygène 16 sur oxygène 18 (échantillon Am cla 4-2, témoin poli et exposé deux mois dans une atmosphère marquée). Les pointillés noirs indiquent les zones d'enrichissement maximal en ^{18}O	155
Figure 4.6 : Schématisation de la précipitation des ions ferreux formés avec les ions hydroxydes de l'électrolyte.	157
Figure 4.7 : a. Spectres NRA normalisés sur la zone RBS et b. Diagramme représentant le nombre de coups total de la partie NRA pour les différents temps d'exposition.	158
Figure 4.8 : a. Micrographie optique de la zone étudiée, b. spectre Raman sur la marbrure très claire, de type maghémite et c. sur la marbrure intermédiaire, de type ferrihydrite/feroxyhyte. Conditions d'acquisition : 300 secondes, $80\ \mu\text{W}$, $\varnothing = 6\ \mu\text{m}$	159
Figure 4.9 : a. Spectre NRA obtenu sur l'ensemble de la zone, avec les délimitations des régions d'intérêt pour le tracé des cartographies b. de l'oxygène 16 dans le domaine RBS et c. de l'oxygène 18 sur le domaine NRA (dimensions : $170*80\ \mu\text{m}^2$).	160
Figure 4.10 : a. Pourcentages isotopiques d' ^{18}O sur les différentes zones définies (G : goethite, Mh : Maghémite et Fh : ferrihydrite/feroxyhyte) et b. Valeurs reportées avec les barres d'erreur en fonction de la distance à l'interface métal/oxyde selon l'axe x dans la zone étudiée. La ligne en pointillés gris représente la valeur mesurée sur un blanc non exposé.....	161
Figure 4.11 : a. Micrographie optique de la zone étudiée, marbrure de ferrihydrite/feroxyhyte connectée au métal (connexion hors du champ de la micrographie) b. Délimitation des régions d'intérêt sur une cartographie de l'oxygène 16 (dimensions : $34*110\ \mu\text{m}^2$) et c. Profil de répartition de l'oxygène 18 sur l'échantillon Am cla 3-6 n°2 exposé 1 mois en atmosphère marquée. La ligne en pointillés gris représente la valeur mesurée sur un blanc non exposé.....	162
Figure 4.12 : a. Cartographies SIMS sur l'oxygène 16 ; b. Cartographie SIMS sur l'oxygène 18 ; c. Micrographie optique correspondante et d. Cartographie lissée du rapport oxygène 16 sur oxygène 18 (échantillon Am cla 3-4, exposé trois mois à une atmosphère marquée).....	163
Figure 4.13 : a. Micrographie optique de la zone étudiée ; b. Délimitation des régions d'intérêt sur une cartographie de l'oxygène 16 (dimensions $35*100\ \mu\text{m}^2$) et c. Profil de répartition de l'oxygène 18 sur l'échantillon Am cla 3-8 n°1 présentant une marbrure non connectée sur la zone analysée (exposition d'un mois à l'atmosphère marquée). La ligne en pointillés gris représente la valeur mesurée sur un blanc non exposé...	164
Figure 4.14 : a. Micrographie optique de la zone étudiée ; b. Délimitation des régions d'intérêt sur une cartographie de l'oxygène 16 (dimensions $14*115\ \mu\text{m}^2$) et c. Profil de répartition de l'oxygène 18 sur l'échantillon Am cla 3-4 n°4 présentant une marbrure non connectée sur la zone analysée (exposition de trois mois à l'atmosphère marquée). La ligne en pointillés gris représente la valeur mesurée sur un blanc non exposé.	165
Figure 4.15 : a. Micrographie optique de la zone étudiée ; b. Délimitation des régions d'intérêt sur une cartographie de l'oxygène 16 (dimensions $35*110\ \mu\text{m}^2$) et c. Profil de répartition de l'oxygène 18 sur l'échantillon Am cla 3-8 n°1 ne présentant pas de marbrure sur la zone analysée (exposition d'un mois à l'atmosphère marquée). La ligne en pointillés noirs représente la valeur mesurée sur un blanc non exposé....	166
Figure 4.16 : a. Micrographie optique de la zone étudiée ; b. Délimitation des régions d'intérêt sur une cartographie de l'oxygène 16 (dimensions $30*140\ \mu\text{m}^2$) et c. Profil de répartition de l'oxygène 18 sur l'échantillon Am cla 3-2 n°4 ne présentant pas de marbrure sur la zone analysée (exposition de six mois à l'atmosphère marquée). La ligne en pointillés gris représente la valeur mesurée sur un blanc non exposé.....	167
Figure 4.17 : Schématisation du système de corrosion lors d'une analyse NRA en coupe transverse.	169
Figure 4.18 : Graphique représentant les vitesses de corrosion lors de la remise en corrosion en milieu marqué, moyennées pour chaque durée d'exposition.	169
Figure 4.19 : Courbes de réduction électrochimique normalisées de différents échantillons anciens (Marly, Rouen, Avignon [27] et Amiens (ce travail, échantillon Am III ouest). Réduction effectuée en milieu $\text{NaCl}\ 0,1\ \text{mol.L}^{-1}$ à $\text{pH} = 7,5$ en mode courant imposé ($i = -25\ \mu\text{A.mg}^{-1}$).	171
Figure 4.20 : Valeurs du coefficient de réactivité en réduction en fonction de l'âge des échantillons.	171
Figure 4.21 : Influence de la prise en compte de la teneur en polluants sur le coefficient de réactivité en réduction $\%Q_r$. Les triangles gris \blacktriangle représentent les valeurs de $\%Q_r$ (théorique) et les carrés noirs \blacksquare les valeurs de $\%Q_r$ (expérimental).	172
Figure 4.22 : Plan de la cathédrale d'Amiens avec les valeurs des coefficients de réactivité en réduction $\%Q_r$ pour chaque échantillon prélevé (en noir : haute teneur en phosphore, en gris : basse teneur en phosphore, l'italique indique l'échantillon prélevé sur une surface verticale).	173
Figure 4.23 : Spectre d'absorption enregistré au seuil du fer sur un échantillon de lépidocrocite avant et après réduction (produit final), comparaison avec les spectres de la magnétite et du sulfate de fer II (expérience RL3).	176

Figure 4.24 : a. Spectres EXAFS au seuil du fer et b. Transformées de Fourier initiaux et finaux d'un échantillon de lépidocrocite réduite à pH = 9 (expérience RL3).....	176
Figure 4.25 : a. Spectre EXAFS au seuil du fer et b. Transformée de Fourier après réduction d'un échantillon de lépidocrocite réduite et comparaison à une référence de magnétite (expérience RL3).	176
Figure 4.26 : Diagrammes de diffraction obtenus avant et après la réduction d'une poudre de lépidocrocite réduite par imposition de potentiel en solution NaCl (0,1 mol.L ⁻¹) à pH=9 et comparaison à la fiche JCPDF de la lépidocrocite (PDF n°74-1877 en noir) ($\lambda = 0,070932$ nm) (expérience R'L3).	179
Figure 4.27 : Spectre d'absorption enregistré au seuil du fer sur un échantillon de ferrihydrite 2 raies avant et après réduction et comparaison à des spectres de magnétite et de sulfate de fer II (expérience RF1).....	180
Figure 4.28 : a. Spectres EXAFS au seuil du fer et b. Transformées de Fourier d'un échantillon de ferrihydrite 2 raies avant et après réduction (expérience RF1).	180
Figure 4.29 : a. Spectres EXAFS au seuil du fer et b. Transformées de Fourier d'un échantillon de ferrihydrite réduite et comparaison à une référence de magnétite (expérience RF1).	180
Figure 4.30 : Diffractogrammes enregistrés au cours du temps lors de la réduction de la ferrihydrite 2 raies, à pH=9, comparaison avec la fiche JCPDF de la magnétite (traits noirs, PDF n°19-0629) (noir ; avant réduction, gris clair : dernier diagramme) ($\lambda = 0,070932$ nm) durée de la manip 88 minutes (expérience R'F1).....	181
Figure 4.31 : Spectres d'absorption enregistrés au seuil du fer sur un échantillon de lépidocrocite avant et après réduction, à pH=7,5. Comparaison avec les spectres de la magnétite et du sulfate de fer II (expérience RL4). 183	183
Figure 4.32 : a. Spectres EXAFS au seuil du fer et b. Transformées de Fourier d'un échantillon de lépidocrocite avant et après réduction à pH=7,5 (expérience RL4).	183
Figure 4.33 : a. Spectres EXAFS et b. Transformées de Fourier d'un échantillon de lépidocrocite réduite à pH=7,5 et d'une référence de magnétite (expérience RL4).	183
Figure 4.34 : Diagramme de diffraction enregistré après la réduction de la lépidocrocite à pH=7,5. Comparaison avec la fiche JCPDF de la magnétite (traits gris, PDF n°19-0629) ($\lambda = 0,070932$ nm) (expérience R'L4).	184
Figure 4.35 : Spectres d'absorption enregistrés au seuil du fer sur un échantillon de ferrihydrite 2 raies avant et après réduction à pH=7,5. Comparaison avec les spectres de la magnétite et du sulfate de fer II (expérience RF2).	185
Figure 4.36 : a. Spectres EXAFS au seuil du fer et b. Transformées de Fourier d'un échantillon de ferrihydrite 2 raies avant et après réduction à pH=7,5 (expérience RF2).	185
Figure 4.37 : a. Spectres EXAFS au seuil du fer et b. Transformées de Fourier d'un échantillon de ferrihydrite réduite à pH=7,5 et d'une référence de magnétite (expérience RF2).	185
Figure 4.38 : Diffractogramme enregistré sur un échantillon de ferrihydrite après réduction à pH=7,5 et comparaison avec les fiches JCPDF de l'hydroxyde de fer II Fe(OH) ₂ (en gris, PDF n°13-0089) et de la magnétite (en noir, PDF n°19-0629). Les zones grisées correspondent au graphite et à la laque d'argent (PDF n°01-1167) ($\lambda = 0,070932$ nm) (expérience R'F2).....	186
Figure 4.39 : Diffractogramme enregistré sur un échantillon de lépidocrocite après réduction par courant imposé (-100 μ A.mg ⁻¹) à pH=9 et comparaison aux fiches JCPDF de l'hydroxyde de fer II Fe(OH) ₂ (en noir, PDF n°13-0089) et de la magnétite (en gris, PDF n°19-0629). Les zones grisées correspondent au graphite ($\lambda = 0,070932$ nm) (expérience R'L5).	187
Figure 4.40 : Spectres d'absorption enregistrés au seuil du fer au cours de la réduction d'un échantillon de ferrihydrite (RF4) en courant imposé (-100 μ A.mg ⁻¹) en solution NaCl (0,1 mol.L ⁻¹) à pH=7,5 (expérience RF4).	188
Figure 4.41 : a. Spectres EXAFS et b. Transformées de Fourier d'un échantillon de ferrihydrite avant et après réduction en courant imposé à pH=7,5 (expérience RF4).	188
Figure 4.42 : a. Spectres EXAFS b. Transformées de Fourier et c. Spectres d'absorption enregistrés au seuil du fer après réduction de lépidocrocite (RL4_final) et de ferrihydrite 2 raies (RF2_final) en solution NaCl (0,1 mol.L ⁻¹) à pH=7,5 et comparaison à des spectres de magnétite et de sulfate de fer II.	190
Figure 4.43 : a. Spectres EXAFS, b. Transformées de Fourier et c. Spectres d'absorption enregistrés au seuil du fer sur les composés finaux des expériences RL3 (réduction de lépidocrocite en potentiel imposé à pH=9), RF1 (réduction de ferrihydrite 2 raies en potentiel imposé à pH=9) et RF4 (réduction de ferrihydrite 2 raies en courant imposé à pH=7,5). Comparaison avec les spectres d'absorption de la magnétite et du sulfate de fer II.	191
Figure 4.44 : Diagramme de Pourbaix pour le système fer – eau en milieu NaCl 0.1 M ([Fe _{totale}] = 10 ⁻³ mol.L ⁻¹). a. Phase de goethite masquée pour faire apparaître la lépidocrocite et b. Phases de goethite et de lépidocrocite masquée pour faire apparaître la phase de ferrihydrite.	192
Figure 4.45 : Spectres d'absorption enregistrés au seuil du fer sur l'échantillon réduit de l'expérience RL4 (magnétite) avant et après sa réoxydation à pH = 7,5. Comparaison aux spectres d'absorption de la magnétite et de la maghémite.	193

Figure 4.46 : Spectres d'absorption enregistrés au seuil du fer sur l'échantillon réduit de l'expérience RF4 (hydroxyde ferreux) avant et après sa réoxydation à pH = 7,5. Comparaison aux spectres d'absorption de la magnétite et de la maghémite.....	194
Figure 4.47 : a. Spectres EXAFS et b. Transformées de Fourier des phases obtenues après la réoxydation de la magnétite et de Fe(OH) ₂ en milieu NaCl (0,1 mol.L ⁻¹) à pH=7,5 et comparaison avec des références de magnétite et de maghémite.....	194
Figure 4.48 : Diffractogramme de l'échantillon R'L3 (Fe(OH) ₂ + ε Fe ₃ O ₄) ré-oxydé à pH = 9. Comparaison avec les fiches JCPDF de la maghémite (en noir, PDF n°39-1346) et de la magnétite (en gris, PDF n°19-0629). Les zones grisées correspondent au graphite (λ = 0,070932 nm).....	195
Figure 4.49 : Diffractogrammes de la pastille RL4 (réduction en potentiel imposée à pH = 7,5 puis mise à l'air pendant trois mois). a. Présence de lépidocrocite (en noir, PDF n°74-1877) et b. Présence de maghémite (en noir, PDF n°39-1346) et/ou la magnétite (en gris, PDF n°19-0629) (λ = 0,070932 nm).....	196
Figure 4.50 : Diffractogrammes de la pastille RL3 (réduction en potentiel imposée à pH = 9 puis mise à l'air pendant trois mois). a. Présence de lépidocrocite (en noir, PDF n°74-1877) et b. Présence de maghémite (en noir, PDF n°39-1346) et/ou la magnétite (en gris, PDF n°19-0629) (λ = 0,070932 nm).....	197
Figure 4.51 : Diffractogramme de la pastille RF2 (réduction en potentiel imposé à pH = 7,5 puis mise à l'air pendant trois mois). Comparaison avec la fiche JCPDF de la maghémite (en noir, PDF n°39-1346) et de la magnétite (en gris, PDF n°19-0629) (λ = 0,070932 nm).....	197
Figure 4.52 : Spectres micro-Raman obtenus sur les échantillons issus des expériences RF1, RF2 et RL3. Conditions d'acquisition : Conditions d'acquisition : 300 secondes, 80 μW, Ø = 6 μm. Les pics à 1046 cm ⁻¹ et 1581 cm ⁻¹ correspondent respectivement au tampon pH utilisé et à du graphite.	198
Figure 5.1 : Schéma du mécanisme réactionnel pendant l'étape de mouillage, dans le cas d'une marbrure de phase réactive connectée au métal.....	206
Figure 5.2 : Schématisation des mécanismes réactionnels possibles pendant l'étape humide, dans le cas d'une marbrure de phase réactive connectée au métal. a. oxydation du fer et réduction de l'oxygène découplées ; b. oxydation de la phase réduite dans l'étape de mouillage et réduction de l'oxygène.	210
Figure 5.3 : Schématisation des mécanismes possible pendant l'étape de séchage, dans le cas d'une marbrure de phase réactive connectée au métal.....	212
Figure 5.4 : Schématisation des mécanismes possibles pendant l'étape de mouillage, dans le cas où aucune marbrure de phase réactive n'est connectée au métal.	215
Figure 5.5 : Schématisation des mécanismes réactionnels possibles pendant l'étape humide, dans le cas où aucune marbrure de phase réactive n'est connectée au métal.....	216
Figure 5.6 : Schématisation des mécanismes possibles pendant l'étape de séchage, dans le cas où aucune marbrure de phase réactive n'est connectée au métal.	216
Figure 5.7 : Schématisation d'un mécanisme concurrent pouvant intervenir en cas de marbrure de phase réactive connectée au métal.	218
Figure 5.8 : Courbes de diffusion de l'oxygène dans des couches de produits de corrosion saturées en électrolyte.....	221
Figure 5.9 : Abaque de la stabilité des systèmes développés en conditions atmosphériques, Les points représentent un échantillon composé uniquement de ferrihydrite/feroxyhyte (▲), un échantillon pur de goethite bien cristallisée (▲), et le site d'Amiens (■, s = 4,12, et %Q _T moyen = 40 %, Figure 4.22, page 173).....	227

Table des Tableaux

<i>Tableau 1.1 : Structure des composés oxydés du fer (système cristallin, paramètre de maille) [29, 15].</i>	16
<i>Tableau 1.2 : Principales propriétés des composés oxydés du fer (masse volumique, résistivité, produit de solubilité K_s) lorsqu'elles sont connues.</i>	22
<i>Tableau 1.3 : Composition des couches interne et externe observées sur des échantillons corrodés à l'air ou en atmosphère de synthèse à court ou moyen terme.</i>	26
<i>Tableau 1.4 : Produits de corrosion présents lors d'exposition à court, moyen et long terme à la corrosion atmosphérique.</i>	29
<i>Tableau 1.5 : Quantification des produits de corrosion développés dans différents milieu d'exposition.</i>	30
<i>Tableau 1.6 : Evolution du rapport α/γ.</i>	33
<i>Tableau 1.7 : Valeurs types des paramètres utilisés pour la description de la couche de produits de corrosion dans la modélisation des mécanismes de la corrosion atmosphérique sous abri à long terme [62].</i>	48
<i>Tableau 2.1 : Quantification obtenue avec le programme CorATmos pour des mélanges de poudre goethite – lépidocrocite (moyenne $\langle m \rangle$ et écart-type σ).</i>	72
<i>Tableau 2.2 : Conditions d'acquisition des données de microfluorescence des rayons X.</i>	74
<i>Tableau 2.3 : Conditions d'acquisition sur le diffractomètre de poudre X'Pert PRO MPD.</i>	74
<i>Tableau 2.4 : Paramètres du montage de μ-DRX.</i>	75
<i>Tableau 2.5 : Paramètres d'acquisition des spectres acquis sur la ligne LUCIA.</i>	79
<i>Tableau 2.6 : Paramètres d'acquisition des spectres collectés au seuil K du fer sur la ligne FAME.</i>	80
<i>Tableau 2.7 : Poudres de référence des composés du fer, synthétisées ou commerciales.</i>	92
<i>Tableau 2.8 : Poudres de référence des composés exogènes, synthétisées ou commerciales.</i>	94
<i>Tableau 3.1 : Analyses EDS-MEB des inclusions présentes dans le substrat métallique des échantillons prélevés sur le chaînage de la cathédrale d'Amiens. Les lignes concernant les échantillons avec une faible teneur en phosphore sont grisées[146].</i>	103
<i>Tableau 3.2 : Pourcentages massiques relatifs moyennés et rapports Fe/O mesurés en MEB-EDS sur quelques échantillons d'Amiens et rapports des pourcentages massiques pour les produits de corrosion du fer de stœchiométries $FeOOH$, Fe_2O_3 et Fe_3O_4.</i>	115
<i>Tableau 3.3 : Pics de diffraction (2θ et d) associés à la phase claire et à la ferrihydrite 6 raies.</i>	125
<i>Tableau 3.4 : Tableau bilan des quantifications avec la moyenne ($\langle m \rangle$), la moyenne pondérée par la surface ($\langle m \rangle/s$), l'écart type (σ) et les valeurs extrêmes minimum (min) et maximum (max), pour chaque échantillon. La colonne « global » indique ces valeurs moyennées sur l'ensemble des échantillons analysés.</i>	143
<i>Tableau 3.5 : Fréquences infrarouge des pics observés sur le spectre infrarouge mesuré sur l'échantillon Am III ouest, mode de vibration et composés attribués.</i>	145
<i>Tableau 3.6 : Composition des différents mélanges réalisés pour modéliser le spectre infrarouge obtenu sur l'échantillon Am III W.</i>	146
<i>Tableau 3.7 : Teneurs élémentaires pour le mélange 5 calculées à partir du mélange de poudres de références, comparées aux teneurs élémentaires mesurées en MEB-EDS sur l'échantillon Am III W.</i>	147
<i>Tableau 4.1 : Valeurs d'enrichissement isotopique mesurées en conditions de corrosion atmosphérique sous abri (ce travail) et en milieu saturé en eau [104].</i>	168
<i>Tableau 4.2 : Distances interélectroniques relevées sur le diffractogramme réalisé sous flux d'azote après réduction d'une poudre de lépidocrocite par imposition de potentiel en solution NaCl ($0,1 \text{ mol.L}^{-1}$) à pH=9 ($\lambda = 0,70932 \text{ nm}$) et comparaison aux données de la lépidocrocite (PDF n°74-1877), de la magnétite (PDF n° 19-0629) et de $Fe(OH)_2$ (PDF n°13-0089).</i>	178
<i>Tableau 4.3 : Récapitulatif des résultats en potentiel imposé.</i>	189
<i>Tableau 4.4 : Récapitulatif des résultats obtenus en courant imposé.</i>	189
<i>Tableau 4.5 : Récapitulatif des références des essais in situ suivis par absorption des rayons X (en noir) et par diffraction des rayons X (en gris).</i>	189
<i>Tableau 4.6 : Récapitulatif simplifié des résultats obtenus en potentiel imposé.</i>	192
<i>Tableau 5.1 : Coefficients de diffusion pour des ions présents sous forme de traces dans des solutions aqueuses infiniment diluées à 25°C ([158] d'après [159]).</i>	223

Introduction

Introduction

Depuis l'antiquité et en particulier à l'époque médiévale, les métaux, notamment le fer et l'acier, ont été massivement employés dans la construction monumentale, aussi bien militaire (Donjon du château de Vincennes, XIV^e siècle), que civile et religieuse (palais des Papes d'Avignon, XIV^e siècle). Les cathédrales gothiques comme celle de Beauvais sont, par exemple, de véritables dentelles de pierre et de fer [1]. De plus, la révolution industrielle et la mise au point de nouveaux procédés d'affinage [2], ont permis dès la fin du XIX^e siècle en Europe mais surtout au Etats-Unis, le développement d'une architecture où le métal remplace la pierre, la brique et le bois, comme élément de structure mais aussi de décoration.

Ce renouveau de l'emploi massif du fer, de l'acier et de la fonte dans l'architecture nécessite souvent la mise en place d'une protection des structures contre la corrosion atmosphérique, protection qui peut être obtenue par l'application de peintures sur les surfaces métalliques, dont un exemple très connu est la tour Eiffel. Il faudra attendre l'avènement des aciers patinables contenant du cuivre, du phosphore et du nickel, brevetés en 1933 par l'US Steel sous le nom de marque Cor-tenMC, pour que les études sur la corrosion atmosphérique du fer et des aciers prennent leur essor, notamment à partir des années 1970. En effet, les aciers patinables sont susceptibles de former, au cours des deux premières années de leur exposition à l'atmosphère, une patine protectrice et adhérente qui ralentit la corrosion et ne nécessite plus de peinture. La formation de cette patine protectrice est tributaire des cycles humidification-séchage que subit l'acier et ne peut apparaître dans une atmosphère trop sèche ou en milieu aqueux. Les aciers patinables sont parfois employés dans l'architecture, l'exemple le plus fameux étant la construction en 1964 du siège de la société John Deere aux États-Unis avec

une charpente intérieure et extérieure entièrement en acier Corten¹, mais en général son utilisation principale reste la construction des ouvrages d'art et en particulier les ponts.

Ainsi, la corrosion atmosphérique de ces aciers a été bien étudiée pour des durées allant jusqu'à quelques dizaines d'années et les conditions de formation de la patine sont bien établies. En revanche, l'étude de la corrosion atmosphérique des aciers doux est moins bien comprise et reste là encore cantonnée à des temps relativement courts. Il existe donc peu de données sur la corrosion atmosphérique sous abri du fer pour de longues durées d'exposition, pluriséculaires, et les mécanismes régissant l'altération à très long terme ne sont pas encore bien identifiés.

Les premières études sur la corrosion atmosphérique à très long terme ont surtout été menées dans le cadre de la préservation et de la conservation des objets ou monuments en fer du patrimoine. Elles concernent la conservation du matériel ferreux encore en place dans les monuments civils, militaires et religieux du Moyen-âge, mais aussi celle du patrimoine industriel du XIX^e et XX^e siècle, ou encore la conservation des objets en fer entreposés dans les réserves des musées où les conditions climatiques et en particulier l'humidité relative et la température ne sont pas toujours idéales pour préserver ces objets de la corrosion. Cependant, ces études sont souvent très ponctuelles, et ne proposent en général qu'une caractérisation à l'échelle macroscopique, permettant de retrouver la « surface originelle » des objets, sans recherche réelle de la compréhension des mécanismes de corrosion.

Le développement des programmes pour la gestion des déchets générés par l'industrie nucléaire a permis de faire évoluer cette vision de la corrosion à très long terme. En effet, afin de mettre en place une solution de gestion à très long terme des déchets radioactifs à haute activité et à vie longue, la loi n°91-1381, votée le 30 décembre 1991 et reconduite en 2006, définit un programme de recherche selon trois axes complémentaires :

- l'axe 1 concerne « la recherche de solutions permettant la séparation et la transmutation des éléments radioactifs à vie longue présents dans ces déchets ».
- L'axe 2 est « l'étude des possibilités de stockage réversible ou irréversible dans les formations géologiques profondes, notamment grâce à la réalisation de laboratoires souterrains ».
- Enfin, l'axe 3 a pour objet « l'étude des procédés de conditionnement et d'entreposage de longue durée en surface de ces déchets ».

Dans le cadre du troisième axe, un concept de protection multi-barrières mettant en place une succession de barrières physiques entre les radionucléides et l'environnement a été conçu pour le conditionnement des déchets radioactifs. Selon ce concept, les déchets radioactifs pourraient être dans un premier temps inclus dans une matrice en verre pour constituer le colis de déchet. Ce colis pourrait être ensuite placé dans un conteneur en acier inoxydable, lui-

¹ On peut aussi citer la tour Pleyel à Saint-Denis construite dans les années 1970, ou le Musée d'histoire naturelle à Matsunoyama construit au Japon en 2003, ou encore la toute nouvelle École de musique de l'Université McGill au Canada.

même introduit dans un sur-conteneur en acier non allié. Ce sont ces sur-conteneurs qui seront entreposés en surface pendant plusieurs centaines d'années. Durant cet entreposage à l'air sous abri, l'humidité ambiante sera susceptible, au cours du refroidissement des colis, c'est-à-dire après quelques dizaines d'années, de favoriser l'altération des surfaces extérieures des sur-conteneurs dans des conditions de corrosion atmosphérique sous abri. Il est donc nécessaire, afin de pouvoir prévoir la durée de vie de ces sur-conteneurs, de modéliser leur dégradation sur des durées pluriséculaires. Le Commissariat à l'Energie Atomique a développé deux approches pour la prévision à long terme de la corrosion atmosphérique sous abri des aciers doux, intégrant toutes deux l'étude d'échantillons corrodés dans un milieu naturel pendant plusieurs centaines d'années.

La première approche est appelée « approche macroscopique ». Elle repose sur l'emploi des normes de classification des atmosphères et sur des résultats expérimentaux de corrosion accélérée. Cette approche est basée sur une description mathématique simplifiée du comportement du matériau en fonction du temps qui permet, avec une certaine marge d'erreur, de prédire l'épaisseur endommagée par les processus de corrosion au cours d'une exposition à long terme. Les échantillons anciens sont alors utilisés comme analogues archéologiques et permettent de nourrir la modélisation en apportant des points expérimentaux pour des temps de plusieurs centaines d'années [3]. Cette approche présente cependant plusieurs limitations. On peut mentionner d'une part, les ruptures possibles de cinétique, dues par exemples à des modifications des conditions environnementales. D'autre part, les analogues utilisés ne servent que de retour d'expérience, et en général leur milieu de vieillissement est peu connu. Il en résulte une imprécision sur les points déterminés, et les courbes tracées ne sont que des courbes enveloppes [4].

Depuis quelques années, une seconde approche à caractère plus fondamental est développée, elle vise à comprendre et à décrire les phénomènes chimiques, électrochimiques et physiques mis en jeu au cours des processus de corrosion atmosphérique sous abri à très long terme des aciers peu alliés. Les modèles, qui découlent de cette approche plus microscopique, sont basés d'une part sur les données de la littérature et sur des tests de corrosion accélérée en laboratoire et d'autre part sur une étude fine des couches de corrosion développées sur des échantillons anciens. En effet, depuis plusieurs années, le groupe Archéomatériaux et Prévision de l'Altération du Laboratoire Pierre Süe a montré que ces échantillons, historiques ou archéologiques, peuvent servir d'outil de recherche pour l'élucidation des mécanismes de corrosion à long terme, et non pas seulement d'outil de retour d'expérience pour la validation des modèles développés.

Comme cela avait été fait précédemment pour d'autres milieux (sols, liants hydrauliques...), une étude sur des échantillons vieillis naturellement pendant plusieurs centaines d'années dans des conditions de corrosion atmosphérique sous abri a donc été lancée, afin de pallier le manque de recul des essais en laboratoire sur l'influence du facteur temps sur le comportement en corrosion. Par ailleurs, ce travail a permis de mettre en évidence l'intérêt d'une telle étude pour le domaine du patrimoine. Ainsi, à terme, il pourrait être possible d'établir un diagnostic de la dégradation du fer présent dans le patrimoine bâti et des matériaux ferreux conservés dans des conditions environnementales non contrôlées et donc soumis à la corrosion atmosphérique sous abri. Pour cette raison, le Ministère de la Culture a

financé un programme de recherche PNRG sur ce thème. De plus, ces travaux se sont insérés dans le cadre du programme blanc Arcor de l'Agence Nationale de la Recherche. C'est ainsi que ce projet de thèse a pris place au sein d'un réseau d'équipes de recherche pluridisciplinaires. L'objectif de ce travail est d'affiner la compréhension des mécanismes de la corrosion atmosphérique sous abri du fer à très long terme en s'appuyant sur l'étude d'échantillons anciens, pour améliorer la modélisation des processus de corrosion existants et proposer une méthode de diagnostic de la dégradation du matériel et des objets ferreux du patrimoine.

Ce travail s'articule autour de cinq chapitres. Le premier sera consacré à une revue bibliographique qui devrait permettre de mieux cerner ce que l'on appelle : « la corrosion atmosphérique sous abri des aciers faiblement alliés ». Dans un premier temps, une présentation générale, non exhaustive, des multiples produits de corrosion du fer sera réalisée. Elle sera suivie d'une synthèse des études existant sur la caractérisation des couches de produits de corrosion développées à l'air à plus ou moins long terme. Enfin, l'état actuel des connaissances sur les mécanismes de la corrosion atmosphérique, à court et moyen terme, et sur leur modélisation sera exposé. L'analyse de ces mécanismes permettra d'en dégager les lignes conductrices mais aussi d'en pointer les faiblesses, afin de poser la problématique de la présente étude.

Une méthodologie analytique sera proposée à partir de cette synthèse bibliographique, et exposée dans le chapitre deux. Elle sera suivie de la présentation des différentes techniques d'analyse utilisées et des méthodes expérimentales spécifiques et originales développées dans le cadre de ce travail. En particulier, l'accent sera mis sur l'ensemble des techniques de caractérisation structurale micro- ou macro-focalisées, telles que la (micro)-diffraction des rayons X, la microspectrométrie Raman et la (micro)-absorption des rayons X sous rayonnement synchrotron, mais également sur les moyens spécifiques mis en place pour l'étude de la réactivité du système de corrosion. Ce chapitre sera conclu par la présentation du corpus de l'étude.

Les deux chapitres suivants seront dédiés à la présentation des résultats. Le chapitre 3 s'attachera plus particulièrement à la caractérisation fine du système de corrosion développé sur les différents échantillons étudiés, et le chapitre 4 à l'étude des propriétés du système de corrosion et de poudres de synthèses employées comme modèles simplifiés des produits de corrosion naturels.

Les résultats obtenus seront discutés dans le dernier chapitre, afin d'adapter les modèles proposés pour la corrosion atmosphérique sous abri à très long terme du fer. Des pistes pour l'établissement d'une méthode de diagnostic servant le domaine du patrimoine seront avancées, et enfin, les apports de ce travail à la modélisation des mécanismes de la corrosion atmosphérique sous abri du fer seront discutés.

Chapitre 1 :

Synthèse bibliographique

Chapitre 1 :

Synthèse bibliographique

Afin de préciser le contexte de l'étude, une revue générale des notions couramment admises sur la corrosion atmosphérique va, dans un premier temps, être exposée. Puis les phases pouvant apparaître lors du processus d'oxydation du fer en milieu aqueux seront présentées, ce qui permettra d'appréhender la complexité des systèmes développés en conditions naturelles. Cette revue permettra, enfin, d'aborder les études sur la caractérisation des systèmes de corrosion formés à court, moyen et long terme. Les différents mécanismes proposés de la corrosion atmosphérique sous abri seront présentés, ainsi que la modélisation associée. De ces différents travaux seront dégagées les problématiques de ce travail de recherche.

1. Contexte de l'étude : Corrosion atmosphérique des aciers

La plupart des métaux ne sont pas stables au contact de l'air. Les différents constituants de celui-ci – oxygène, humidité relative, polluants – entraînent la mise en place de processus de corrosion. En particulier, lorsqu'un film liquide se forme et disparaît de manière cyclique à la surface d'un objet métallique, on observe un processus de corrosion atmosphérique. Ce type de corrosion dépend essentiellement du milieu d'exposition, c'est-à-dire des conditions climatiques – humidité et température – et de la teneur en polluants.

1.1. Milieu d'exposition

1.1.1. Rôle des paramètres environnementaux

1.1.1.1. Humidité absolue et humidité relative

On distingue deux types d'humidité, la première, l'humidité absolue (en g.m^{-3}) correspond à la masse d'eau contenue dans un mètre cube de gaz, alors que la seconde, l'humidité relative (en %), représente le rapport entre la pression partielle de vapeur et la pression de vapeur saturante. La pression de vapeur saturante, ou pression de saturation, désigne la pression de vapeur en équilibre avec de l'eau liquide. L'humidité relative fournit une indication plus intéressante pour les phénomènes de corrosion, car elle conditionne la condensation, qui peut former un électrolyte en présence de sels. C'est donc elle qui sera considérée dans l'ensemble de ce travail. En l'absence de gaz susceptibles d'abaisser la pression de vapeur saturante ou d'espèces hygroscopiques à la surface du matériau, on peut considérer que la corrosion atmosphérique du fer débute pour une humidité relative (HR) d'environ 60 % avec une vitesse relativement lente, qui augmente pour une humidité relative supérieure à 80 % (figure 1.1). Lorsque l'humidité relative atteint 100 %, on peut observer à la surface du métal un film d'eau d'une centaine de micromètres d'épaisseur.

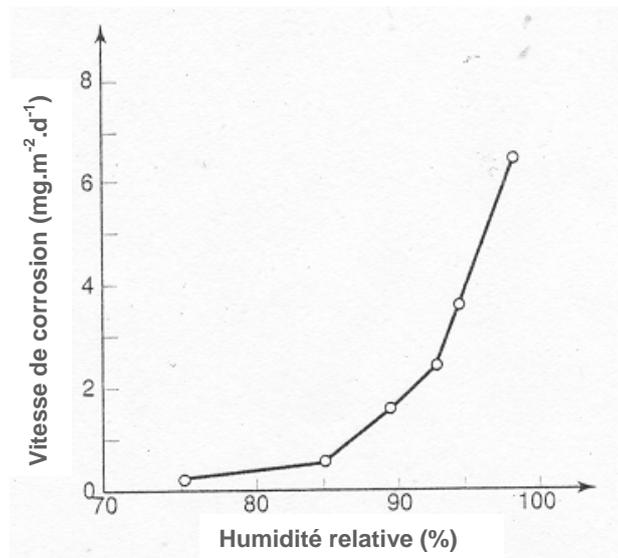


Figure 1.1 : Courbe de la vitesse de corrosion du fer en fonction de l'humidité relative à la surface du métal [5].

1.1.1.2. Couple Humidité relative-Température et cyclage

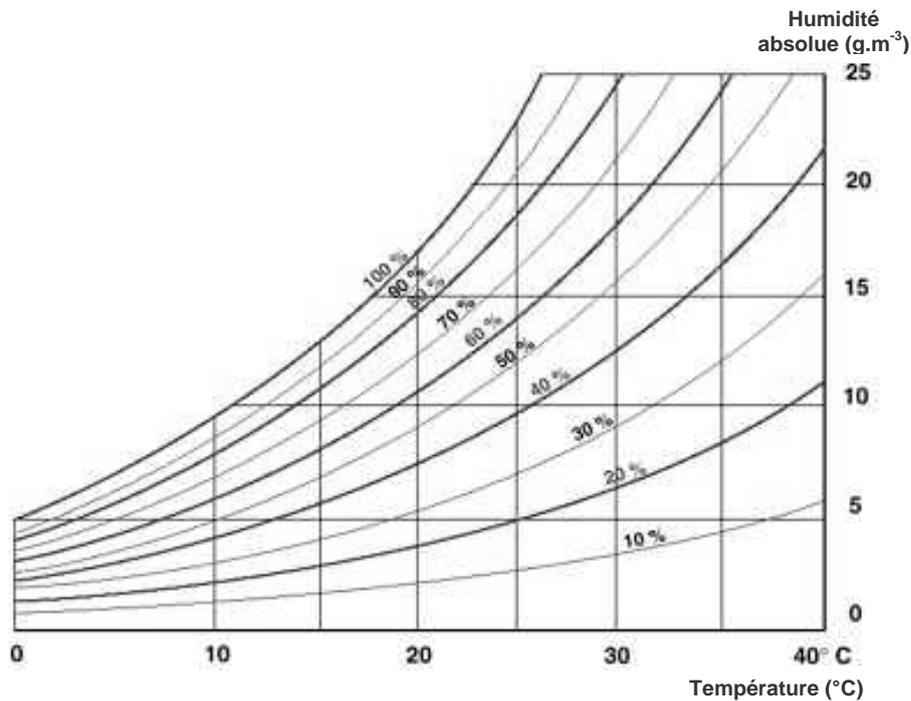


Figure 1.2 : Diagramme psychrométrique de Carrier présentant l'évolution de l'humidité relative en fonction de la température et de l'humidité absolue de l'air [6].

L'humidité relative (HR) dépend à la fois de l'humidité absolue et de la température. Elle peut être estimée, pour une température donnée, grâce aux diagrammes psychrométriques (figure 1.2). On considère donc que la présence d'eau à la surface d'un matériau est déterminée par le couple humidité relative-température. Les variations de l'humidité relative de l'atmosphère en fonction des changements de température et des conditions climatiques (soleil, pluie, vent...) conduisent à la présence intermittente de condensation sur le substrat métallique. Cette présence alternée d'un film d'électrolyte entraîne un cyclage, que l'on peut appeler cycle humidification-séchage. La mesure de la vitesse instantanée de corrosion en fonction des conditions climatiques montre l'influence de ce cycle sur les processus de corrosion, la vitesse de corrosion diminuant, par exemple, d'un à deux ordres de grandeur au cours des périodes « sèches » (figure 1.3). Dans le cas où l'humidité absolue de l'atmosphère est constante, une augmentation de température va entraîner l'évaporation du film liquide, et une baisse de celle-ci va provoquer une condensation à la surface de l'objet. On peut donc, pour une humidité constante, avoir un cyclage en humidité dû uniquement aux variations de température, ce qui peut être utilisé dans certains dispositifs expérimentaux [7, 8]. A l'inverse, si l'humidité relative est importante, une augmentation de température a, le plus souvent, un effet d'accélérateur thermique des processus de corrosion.

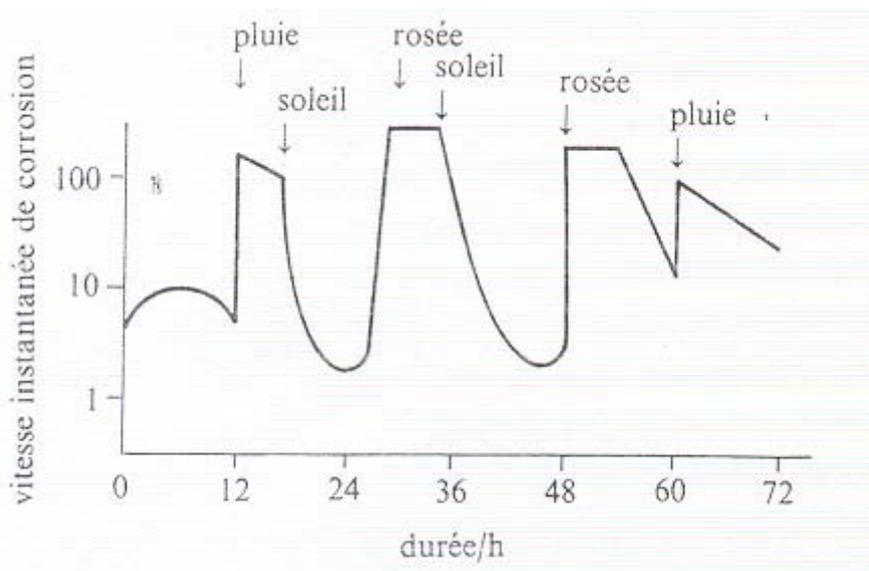


Figure 1.3 : Variation de la vitesse instantanée de corrosion du fer en fonction des conditions climatiques [9].

1.1.1.3. Précipitations

Les effets de la pluie diffèrent selon le type d'atmosphère et sa fréquence. Dans les environnements pollués, la pluie peut dans certains cas améliorer la résistance à la corrosion des matériaux en lavant périodiquement leur surface (évacuation des polluants), mais elle peut tout aussi bien accélérer la corrosion, comme c'est le cas pour les pluies acides. Dans des environnements peu ou pas agressifs, une augmentation des précipitations peut entraîner l'évacuation des produits de corrosion et empêcher une couche passivante de croître [9, 10]. Cependant, ces remarques ne sont importantes que dans le contexte de la corrosion atmosphérique extérieure. Dans le cas de la corrosion atmosphérique sous abri, les précipitations vont entraîner des variations d'humidité relative de l'atmosphère, mais n'auront pas d'effet de lessivage de la surface des objets.

1.1.2. Corrosivité de l'atmosphère

La vitesse de corrosion dépend de l'atmosphère d'exposition des pièces métalliques. On constate généralement que les objets exposés en milieu industriel se corrodent beaucoup plus rapidement que ceux situés en milieu urbain, eux-mêmes plus altérés que des échantillons placés en milieu rural (figure 1.4.a).

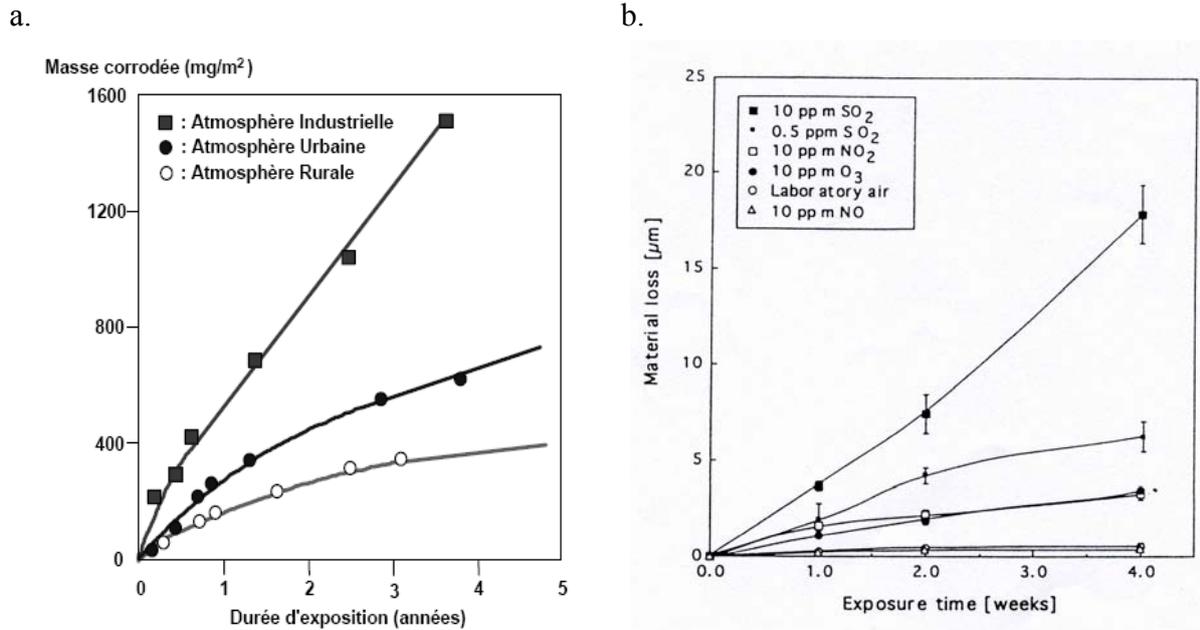


Figure 1.4 : Variation de la vitesse de corrosion **a.** Dans différentes atmosphères [5] et **b.** en fonction de la présence dans l'atmosphère de polluants tels que SO₂, NO₂, O₃ [11].

Ces variations sont dues aux polluants atmosphériques présents dans les différents milieux. Graedel et Frankenthal [11] ne dénombrent pas moins de 14 polluants impliqués dans les processus de corrosion atmosphérique de divers métaux, soit par un processus de dissolution dans l'eau, soit par adsorption ou dépôt à la surface des objets. L'effet de ces polluants peut également être étudié en laboratoire à l'aide d'atmosphères synthétiques [11, 9, 10] (figure 1.4.b). Le dioxyde de soufre, caractéristique des atmosphères industrielles, semble être le polluant atmosphérique le plus influent sur la vitesse de corrosion du fer. Ses effets seront plus précisément détaillés après la revue des mécanismes de corrosion (paragraphe 4.3.1). Les ions chlorures représentent également un réel danger pour les alliages ferreux et peuvent entraîner une rapide disparition des objets métalliques placés en atmosphère marine. Les oxydes d'azotes NO_x, générés par la combustion à haute température dans les moteurs à explosion ou dans les centrales thermiques, peuvent entraîner une acidification de l'électrolyte par la formation d'acide nitreux HNO₂ ou nitrique HNO₃. Ils peuvent donc être la cause de pluies acides. Cependant, ils ne semblent pas avoir d'influence sur la nature des produits de corrosion du fer formés et les études menées semblent indiquer que les oxydes d'azote n'ont qu'une faible influence sur la corrosion atmosphérique des aciers (figure 1.4.b) [9].

Il faut ajouter que dans le cas de la corrosion atmosphérique sous abri, l'électrolyte est constitué d'un film très fin dont le volume change avec les conditions de l'environnement. Les faibles volumes mis en jeu font que l'électrolyte peut être jusqu'à cent fois plus concentré que l'eau de pluie.

Les poussières présentes dans l'air, notamment sur les sites urbains ou industriels, peuvent indirectement intervenir dans le processus de la corrosion atmosphérique, en diminuant la pression de vapeur saturante en eau (condensation capillaire ou chimique) et ainsi accentuer le cyclage en humidité. Les poussières peuvent également agir directement sur la vitesse de corrosion, par la génération d'espèces actives ioniques, comme celles formées à partir des

éléments chlore, calcium, soufre ou encore silicium ou aluminium. Ces poussières peuvent être présentes dans les systèmes de corrosion. Cependant, leur influence a plutôt été étudiée dans le cas de la corrosion des pierres, où elles peuvent entraîner la formation de « croûtes noires » [12, 13], que dans le cas de la corrosion atmosphérique sous abri du fer. D'autres polluants provenant du milieu extérieur peuvent être détectés dans le système de corrosion, notamment sur des échantillons anciens [14]. Il peut s'agir de calcium ou de silicium, tous deux résultant de la présence d'un mur à proximité du site de prélèvement.

L'influence des éléments mineurs endogènes, c'est-à-dire provenant du substrat métallique, sera détaillée dans le paragraphe 4.3.2.

1.2. Morphologie des couches de produits de corrosion

Les mécanismes de la corrosion atmosphérique peuvent être représentés par l'équation bilan suivante [9, 10] :



Cette équation implique, pour que le processus d'altération ait lieu, la présence simultanée de trois facteurs, le substrat métallique, l'électrolyte et un oxydant, représenté ici par l'oxygène. Ceci traduit parfaitement la définition de la corrosion atmosphérique de la norme ISO 8565 : « la corrosion atmosphérique sous abri correspond à une corrosion aqueuse, pour laquelle l'atmosphère terrestre ambiante constitue l'environnement corrosif ».

Afin de caractériser le (ou les) composé(s) formé(s) lors de cette réaction, plusieurs protocoles analytiques peuvent être proposés. L'étude de la composition des couches de produits de corrosion est le plus souvent réalisée suivant deux voies. Les analyses peuvent être menées sur des poudres prélevées sur des coupons exposés dans des atmosphères déterminées pour des durées variables, allant de quelques semaines à quelques dizaines d'années. Elles peuvent également être menées sur des poudres prélevées sur des coupons ayant subi un processus de corrosion accélérée en enceinte climatique. Il existe une troisième approche, qui est encore assez peu développée. Il s'agit d'études réalisées sur des coupes transverses d'objets, qui permettent d'observer l'ensemble du système de corrosion.

Quelle que soit la méthodologie analytique employée, il s'avère que le produit de la réaction, simplifié par la formule stœchiométrique FeOOH, est en réalité un mélange complexe d'oxydes et d'oxyhydroxydes de fer. De plus, il est possible que la nature des espèces formées évolue entre les premiers stades de la corrosion atmosphérique sous abri, lorsque le substrat métallique est au contact direct de l'atmosphère, et la corrosion à plus long terme, où une couche de produits de corrosion d'épaisseur variable couvre totalement le métal. Il est donc nécessaire de procéder à une description fine des divers oxydes, hydroxydes et oxyhydroxydes de fer susceptibles de se former en solution aqueuse, avant d'aborder la présentation des études de caractérisation.

2. Produits de corrosion du fer formés en milieu aqueux

2.1. Présentation et structure des composés fréquemment rencontrés

Le fer, élément de transition de structure électronique externe $3d^64s^2$, possède plusieurs degrés d'oxydation. Les degrés d'oxydation +II ($3d^64s^0$) et +III ($3d^54s^0$) sont les plus couramment rencontrés dans les produits de corrosion formés en conditions naturelles. Ces produits peuvent être rangés en trois principales classes.

- **Les oxydes**

Seuls les oxydes de fer, dits simples dans le sens où ils contiennent exclusivement de l'oxygène et du fer, seront mentionnés. On peut citer la magnétite Fe_3O_4 (degrés d'oxydation II et III, coordinations IV et VI), l'hématite $\alpha-Fe_2O_3$ (degré d'oxydation III, coordination VI) et la maghémite $\gamma-Fe_2O_3$ (degré d'oxydation III, coordinations IV et VI).

La wüstite FeO (degré d'oxydation II, coordination VI) est également un oxyde de fer. Cependant, elle se forme pour des températures supérieures à 570 °C et ne sera donc pas prise en compte dans le cadre de la corrosion aqueuse.

- **Les hydroxydes**

Ils sont au nombre de deux, l'hydroxyde ferreux $Fe(OH)_2$ et l'hydroxyde ferrique $Fe(OH)_3$. L'hydroxyde ferreux a une structure proche de celle des rouilles vertes, chaque ion Fe^{2+} étant séparé par deux couches d'ions HO^- [15]. Cette structure particulière qui présente des charges positives en surface permet l'adsorption d'anions. La structure de l'hydroxyde ferrique, quant à elle, est moins connue, des études en diffraction anormale des rayons X semblent indiquer un arrangement d'octaèdres FeO_6 reliés par les arêtes et les sommets [16].

- **Les oxyhydroxydes**

Il existe quatre oxyhydroxydes de fer polymorphes, la goethite $\alpha-FeOOH$, l'akaganéite $\beta-FeOOH$, la lépidocrocite $\gamma-FeOOH$ et la feroxyhyte $\delta-FeOOH$ qui possèdent tous une coordination VI et un degré d'oxydation III. Le fer se trouve alors dans un environnement octaédrique entouré de six atomes d'oxygène ou groupements hydroxyl, les octaèdres pouvant se lier par les arêtes, les faces ou les sommets pour former des chaînes. Ces chaînes se combinent ensuite pour former des couches ou des tunnels. On peut également citer la phase amorphe de formule stœchiométrique $FeO_x(OH)_{3-2x}$, proche de celle des oxyhydroxydes mais de structure désordonnée [17]. Certains composés peuvent ainsi contenir divers anions ou cations, ainsi que des molécules d'eau, en substitution ou en insertion. C'est le cas de l'akaganéite $\beta-FeOOH$ qui contient des ions chlorures.

Les phases de type ferrihydrite, ferrihydrite 2 raies et ferrihydrite 6 raies, sont également à classer parmi les oxyhydroxydes de fer, mais leur formule stœchiométrique et leur structure ne sont pas encore clairement établies [18-21, 15, 22]. En effet, la formule stœchiométrique la plus courante des ferrihydrites est $Fe_5HO_8, 9H_2O$, ce qui peut permettre de les assimiler à des oxyhydroxydes hydratés, de formule $FeOOH, nH_2O$ avec $n = 1,4$. Cependant, on pourrait également classer ce type de phases dans les oxydes, en considérant la formule stœchiométrique Fe_2O_3, mH_2O , avec $m = 3,8$. Ces phases de structure incertaine sont

généralement associées à des oxyhydroxydes de fer hydratés et mal cristallisés. En fonction du mode de synthèse, les diffractogrammes des phases pures présentent deux ou six bandes larges de diffraction, ce qui explique leur dénomination de ferrihydrite 2 raies ou 6 raies respectivement.

Parmi les oxyhydroxydes de fer, on peut également classer les composés de type rouille verte. Ces composés, de degré d'oxydation intermédiaire entre +II et +III sont assez peu cristallisés. De nombreux travaux se sont attachés à décrire plus précisément la structure et les propriétés de ces phases, qui sont assez peu connues [23-28]. Antony a montré que les rouilles vertes sont instables à l'air et forment des composés de degré d'oxydation III peu cristallisés, appelés ex-rouilles vertes [27]. Le tableau 1.1 propose une synthèse des différentes phases oxydées formées en milieu aqueux contenant du fer, de l'oxygène et de l'hydrogène, ainsi que leur structure cristalline et leur paramètre de maille.

Tableau 1.1 : Structure des composés oxydés du fer (système cristallin, paramètre de maille) [29, 15].

Composé	Formule chimique	Coordination	Système cristallin	Paramètres de maille (Å)
Hydroxyde ferreux	Fe(OH) ₂	Fe ²⁺	Hexagonal	a = b = 3,262 c = 4,596
Hydroxyde ferrique	Fe(OH) ₃	Fe ³⁺	Indéterminé	
Magnétite	Fe ₃ O ₄ (Fe ³⁺ ₂ Fe ²⁺ O ₄)	^{VI} Fe ²⁺ ^{IV} Fe ³⁺	Cubique spinelle	a = 8,391 à 8,396
Hématite	α-Fe ₂ O ₃	^{VI} Fe ³⁺	Rhomboédrique	a = b = 5,032 à 5,034 c = 13,737 à 13,752
Maghémite	γ-Fe ₂ O ₃	^{IV} Fe ³⁺ ^{VI} Fe ³⁺	Cubique spinelle	a = 8,339 à 8,347
Rouille verte I	Fe ₃ O _x (OH) _y Fe ³⁺ Fe ²⁺ ₂ O _x (OH) _y		Hexagonal	
Rouille verte II	Fe ₃ O _x (OH) _y Fe ³⁺ ₂ Fe ²⁺ O _x (OH) _y		Hexagonal	
Gœthite	α-FeOOH	^{VI} Fe ³⁺	Orthorhombique	a = 9,957 b = 3,021 c = 4,596 à 4,608
Akaganéite	β-FeOOH	^{VI} Fe ³⁺	Monoclinique	a = 10,56 à 10,587 b = 3,031 c = 10,483 à 10,515 β = 90,63°
Lépidocrocite	γ-FeOOH	^{VI} Fe ³⁺	Orthorhombique	a = 3,071 à 3,86 b = 12,52 c = 3,06 à 3,873
Feroxyhyte	δ-FeOOH	^{VI} Fe ³⁺	Hexagonal	a = b = 2,93 c = 4,6 à 4,49
Oxyhydroxyde amorphe	FeO _x (OH) _{3-2x}		Indéterminé	
Ferrihydrite	FeOOH, n H ₂ O		Rhomboédrique	a = b = 2,96 c = 9,40

2.2. Formation en solution aqueuse

Les travaux menés par Misawa *et al.* [30] et Cornell et Schwertmann [20] pour étudier la formation des composés issus de l'oxydation du fer ont permis la mise en place d'un schéma réactionnel relativement complexe qui régit l'apparition et l'évolution des espèces en solution aqueuse, à partir de la formation d'ions ferreux Fe^{2+} (figure 1.5). Pour ces auteurs, si la teneur en oxygène est faible et le pH inférieur à 6, c'est-à-dire si on se place dans des conditions réductrices, alors les ions ferreux restent en solution. En revanche, si le taux d'oxygène est élevé et le pH supérieur à 6, alors les ions Fe^{2+} sont hydrolysés en FeOH^+ et précipitent sous la forme de $\text{Fe}(\text{OH})_2$. L'hydroxyde de fer II est instable en milieu aéré et s'oxyde en un intermédiaire réactionnel de type rouille verte [23-28]. Selon la vitesse d'oxydation de ces rouilles vertes, on peut alors observer l'apparition de lépidocrocite $\gamma\text{-FeOOH}$ ou de magnétite Fe_3O_4 . Cette dernière est une phase assez stable thermodynamiquement, mais avec du fer à un degré d'oxydation compris entre +II et +III. Elle peut donc évoluer vers une phase de même structure, mais avec du fer à un degré d'oxydation supérieur, la maghémite $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$. En revanche, la lépidocrocite peut se transformer selon différentes voies, menant à la formation de maghémite par déshydroxylation, ou de l'oxyhydroxyde ferrique amorphe, ou encore de la ferrihydrite par dissolution-reprécipitation. Ces phases peu cristallisées évoluent par vieillissement pour se transformer en goethite $\alpha\text{-FeOOH}$, phase la plus stable thermodynamiquement.

D'autres voies de réaction, faisant intervenir les intermédiaires réactionnels FeOH^+ ou $[\text{Fe}(\text{OH})_{3-x}]_n^{x+}$ peuvent être envisagées, mais les oxydations successives des composés intermédiaires aboutissent à long terme à la formation des mêmes composés, la maghémite $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ ou la goethite $\alpha\text{-FeOOH}$.

La formation de ces oxydes et oxyhydroxydes de fer dépend bien entendu de nombreux paramètres tels que le pH, la teneur en oxygène de la solution mais aussi de la composition de l'électrolyte ou de la présence d'éléments contaminants ou polluants. Par exemple, en présence de chlore, l'espèce intermédiaire $\beta\text{-Fe}_2(\text{OH})_3\text{Cl}$ est formée préférentiellement à $\text{Fe}(\text{OH})_2$ [31, 32] et aboutit à long terme à un oxyhydroxyde de fer contenant du chlore dans sa structure, l'akaganéite $\beta\text{-FeOOH}$, au lieu de la goethite.

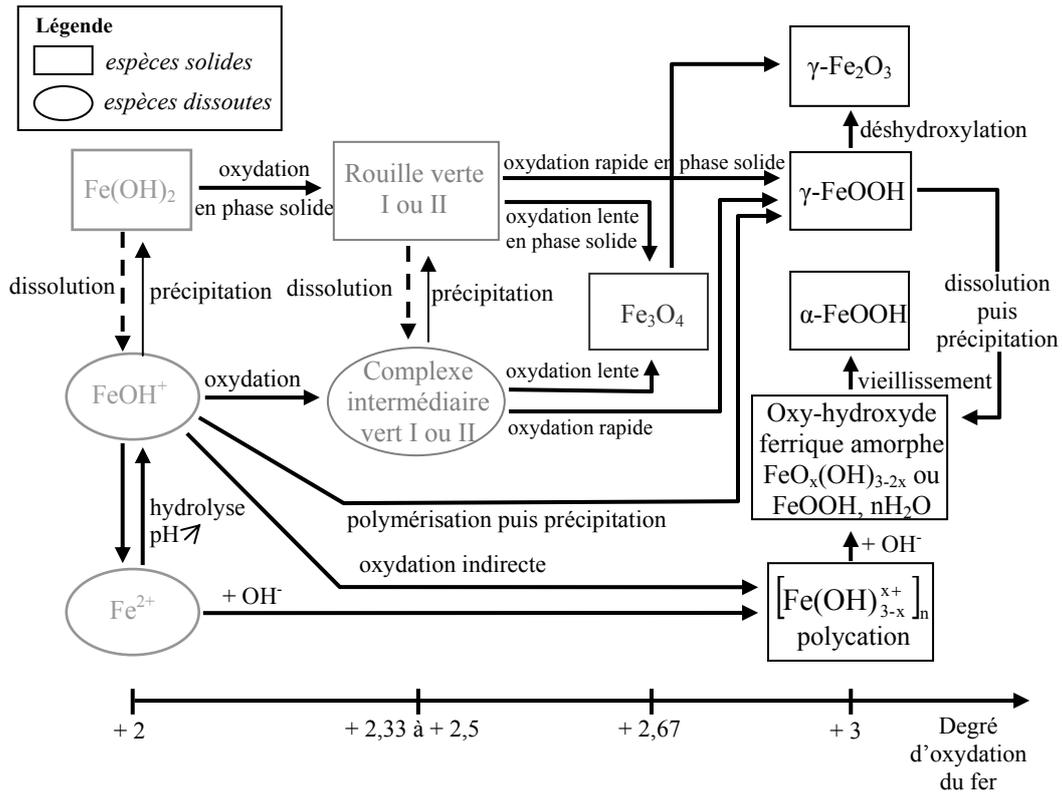


Figure 1.5 : Schéma réactionnel régissant l'apparition et l'évolution des espèces en solution aqueuse au cours du processus d'oxydation du fer selon Pons [33], d'après Misawa *et al.* [30].

Les relations d'équilibre thermodynamique entre les espèces chimiques peuvent être décrites par les diagrammes E-pH (dits diagrammes de Pourbaix) calculés à partir des enthalpies libres de formation des différentes espèces chimiques mises en jeu. La figure 1.6 donne un exemple de diagramme d'équilibre établi par Descostes [34] d'après les données de Chivot [35, 36]. Sur ce diagramme, les domaines de stabilité des espèces peuvent varier suivant les phases solides considérées. On constate que la goéthite, phase formée à long terme d'après le schéma réactionnel décrit précédemment, présente le plus large domaine de stabilité thermodynamique. Il est possible d'établir des diagrammes similaires pour différentes teneurs en fer total et en ions complexants en solution (carbonates, sulfates, etc.).

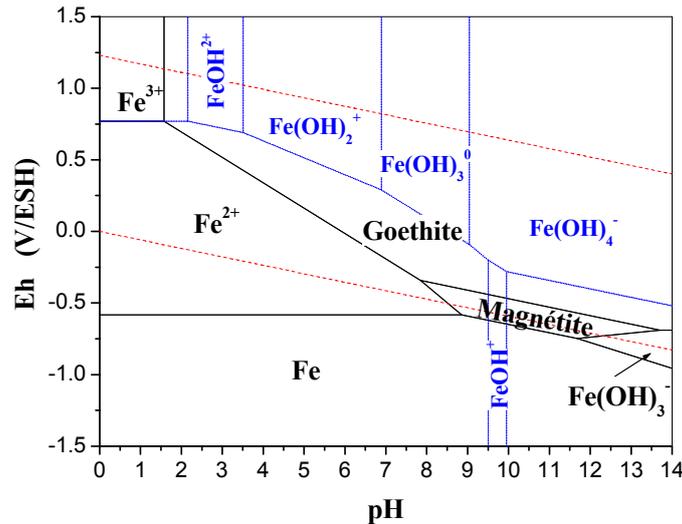


Figure 1.6 : Diagramme de Pourbaix E-pH pour les systèmes fer – eau – oxygène ($[Fe]_{\text{totale}}=10^{-5} \text{ mol.L}^{-1}$, toutes les phases oxydées du fer sont considérées) [34].

2.3. Principales propriétés des produits de corrosion du fer

2.3.1. Réactivité électrochimique

La réactivité en réduction électrochimique des différentes espèces oxydées du fer a été étudiée, notamment par Antony *et al.* [27, 28]. La figure 1.7 présente l'évolution du facteur de réactivité en réduction $\%Q_{\tau}$ en fonction du potentiel de demi-réaction $E_{\tau/2}$ (définitions dans le chapitre 2, paragraphe 3.2.1.2). Dans cette représentation, les points situés vers les valeurs de $\%Q_{\tau}$ les plus élevées sont celles qui possèdent la réactivité en réduction la plus importante. Ces auteurs ont ainsi montré que les phases les plus réactives en réduction sont les moins bien cristallisées, car elles présentent une plus grande surface de réaction.

Les phases de type ex-rouille verte (Ec ou ExRVc pour les ex-rouilles vertes carbonatées et Es ou ExRVs pour les ex-rouilles vertes sulfatées), ferrihydrite (F) et feroxyhyte (δ) sont les phases oxydées du fer les plus réactives en réduction. On trouve ensuite la lépidocrocite (γ) et l'akaganéite (β). Il semble cependant que l'action principale de l'akaganéite dans les mécanismes de corrosion soit due au chlore piégé dans sa structure et non pas à sa réactivité en électrochimie [37]. La figure 1.7 montre que la réactivité en réduction n'est pas uniquement une propriété intrinsèque de chaque phase, mais qu'elle dépend aussi de la taille des cristallites. En effet, la goethite α_1 , synthétisée par précipitation lente de fer III durant 72 heures et qui possède une structure bien cristallisée réagit beaucoup moins au cours de la réduction que la goethite α_2 nanocristallisée, formée par oxydation du fer II en fer III suivie d'une précipitation rapide. De même, la maghémite commerciale (m) possède un faible facteur de réactivité en réduction électrochimique, semblable à celui d'une poudre de goethite bien cristallisée. Cependant, on ne peut exclure que, comme pour la goethite, la taille des domaines cristallins puisse jouer un rôle sur le coefficient de réactivité en réduction $\%Q_{\tau}$. Enfin, les poudres d'hématite (H) et de magnétite (M) sont, quant à elles, très peu réductibles.

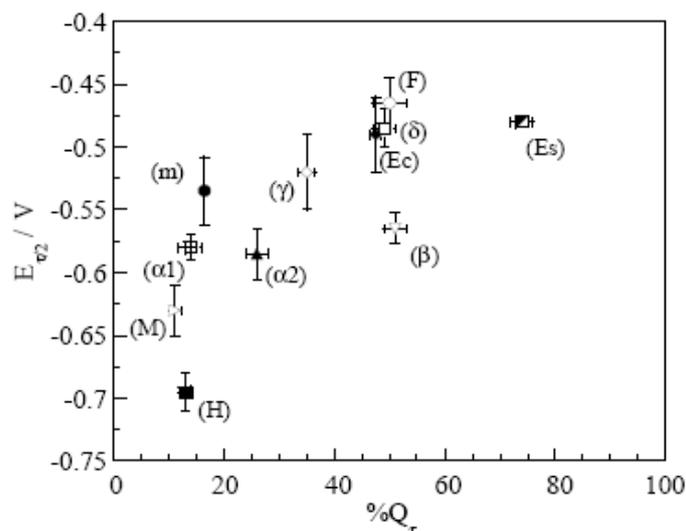


Figure 1.7 : Evolution de $E_{\tau/2}$ en fonction de $\%Q_{\tau}$ au cours de la réduction électrochimique ($I_c = -25 \mu\text{A}\cdot\text{mg}^{-1}$) dans une solution $\text{NaCl } 0,1 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ / $\text{PIPES}^2 \text{ } 0,05 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ à $\text{pH} = 7,6$ et 25°C pour les composés suivants : (\oplus $\alpha 1$) goethite bien cristallisée, (\blacktriangle $\alpha 2$) goethite mal cristallisée, (\diamond γ) lépidocrocite, (\square δ) feroxyhyte, (∇ β) akaganéite, (\circ F) ferrihydrite, (\bullet m) maghémite, (\blacksquare H) hématite, (\blacklozenge Ec) ExRVc-Fe(III), (\blacksquare Es) ExRVs-Fe(III) et (\triangleright M) magnétite (les données ont été moyennées sur 3 réductions) d'après Antony [27].

2.3.2. Solubilité

Le tableau 1.2 page 22 résume les valeurs des produits de solubilité et de la résistivité des différentes phases oxydées du fer, lorsque ces données sont disponibles.

Cependant, la solubilité à proprement parler des phases dépend de la composition (concentration totale en ions), du pH et du potentiel du milieu d'étude. Il est ainsi possible de tracer, pour un milieu donné des courbes montrant l'évolution de la solubilité en fonction du pH, à différents potentiels, comme le présente la figure 1.8 dans le cas de la goethite. On constate ainsi qu'en milieu réducteur et pour des pH relativement acides, la solubilité de la goethite peut augmenter fortement. De plus, la présence de complexants (carbonates, chlorures, phosphates, sulfates, nitrates...) peut favoriser la solubilité des différentes espèces, sur un domaine de pH plus ou moins étendu [38].

Par ailleurs, l'influence de la taille des cristallites et/ou de la cristallinité des différentes phases sur la solubilité n'a pas été spécifiquement étudiée. Cependant, certaines phases possèdent des cristallinités très variables. Par exemple, la feroxyhyte est très bien cristallisée lorsqu'elle est formée à $\text{pH} = 12$, mais sa cristallinité diminue pour des valeurs de pH inférieures. De même le degré d'amorphisation de la ferrihydrite 2 raies est fonction de la vitesse d'ajout de la base lorsqu'elle est synthétisée en laboratoire [15]. Concernant l'influence possible de la taille des cristallites, on a vu pour la goethite que des différences de tailles de grains pouvaient entraîner des variations du facteur de réactivité en réduction, on ne peut donc négliger une éventuelle influence de ce facteur également sur la solubilité.

² : PIPES : Piperazine-N,N'-bis-[acide 2-éthanesulfonique], $\text{pK}_a = 6,8$.

Il est toutefois possible d'établir, à l'aide du tableau 1.2, un premier classement de la solubilité des différentes phases :

ferrihydrate 2 raies < ferrihydrate 6 raies < α -FeOOH < γ -FeOOH < Fe₃O₄ < Fe(OH)₂ < Fe(OH)₃

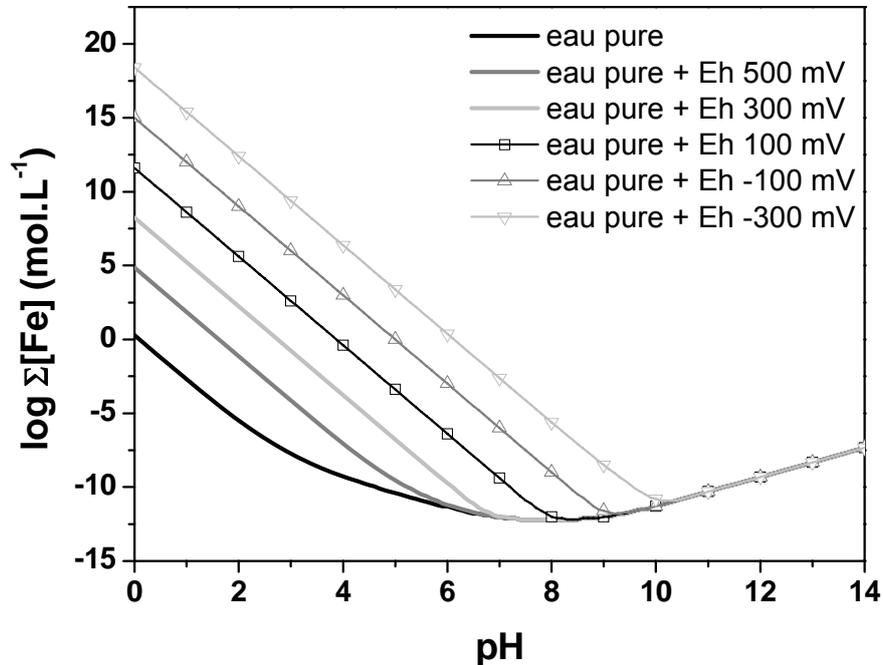


Figure 1.8 : Solubilité de la phase de goéthite en eau pure en fonction du pH et pour différents potentiels imposés d'après Neff [35, 38, 39].

2.3.3. Conductivité

La conduction des différentes espèces sera discutée à partir des données de résistivité électrique $\rho = 1/\sigma$. Le fer métallique est un bon conducteur électronique ($\rho = 1,04.10^{-7} \Omega.m$) et certains de ces oxydes comme la magnétite, l'hématite et la maghémite possèdent une résistivité encore faible, quoique de trois à quatre ordres de grandeur supérieure à celle du fer, ce qui les classe dans la catégorie des semi-conducteurs [15]. En revanche, les autres espèces oxydées du fer comme la goéthite, la lépidocrocite ou la ferrihydrate ont des résistivités très élevées, de dix à douze ordres de grandeur supérieures à celle du fer, et peuvent être considérées comme des isolants électriques (tableau 1.2). La résistivité des hydroxydes de fer est moins connue, notamment dans le cas de l'hydroxyde de fer II, Fe(OH)₂, car l'instabilité de cette phase à l'air rend toute expérimentation difficile. Une étude a été réalisée sur les propriétés magnétiques de cette phase [40], mais il semble qu'aucune valeur de la résistivité électrique de cette phase n'est disponible dans la littérature. Cependant, la structure en double couche de l'hydroxyde ferreux est similaire à celle des rouilles vertes qui présentent, elles, une certaine conductivité [28]. De plus, Stratmann suppose que la phase Fe.OH.OH issue de la réduction de la lépidocrocite γ -FeOOH est partiellement conductrice [41] (détail de l'étude dans le paragraphe 4.2.1.2.2). On peut donc penser que les phases proches de l'hydroxyde ferreux sont partiellement conductrices.

Tableau 1.2 : Principales propriétés des composés oxydés du fer (masse volumique, résistivité, solubilité calculée à 25°C dans de l'eau pure à pH = 7, à partir des données de produits de solubilité K_s) lorsqu'elles sont connues.

Nom	Formule	Masse volumique (g. cm ⁻³)	Solubilité en eau pure à pH = 7 (mol.L ⁻¹)	Résistivité (Ω.m)	Référence
Fer		7,9		1,04.10 ⁻⁷	
Hydroxyde ferreux	Fe(OH) ₂	3,40	5,76.10 ⁻²	Conductrice*	[41, 35, 39]
Hydroxyde ferrique	Fe(OH) ₃	-	1,78	-	[42]
Magnétite	Fe ₃ O ₄	5,17 à 5,19	4,54.10 ⁻⁴	3.10 ⁻³	
Gœthite	α-FeOOH	4,30	2,65.10 ⁻¹³	1,37.10 ⁵	[35, 15, 39]
Akaganéite	β-FeOOH	3,56	-	-	
Lépidocrocite	γ-FeOOH	3	2,75.10 ⁻¹²	3.10 ³	[35, 15, 39]
Feroxyhyte	δ-FeOOH	3,95 4,2	-	-	
Ferrihydrite 2 raies	FeOOH, n H ₂ O	3,8	2,5.10 ⁻¹⁷ à 2.10 ⁻¹⁶	-	[43, 42]
Ferrihydrite 6 raies	FeOOH, n H ₂ O	3,8	5.10 ⁻¹⁶	-	[42]
Hématite	α-Fe ₂ O ₃	5,18 à 5,30	-	5,62.10 ⁻⁵	[15]
Maghémite	γ-Fe ₂ O ₃	4,87 à 4,9	-	5.10 ⁻³	[15]

*selon Stratmann [41]

3. Caractérisation du système en corrosion atmosphérique

3.1. Caractérisation des produits de corrosion

La grande majorité des études concernant la caractérisation d'échantillons soumis à des conditions de corrosion atmosphérique ne précise pas s'il s'agit d'un milieu atmosphérique extérieur, ou d'une corrosion atmosphérique sous abri. Dans les deux milieux, les variations d'humidité relative entraînent, au niveau de l'objet, un cyclage en humidité. Cependant, dans le cas de la corrosion en atmosphère extérieure, on peut, en plus de la présence d'un film d'eau superficiel, observer un ruissellement de l'électrolyte sur l'objet. Dans la mesure où ce ruissellement peut également être interprété comme un cyclage en humidité, l'ensemble des travaux sera présenté.

Cette partie se scindera en plusieurs sous parties dont les deux premières concernent les expositions à court ou moyen terme, de quelques minutes à plusieurs années, et la troisième

présente une revue des quelques études sur la corrosion atmosphérique à très long terme, sur plusieurs centaines d'années. Les résultats présentés feront l'objet d'une synthèse comparative, qui permettra de proposer une organisation de la couche corrodée. Enfin, une dernière partie sera consacrée aux études quantitatives visant à déterminer les proportions relatives des différentes phases dans les couches de produits de corrosion.

3.1.1. Phases identifiées dans les premiers stades de la corrosion atmosphérique

La nature des phases formées au cours des premiers stades de la corrosion atmosphérique dépend de nombreux paramètres : le milieu, l'état de surface des échantillons, la présence de polluants, ainsi que la technique analytique employée. La lépidocrocite et la goethite ont été longtemps tenues comme les seules phases formées au cours des premiers cyclages en humidité [9, 5]. Cependant, en utilisant la spectroscopie Mössbauer, Leiheiser *et al.* [44], identifient la ferrihydrite et la lépidocrocite dès les premiers cyclages en humidité, avant d'observer la présence de goethite et de maghémite. Par l'usage de la microspectrométrie Raman [45, 46], c'est la goethite, la lépidocrocite et la magnétite qui sont principalement mises en évidence, même si la présence de phases peu cristallisées, pouvant être un hydroxyde de fer III [45] ou une rouille verte [46], est mentionnée. Enfin, l'usage de la diffraction des rayons X sous rayonnement synchrotron, permet à Yamashita *et al.* [47] d'identifier des hydroxydes de fer II et III instables qui se transforment, en fonction de la composition de l'électrolyte, en goethite (présence d'ions sulfates) ou en akaganéite (présence d'ions chlorures)

Néanmoins, ce travail porte sur l'étude de la corrosion atmosphérique en présence d'une couche de produits de corrosion déjà formée et d'une certaine épaisseur. La diversité des phases pouvant être formées lors des premiers stades de la corrosion atmosphérique d'un métal « nu » ne sera donc pas plus développée.

3.1.2. Exposition d'échantillons à court et moyen termes

3.1.2.1. Phases identifiées dans la couche de produits de corrosion

La goethite α -FeOOH est une phase systématiquement observée dans les produits de corrosion, quels que soient la nature du matériau corrodé (fer doux ou acier patinable) et l'environnement d'exposition (urbain, rural, marin ou en laboratoire). Elle est également identifiée par toutes les techniques analytiques employées, qu'il s'agisse de la diffraction des rayons X [48], de la spectroscopie infrarouge [17], de la spectrométrie Raman [49] ou de l'absorption des rayons X [50]. Dans le cas des aciers patinables³, le chrome présent dans le substrat métallique se substitue partiellement aux atomes de fer de la goethite, en inhibant la croissance des cristallites. On note alors la présence de cristallites très fins qui peuvent parfois être considérés comme amorphes en diffraction des rayons X mais qui apparaissent cristallisés en diffraction électronique [51-55]. La présence de cette goethite finement cristallisée semble également être favorisée par des taux élevés en silicium [49].

³ Les aciers patinables sont des aciers enrichis en cuivre, phosphore, chrome et silicium, comme l'acier CorTEN

La lépidocrocite γ -FeOOH, comme la goethite, est toujours identifiée, quels que soient le matériau et le milieu d'exposition [48, 17, 49]. Cette phase est considérée par la plupart des auteurs comme une phase réactive largement présente dans les systèmes de corrosion et ayant le rôle principal dans les processus d'altération [56, 57].

L'akaganéite β -FeOOH, qui piège le chlore dans sa structure, est identifiée dans de nombreux travaux, principalement lors d'exposition en atmosphère marine [17, 58-60, 52, 61, 53-55, 62]. Il faut noter que plusieurs auteurs analysant, par spectrométrie Mössbauer, des échantillons artificiellement vieillis en milieu chloruré [63], ou exposés à des environnements marins pendant plus d'une année [49, 64], ne trouvent pas d'akaganéite dans les produits de corrosion, alors que cette phase se forme généralement dans ce type de milieu [32]. Il semble donc que cette technique analytique ne permette pas toujours de discriminer les phases dans le cas de mélanges complexes.

Deux oxydes de fer sont aussi régulièrement mentionnés, la magnétite Fe_3O_4 et la maghémite γ - Fe_2O_3 . Il est possible que ces deux oxydes soient effectivement présents dans le système de corrosion. Cependant, dans les mélanges de phases, il est très difficile de les différencier au moyen des techniques analytiques classiques macroscopiques comme la diffraction des rayons X ou la spectroscopie Mössbauer. On peut toutefois noter que les études employant la diffraction des rayons X ne retiennent que la seule magnétite [48, 65, 52, 61], alors que celles employant la spectroscopie Mössbauer ne considèrent que la maghémite [44, 64]. Ces observations confirment la difficulté de distinguer ces deux oxydes et la nécessité de croiser les approches analytiques afin de réaliser une identification univoque. Plus récemment, Oh *et al.* [49] ont identifié, à l'aide de la microspectrométrie Raman, la présence de maghémite, localisée en îlots dans la couche d'oxydes interne, sans pour autant exclure la présence locale de magnétite. Cependant, si la goethite et la lépidocrocite sont présentes sur tous les échantillons analysés par Oh *et al.*, ces auteurs constatent que la maghémite n'est, elle, formée qu'en atmosphère marine.

Plusieurs études mentionnent la présence de phases amorphes dans les produits de corrosion [48, 66, 17, 44, 51, 52, 61, 64, 53, 67]. Cette observation peut être issue d'études quantitatives en diffraction des rayons X [48, 52, 61, 53], d'analyses Mössbauer [44, 64] ou d'analyses par spectroscopies vibrationnelles infrarouge [66, 17, 67] ou Raman [68, 69]. Cependant, si de nombreux auteurs s'accordent sur l'existence d'une phase amorphe, les avis divergent sur la nature de celle-ci. En effet, Misawa *et al.* par exemple, qui se basent sur des analyses infrarouge (IR proche et lointain) d'échantillons d'acier doux exposés deux ans et demi en atmosphère semi-rurale, affirment qu'il s'agit d'un oxyhydroxyde ferrique amorphe de formule $\text{FeO}_x(\text{OH})_{3-2x}$ ($0 < x < 1$) [17]. Cette phase amorphe $\text{FeO}_x(\text{OH})_{3-2x}$ est également identifiée par spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier par Chen *et al.* [67], après des tests de corrosion accélérés sur des aciers faiblement alliés. Cependant, d'autres auteurs mentionnent une deuxième phase peu cristallisée, la ferrihydrite. Cette phase est notamment identifiée par spectroscopie Mössbauer sur des coupons d'acier au carbone exposés un an en atmosphère arctique [64]. Leidheiser *et al.* [63] identifient la ferrihydrite sur des échantillons d'acier exposés à des cycles humidification – séchage en milieu sulfaté ou chloruré, mais ne la détectent pas sur des échantillons vieillis à l'extérieur. Lorsque le matériau étudié est un acier patinable [69, 61], contenant du cuivre et du phosphore [66] les auteurs penchent plutôt

vers l'identification de la feroxyhyte δ -FeOOH [66, 70, 69, 61]. Enfin, en présence forte de chrome, la phase amorphe n'est pour Usami *et al.* qu'une goethite dont les atomes de fer sont substitués par des atomes de chrome avec une taille de cristallite inférieure à 2 nm, ce qui correspond à des amas cristallins ne contenant que quelques mailles élémentaires, fournissant un diffractogramme des rayons X très mal défini [51].

3.1.2.2. Localisation des phases dans le système de corrosion

Quelques études proposent une répartition des phases dans la couche de corrosion, à partir de l'analyse de poudres prélevées par érosions successives sur des échantillons d'aciers doux [68, 17, 67] et d'aciers patinables [69, 61]. Seule une étude semble s'être attachée à localiser à une échelle microscopique les phases dans le système de corrosion à partir d'analyses en coupes transverses [49].

Tous ces auteurs s'accordent sur une organisation en double couche du système de corrosion, avec une couche interne dense et protectrice, parfois qualifiée de film passif [69] et une couche externe moins dense. La majorité des études montrent que la couche interne est composée principalement [17] voire uniquement de goethite [61], de taille de grains variable [49]. Pour d'autres auteurs, le film passif est composé de maghémite contenant un peu de goethite [67]. Enfin, dans quelques cas, cette couche interne est principalement constituée d'une phase amorphe identifiée comme de la feroxyhyte, avec 10 à 20 %_{mass} de lépidocrocite et parfois d'un peu de goethite [69] pouvant être nanométrique [68].

La couche externe, qui polarise la lumière [68], est quant à elle systématiquement observée dans les couches de rouille protectrices [61]. Elle semble contenir de la goethite et de la lépidocrocite [68, 67], mais aussi de la magnétite [67]. L'emploi de la microspectrométrie Raman permet à Oh *et al.* d'affirmer que la lépidocrocite est localisée principalement dans la couche externe, que ce soit en atmosphère marine, rurale, ou industrielle [49].

Tableau 1.3 : Composition des couches interne et externe observées sur des échantillons corrodés à l'air ou en atmosphère de synthèse à court ou moyen terme.

	Phase identifiée	Type d'échantillon	Milieu et durée d'exposition	Technique employée	Référence
Couche interne	δ -FeOOH 10-20 % _{mass} γ -FeOOH Un peu de α -FeOOH	Acier passivable	Environnement industriel 4,5 et 8 ans	Raman Infrarouge	[69]
	γ -Fe ₂ O ₃ Un peu de α -FeOOH	Aciers faiblement alliés	Corrosion accélérée	FTIR	[67]
	α -FeOOH γ -FeOOH FeO _x (OH) _{3-2x} (0<x<1)	Aciers doux et alliés	Site semi-rural 2,5 ans	IR	[17]
	α -FeOOH nanocristalline γ -Fe ₂ O ₃ si milieu marin	Plusieurs aciers	Environnements variés Plusieurs durées 16 ans	DRX Mössbauer Raman	[49]
	α -FeOOH				[61]
Couche externe	α -FeOOH γ -FeOOH Fe ₃ O ₄ FeO _x (OH) _{3-2x} (0<x<1)	Aciers faiblement alliés	Corrosion accélérée	FTIR	[67]
	γ -FeOOH α -FeOOH	Plusieurs aciers	Environnements variés Plusieurs durées 16 ans	DRX Mössbauer Raman	[68, 49]

3.1.3. Corrosion atmosphérique à très long terme

3.1.3.1. Phases identifiées dans les couches de produits de corrosion

Les études sur les échantillons datant de plusieurs centaines d'années, prélevés sur des fers intégrés au patrimoine bâti médiéval français ou sur des colonnes multiséculaires indiennes (pilier de Dhar en fer phosphoreux) montrent la présence systématique de goethite et de lépidocrocite dans les couches de produits de corrosion [71, 72, 14, 73], ce qui est en accord avec les données à court et moyen terme. De plus, l'étude d'échantillons datés de différentes époques semble indiquer une augmentation de la teneur en goethite avec la durée d'altération [14, 73].

Par ailleurs, l'akaganéite est occasionnellement décelée à proximité des fissures de la couche corrodée et sa présence est fonction, semble-t-il, du lieu d'altération des objets, donc de la facilité aux espèces chlorées d'accéder au système de corrosion. Il est intéressant de noter que dans le cas du pilier de Dhar (Inde), l'akaganéite n'est pas détectée par analyse Mössbauer, alors qu'elle l'est en diffraction des rayons X. Il semble donc que la spectroscopie Mössbauer ne permette pas une identification aisée de l'akaganéite dans un mélange d'oxydes et d'oxyhydroxydes de fer [71, 72].

On retrouve également pour les échantillons anciens les difficultés d'identification de certaines phases, liées en partie au choix de la technique analytique. Ainsi, l'étude d'un corpus ancien par microdiffraction des rayons X sous rayonnement synchrotron permet à Dillmann *et al.* d'identifier la présence de magnétite [14, 73], mais l'étude des mêmes échantillons par la microabsorption des rayons X indique la présence exclusive de fer au degré d'oxydation III, ce qui exclut la magnétite. L'emploi combiné de la microspectrométrie Raman et de l'analyse du préseuil en microabsorption des rayons X, conduit également à identifier une phase différente de la magnétite, qui pourrait être de la maghémite [74] ou une phase peu cristallisée de type ferrihydrite 2 raies [75]. De même, Balasubramaniam *et al.* [71, 72], sur le pilier de Dhar, identifient la magnétite par diffraction des rayons X alors que l'emploi de la spectroscopie infrarouge et la spectroscopie Mössbauer pointent la présence de feroxyhyte.

3.1.3.2. Localisation des phases dans le système de corrosion

L'identification et la localisation fine des différentes phases dans les couches de produits de corrosion formées sur des objets historiques sont le plus souvent effectuées à l'aide de techniques microfocalisées, microdiffraction des rayons X, microspectrométrie Raman ou microabsorption des rayons X, après un repérage en microscopies optique ou électronique à balayage.

Les observations générales du système de corrosion permettent de distinguer trois types de morphologie [73]. La première morphologie correspond à une couche unique, relativement homogène. La deuxième est constituée de deux couches, la première, interne, principalement composée de goethite et la seconde, externe, plus fissurée, contenant de grandes quantité de lépidocrocite, et éventuellement de l'akaganéite lorsque cette phase est présente [75]. On trouve également, dans la couche interne, des marbrures apparaissant plus claires en microscopie optique, qui sont composées de magnétite, maghémite, ferrihydrite ou feroxyhyte. Ces marbrures sont plus ou moins étendues à l'ensemble de la couche de produits de corrosion [74, 75].

Enfin, sur quelques échantillons, on observe une troisième morphologie qui comprend, outre les deux couches déjà mentionnées, une « surcouche » externe contenant des impuretés comme des grains de quartz. Cette surcouche pourrait provenir d'une pollution par les poussières et le ciment des murs de la construction.

3.1.4. Synthèse

Les phases détectées dans les couches de corrosion atmosphérique sont nombreuses, souvent délicates à discriminer et à identifier sans avoir recours à des techniques analytiques croisées incluant l'échelle micrométrique. En revanche, si les phases sont multiples, goethite (α -FeOOH), lépidocrocite (γ -FeOOH), akaganéite (β -FeOOH), magnétite (Fe_3O_4), maghémite (γ -Fe₂O₃) ou encore des oxyhydroxydes amorphes de type ferrihydrite ou feroxyhyte (δ -FeOOH), elles sont similaires pour des expositions allant de quelques mois à plusieurs centaines d'années. Le tableau 1.4 résume un ensemble d'études de la composition des

couches formées dans des conditions de corrosion atmosphérique, en indiquant pour chaque phase la fréquence de son observation et la technique d'analyse employée.

Quelques divergences sont observées dans l'organisation des couches de produits de corrosion. Si l'on peut distinguer jusqu'à trois types de morphologie du système pour la corrosion à long terme, un système en double couche est systématiquement mis en évidence pour des expositions à court et moyen terme. Les trois types de morphologie possibles sur les échantillons anciens sont une couche unique principalement composée de goethite, une double couche constituée de goethite en couche interne et de lépidocrocite à l'extérieur et enfin d'une double couche surmontée d'une « surcouche » contenant des impuretés. Les trois morphologies des couches d'oxydes des échantillons anciens s'expliquent cependant simplement à partir de la structure en double couche des faciès de corrosion obtenus à court et moyen terme. Au cours d'essais de corrosion accélérée en enceinte climatique sur des échantillons anciens munis de leur couche de produits de corrosion initiale, Maréchal *et al.* [74] ont montré que les couches anciennes se délitent après plusieurs cycles humidification-séchage. La structure en couche unique pourrait donc provenir d'une desquamation de la double couche, lorsque les contraintes internes deviennent trop élevées dans les couches épaisses et induisent une rupture de ces dernières. De même, la troisième couche observée est une « surcouche » provenant d'une pollution extérieure. Elle est probablement liée au site de prélèvement des échantillons anciens. Sa présence n'est donc pas le témoin d'une rupture de comportement entre le court et le long terme, mais elle est à prendre en compte dans la mesure où elle pourrait jouer un rôle dans les mécanismes de corrosion ultérieurs.

Tableau 1.4 : Produits de corrosion présents lors d'exposition à court, moyen et long terme à la corrosion atmosphérique.

Phase identifiée	Echantillon	Milieu et durée d'exposition	Technique d'analyse	Référence
Goethite	Toujours présente. Dopée au chrome et nanocristalline dans les aciers patinables		DRX, IR, μ -XAS Raman Mössbauer	[17] [49]
	Lépidocrocite	Toujours présente, en +/- grande quantité	DRX, IR, μ -XANES Raman, Mössbauer	[17] [49]
Akaganéite	Uniquement référencé dans un milieu contenant des ions chlorures.		DRX	[17] [49]
Oxyhydroxyde ferrique amorphe $\text{FeO}_x(\text{OH})_{3-2x}$	Aciers doux	Milieu semi-rural 2,5 ans	IR et IR lointain	[17]
	Aciers faiblement allié	Cycles en labo	FTIR	[67]
Feroxyhyte	Aciers patinables	Milieu semi-rural 2,5 ans	DRX, IR	[66]
	Aciers patinables	Milieu industriel 4,5 à 8 ans	Raman, IR	[69]
	Fer phosphoreux	950 ans	FTIR, Mössbauer	[76]
Ferrihydrite (2 raies ou 6 raies)	Aciers non alliés	Antarctique et Iles de Pâques 1 an	DRX, Mössbauer	[64]
	Aciers	Cycles en laboratoire Premiers stades	Mössbauer	[44]
	Fers anciens	Corrosion sous abri	Raman, μ -XANES	[75]
Magnétite	Aciers doux	Cycles en labo	FTIR	[67]
	Aciers doux Aciers patinables	Industriel 26 ans	DRX, FT-IR	[55]
	Aciers patinables	Industriel Durées variables	DRX	[61]
	Aciers doux	Rural, marin, industriel	DRX	[48]
	Fers anciens	Durées variable (200 à 1500 ans)	μ -DRX sous rayonnement synchrotron	[73]
	Pilier de Dhar	950 ans	DRX	[71, 72]
Hématite	Pilier de Dhar (un seul échantillon)	950 ans	Mössbauer	[71, 72]
Maghémite $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$	Aciers doux	Cycles en labo	FTIR	[67]
	Aciers	Marin	Mössbauer, Raman	[49]
	Aciers non alliés	Antarctique et Iles de Pâques 1an	Mössbauer, DRX	[64]
	Aciers	25 ans	Mössbauer	[44]
	Fers anciens	Corrosion sous abri	μ -XANES, Raman	[74]

3.2. Quantification des produits de corrosion

3.2.1. Proportions des phases dans les couches de produits de corrosion

Quelques études présentent des essais de quantification des phases constitutives du système de corrosion. D'une façon générale, la proportion des phases présentes dépend en premier lieu du milieu d'exposition, marin, rural ou industriel, mais aussi dans une moindre mesure de la technique de quantification utilisée. Ainsi, la diffraction des rayons X semble permettre essentiellement de quantifier la lépidocrocite et la magnétite, mais ne permet pas de quantifier l'akaganéite, même pour des échantillons exposés en milieu marin [48]. La quantification basée sur des diffractogrammes de rayons X semble indiquer la lépidocrocite comme phase majoritaire en milieu industriel [48]. Les études qui reposent sur cette technique peuvent mentionner la présence de phases amorphes, mais l'erreur qui entoure les mesures est souvent au-delà de la dizaine de pour-cent [48] et les valeurs annoncées doivent être considérées avec précautions. Cependant, dans le cas d'aciers passivables exposés à un environnement industriel [69], la spectroscopie infrarouge permet l'identification d'une phase amorphe de type feroxyhyte majoritaire, avec 10 à 20 %_{mass} de lépidocrocite et un peu de goethite. Quelques essais de quantification ont également été proposés à l'aide de la spectroscopie Mössbauer [77] mais il semble que cette technique ne soit pas fiable dans le cas de mélanges d'oxydes complexes [78]. Les différentes études de quantification et les résultats obtenus sont résumés dans le tableau 1.5.

Tableau 1.5 : Quantification des produits de corrosion développés dans différents milieu d'exposition.

Milieu	Composition de la couche	Technique d'analyse	Référence
Marin	Phases amorphes : 5 à 10 % _{mass} Goethite Magnétite	DRX	[48].
	Lépidocrocite < 10 % _{mass}		
Rural	Phases amorphes : 5 à 10 % _{mass} Goethite Magnétite : 20 à 35 % _{mass} Lépidocrocite < 35 % _{mass}	DRX	[48].
	Goethite : 85 % _{mass} Lépidocrocite : 15 % _{mass}		
	Industriel	Phases amorphes : 5 à 10 % _{mass} Goethite Magnétite : 5 à 20 % _{mass} Lépidocrocite : 35 à 70 % _{mass}	DRX
Feroxyhyte majoritaire Lépidocrocite : 10 à 20 % _{mass} Goethite		Infrarouge	

3.2.2. Rapport de « protectivité »

La possibilité de quantifier les produits de corrosion développés au cours de la corrosion atmosphérique a conduit plusieurs auteurs [58-60, 52, 61, 62] à vouloir utiliser cette quantification pour déterminer un facteur d'activité de la corrosion, ou inversement un pouvoir de protection de la couche de produits de corrosion.

Les scientifiques japonais [59, 60, 52, 61], qui travaillent principalement sur la corrosion atmosphérique des aciers patinables, contenant du chrome, du nickel, du cuivre et du phosphore, ont été les premiers à introduire un rapport « phases protectrices/phases réactives » afin de prévoir le pouvoir protecteur de la couche de produits de corrosion. Ce rapport a été défini en 1994 [58] sur la base des recherches de Misawa *et al.* [17], sous la forme α/γ où α représente le pourcentage massique de goethite $\alpha\text{-FeOOH}$ et γ celui de la lépidocrocite, pourcentages quantifiés à partir de diagrammes de diffraction des rayons X.

Certains auteurs ont modifié le rapport α/γ en prenant en compte d'autres phases que la goethite et la lépidocrocite. Le tableau 1.6 résume les différentes propositions. Ainsi, on peut considérer que l'akaganéite et la magnétite sont aussi des phases réactives et Miyuki *et al.* [59, 60] proposent d'introduire un coefficient $\gamma^* = \beta\text{-FeOOH} + \gamma\text{-FeOOH} + \text{Fe}_3\text{O}_4$. Ce rapport semble augmenter avec la durée d'exposition pour atteindre une valeur limite. En reliant les valeurs du rapport α/γ^* aux potentiels mesurés sur différentes couches de produits de corrosion, Kashima *et al.* [61] arrivent à la conclusion qu'une couche peut être considérée comme stable quand le rapport dépasse une valeur de 2 (figure 1.9).

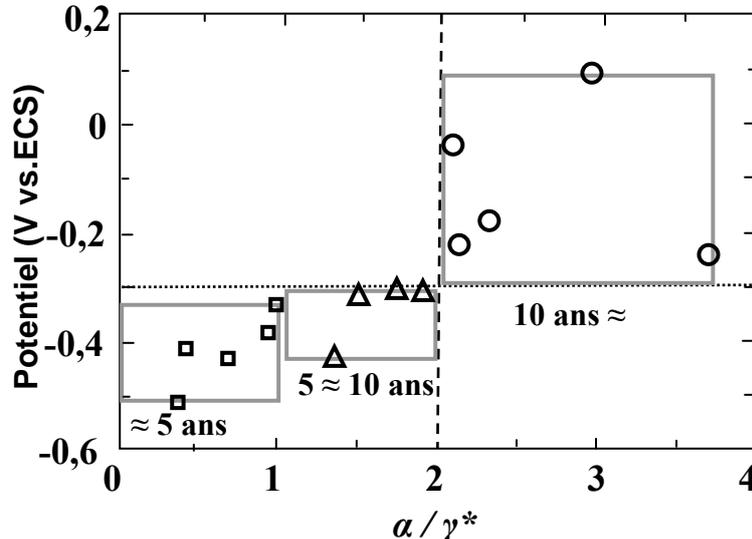


Figure 1.9: Relation entre le rapport de « protectivité », le temps d'exposition et le potentiel mesuré sur des aciers patinables. Le potentiel est mesuré après une immersion de 30 minutes dans une solution de Na_2SO_4 0,1 mol.L⁻¹. (α : $\alpha\text{-FeOOH}$, γ^* : $\gamma\text{-FeOOH} + \beta\text{-FeOOH} + \text{Fe}_3\text{O}_4$ [61].

Kihira *et al.* [52] proposent aussi de modifier le pourcentage α des phases non réactives en introduisant la phase amorphe détectée en diffraction des rayons X tel que :

Équation 1.2 :

$$\frac{\alpha + am}{\gamma^*} = \frac{\% \alpha\text{-FeOOH} + \% \text{amorphe}}{\% \beta\text{-FeOOH} + \% \gamma\text{-FeOOH} + \% \text{Fe}_3\text{O}_4}$$

En effet, cet auteur, qui étudie les aciers patinables, considère que les phases amorphes sont en fait une goéthite nanométrique substituée au chrome donc protectrice [68, 79]. Cependant, Hoerlé *et al.* [62] qui étudient des échantillons anciens, reprennent l'idée du rapport des phases non réactives sur les phases réactives mais avec une toute autre approche, qui se base sur la stabilité électrochimique de ces phases (Figure 1.7, page 20). C'est ainsi qu'à l'inverse des auteurs japonais, ils considèrent la magnétite comme une phase stable. Ils introduisent ainsi les coefficients $\alpha^* = \alpha\text{-FeOOH} + \text{Fe}_3\text{O}_4$ et $\gamma^{**} = \beta\text{-FeOOH} + \gamma\text{-FeOOH}$, ce qui lui permet de définir le nouveau rapport comme :

Équation 1.3 :

$$\frac{\alpha^*}{\gamma^{**}} = \frac{\% \alpha\text{-FeOOH} + \% \text{Fe}_3\text{O}_4}{\% \beta\text{-FeOOH} + \% \gamma\text{-FeOOH}}$$

Cependant, dans cette nouvelle approche, les phases amorphes ne sont plus prises en compte. De plus, les différentes phases sont considérées comme totalement réactives ou non, les comportements intermédiaires ne sont pas non plus appréhendés. Dans l'optique de pouvoir prendre ces comportements en compte, la réactivité en réduction de poudres de produits de corrosion prélevées sur des objets ayant subi des processus de corrosion atmosphérique sous abri pendant plusieurs centaines d'années a été étudiée [27]. Les travaux menés permettent de montrer que le coefficient de réactivité en réduction $\%Q_\tau$ décroît en fonction du temps d'exposition des échantillons (figure 1.10). Ces résultats, bien que partiels dans la mesure où un seul échantillon a été analysé pour chaque durée d'exposition, vont donc dans le sens, aussi bien pour les échantillons vieillis artificiellement [61] que pour des échantillons anciens [27], d'une stabilisation des couches de produits de corrosion avec le temps d'exposition.

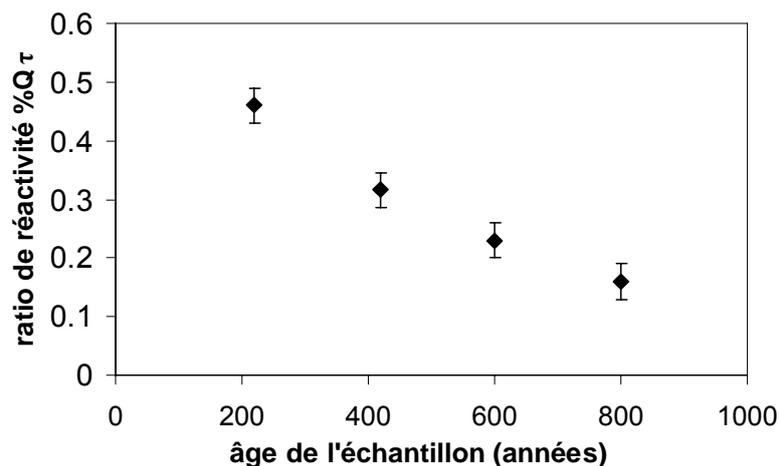


Figure 1.10 : Variation du coefficient de réactivité en réduction $\%Q_\tau$ avec l'âge des échantillons étudiés : Aqueduc de Marly 220 ans, Clef de Voute 420 ans, Cathédrale de Rouen 600 ans et Palais des Papes d'Avignon 800 ans [27].

Tableau 1.6 : Evolution du rapport α/γ .

Référence	Evolution du rapport α/γ
[58] [74]	α/γ $\alpha = \%_{\text{massique}}$ de goethite $\gamma = \%_{\text{massique}}$ de lépidocrocite
Miyuki <i>et al.</i> cité par [52] [61] [73]	α/γ^* $\alpha = \alpha\text{-FeOOH}$ $\gamma^* = \gamma\text{-FeOOH} + \beta\text{-FeOOH} + \text{Fe}_3\text{O}_4$
[52]	$(\alpha + \text{am})/\gamma^*$ am = phases amorphes détectées en DRX $\gamma^* = \beta\text{-FeOOH} + \gamma\text{-FeOOH} + \text{Fe}_3\text{O}_4$
[62]	α^*/γ^* $\alpha^* = \alpha\text{-FeOOH} + \text{Fe}_3\text{O}_4$ $\gamma^{**} = \beta\text{-FeOOH} + \gamma\text{-FeOOH}$

4. Etude des mécanismes de la corrosion atmosphérique sous abri du fer

L'étude des mécanismes de la corrosion atmosphérique du fer s'est développée lorsque les chercheurs se sont intéressés à la formation des patines naturelles sur les aciers de type CortenMC ou aciers patinables. Dans le cadre de ces études, qui ne seront pas reprises ici, le fer ou l'acier doux servait de matériau de référence.

La corrosion atmosphérique étant liée à la présence intermittente d'un film d'électrolyte à la surface de l'objet, ses mécanismes sont régis par le cycle humidification-séchage de la surface considérée. Dans un premier temps, les premiers stades de la corrosion atmosphérique seront décrits, puis l'étude des mécanismes de la corrosion atmosphérique sous abri à long terme, lorsqu'une couche de produits de corrosion couvre le substrat métallique, sera entreprise.

4.1. Etude des premiers stades

Deux méthodologies complémentaires sont en général entreprises pour étudier les premiers stades de la corrosion atmosphérique. La première méthode, la plus classique, consiste à analyser les couches de produits de corrosion formées, pour des temps croissants sur des coupons d'aciers non alliés soumis à un cyclage en enceinte climatique [30, 44, 45]. La seconde méthode, plus récente, permet, à l'aide de dispositifs appropriés une caractérisation *in situ* des composés formés au cours du cyclage [47, 46]. La figure 1.11 présente ainsi le montage particulier utilisé par Yamashita *et al.* [47] pour suivre par diffraction des rayons X sous rayonnement synchrotron les premiers stades de la corrosion atmosphérique dans un milieu recréant les cyclage en humidité, par ajout et retrait d'électrolyte et par balayage d'air sec.

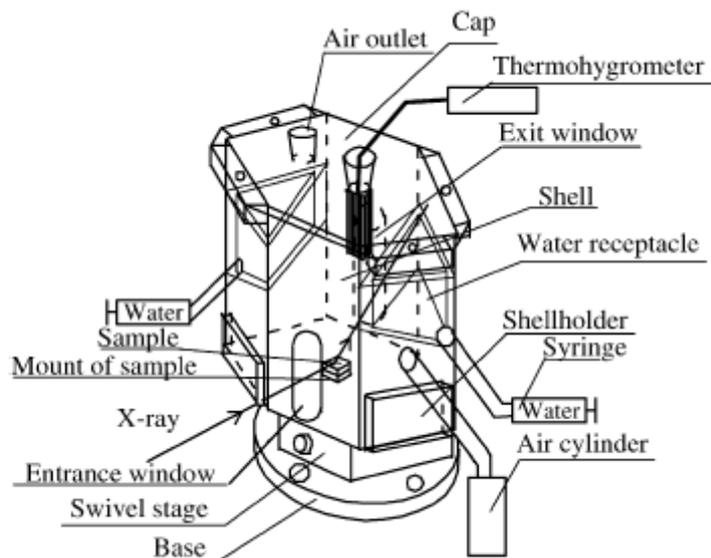


Figure 1.11 : Schéma de la chambre de corrosion utilisée pour l'étude des premiers stades de la corrosion atmosphérique par diffraction des rayons X sous rayonnement synchrotron [47].

D'une façon générale, l'analyse des coupons d'aciers après cyclage montre la présence de goethite et de lépidocrocite dont l'ordre d'apparition n'est pas clair. Cependant, Leidheiser *et al.* identifient par spectroscopie Mössbauer la ferrihydrite puis la lépidocrocite dès les premiers cycles. Après quelques jours d'exposition, la goethite et la maghémite sont également détectées [44]. A l'inverse, Dünnwald et Otto [45] qui étudient par microspectrométrie Raman l'apparition des produits de corrosion sur une surface de fer pur déposé sur un substrat d'or dans une atmosphère synthétique contenant du chlore et du dioxyde de soufre, détectent dès 24 heures d'exposition la présence de goethite, de lépidocrocite ainsi qu'une troisième phase, qui pourrait être un hydroxyde de fer III $\text{Fe}(\text{OH})_3$, et/ou un oxyhydroxyde amorphe $\text{FeO}_x(\text{OH})_{3-2x}$, $x < 1$. On peut encore citer Larroumet *et al.* [46] qui analysent par microspectrométrie Raman *in situ* les premiers stades de la corrosion du fer, et qui identifient en milieu NaCl la présence de rouilles vertes, puis de magnétite et de lépidocrocite.

En se basant sur leur schéma de la formation de la rouille en solution aqueuse (voir figure 1.5), Misawa *et al.* [30] proposent un mécanisme de corrosion atmosphérique différent. L'altération commence par la formation de lépidocrocite qui précipite à partir de l'oxydation des ions FeOH^+ , en solution légèrement acide. Ensuite, un électrolyte plus acide peut dissoudre la lépidocrocite et entraîner la précipitation d'un oxyhydroxyde ferrique amorphe lors du séchage. Ce dernier se transforme en goethite par déprotonation, en consommant des ions hydroxydes. Le cyclage en humidité accélère le processus, notamment au niveau de la précipitation et de la transformation avec déprotonation et déshydratation.

D'autre part, Yamashita *et al.* [47] identifient par diffraction des rayons X sous rayonnement synchrotron, la formation, *in situ*, au cours des premiers cycles humidification-séchage de composés mal cristallisés de type $\text{Fe}(\text{OH})_2$ et $\text{Fe}(\text{OH})_3$. Au cours de la suite du cyclage, la composition de l'électrolyte influence la nature des phases qui se développent. La goethite se

forme préférentiellement lorsque l'électrolyte contient du sulfate de sodium Na_2SO_4 , alors que l'akaganéite est présente lorsque l'électrolyte contient du chlorure de sodium.

Ces résultats contradictoires indiquent que les premiers stades de la corrosion atmosphérique sous abri sont difficiles à étudier, car la nature des produits de corrosion formée dépend fortement de la composition, de la concentration et de l'épaisseur de la couche d'électrolyte déposée sur le fer ainsi que de l'état de surface du substrat métallique [80].

Dans tous les cas, la formation progressive d'un film mince et brun est observée au cours du cyclage. Durant toute la durée de formation de cette première couche de produits de corrosion, l'oxygène de l'air diffuse à travers l'électrolyte et se réduit directement à la surface du métal, oxydant celui-ci en ions ferreux et ferriques qui vont progressivement précipiter et couvrir le substrat métallique. Lors de l'étape de précipitation, des mesures d'impédance ont montré que la vitesse de corrosion est limitée par les mécanismes anodiques qui entraînent la formation d'une couche de produits de corrosion agissant comme une passivation [80]. Lorsque cette couche couvre totalement le métal et commence à atteindre une certaine épaisseur, les mécanismes mis en jeu sont modifiés et s'approchent de ceux de la corrosion atmosphérique à long terme.

4.2. Etude des mécanismes de la corrosion atmosphérique sous abri à long terme

Les premières études concernant les mécanismes de la corrosion sous abri d'un substrat métallique couvert d'une couche plus ou moins épaisse de produits de corrosion datent des années 1930. On peut citer Vernon *et al.* [81] et Buckowiecki [82] qui ont montré pour la première fois que la corrosion atmosphérique ne pouvait être décrite par une simple réaction d'oxydation. Ils ont mis en évidence la notion de cyclage en humidité et ont montré que les processus impliqués mettaient en jeu des cinétiques de réactions électrochimiques. Sur cette base, Schikorr [83] a proposé un modèle de « régénération de l'acide ». Pour cet auteur, les oxydes de fer se forment dans les zones où le pH est acide et la présence de dioxyde de soufre catalyse les réactions de corrosion, par la formation d'acide sulfurique qui est régénéré au cours du cyclage en humidité. Evans et Taylor [84] ont été les premiers à proposer un modèle basé sur des réactions électrochimiques, qu'ils appellent « cycle électrochimique » et qui prédomine sur le cycle de « régénération de l'acide ». Ce mécanisme contrôlé par un cycle humidification-séchage est vérifié expérimentalement par Stratmann *et al.* [56, 57] et présenté sur la figure 1.12. Le cycle se divise en trois stades définis par l'évolution de l'épaisseur du film d'électrolyte à la surface de l'objet. On distingue ainsi une première étape de mouillage, une seconde correspondant à la période humide où l'électrolyte possède une épaisseur notable et constante et une troisième étape de séchage. Durant ces trois étapes, les consommations de fer (trait en pointillé gras) et de l'oxygène (trait plein gras) ont été suivies et leurs évolutions constituent la base de la discussion des processus de corrosion mis en jeu [56, 57].

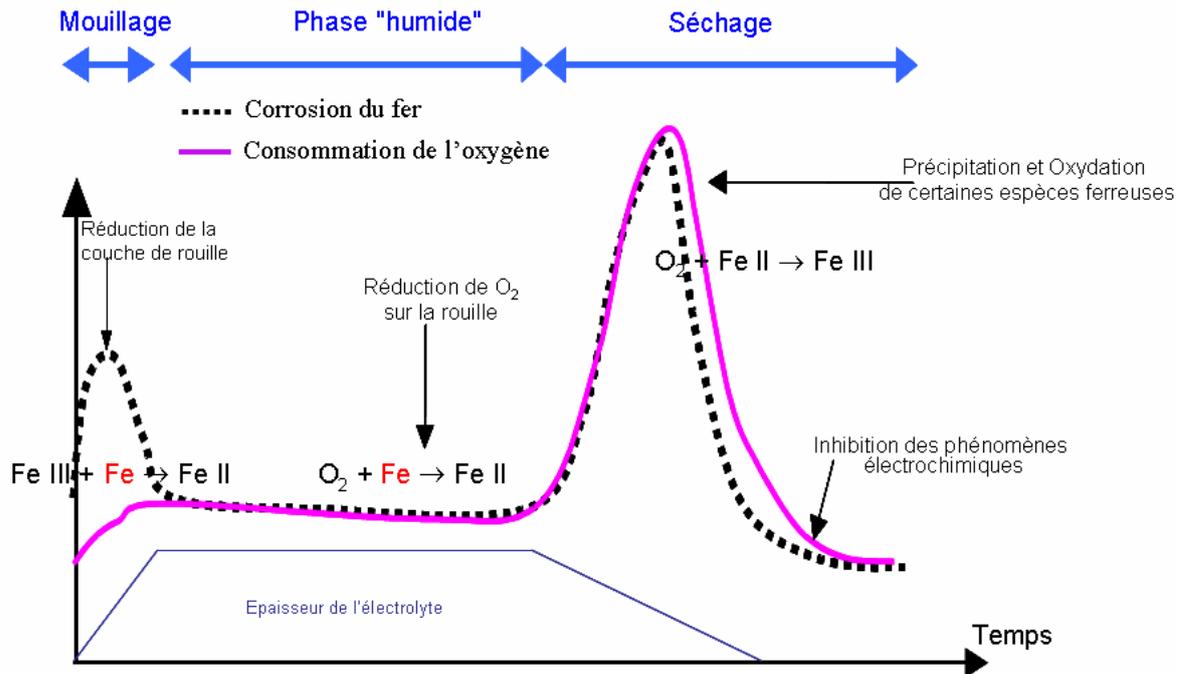


Figure 1.12 : Cycle humidification séchage de Stratmann.

4.2.1. Mouillage

4.2.1.1. Description

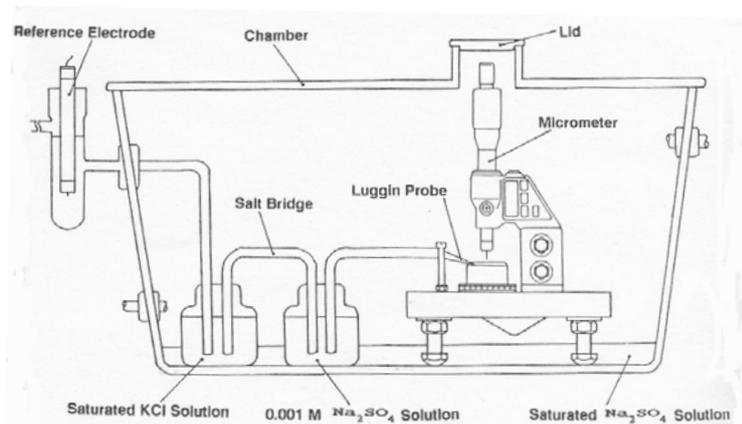
Durant l'étape de mouillage, c'est-à-dire lors de la formation du film d'électrolyte à la surface du métal, la dissolution anodique du fer débute. Les électrons produits par la réaction d'oxydation doivent être consommés par une réaction de réduction. Evans et Taylor [84] et Suzuki *et al.* [85] émettent l'hypothèse que ce n'est pas la réduction de l'oxygène dissous (oxydant disponible dans le milieu) qui entre en jeu au cours de cette phase. Cette hypothèse a été confirmée expérimentalement par Matsushima et Ueno [86] puis par Stratmann *et al.* [87, 57, 7]. Ces derniers ont développé un montage spécifique qui permet d'évaluer simultanément les vitesses de corrosion et les potentiels de corrosion des surfaces de fer pendant plusieurs cycles humidification-séchage [87, 57, 7]. Si ce n'est pas l'oxygène dissous qui se réduit, il faut supposer qu'une autre espèce présente dans le milieu est susceptible de consommer les électrons produits par l'oxydation du fer. Pour expliquer ce phénomène, Stratmann *et al.* remarquent que la couche de rouille n'est pas conductrice et que l'oxygène dissous ne peut donc pas être réduit dans l'électrolyte présent à la surface de cette couche, le transfert d'électrons étant impossible. De plus, la surface métallique en contact avec l'électrolyte au travers de la couche de produits de corrosion est très faible et difficile d'accès car l'électrolyte qui contient l'oxygène doit diffuser à travers une couche épaisse, via des pores tortueux de diamètre le plus souvent nanométrique. La réduction du dioxygène dissous ne peut donc pas correspondre aux vitesses de corrosion élevées observées pendant la phase de mouillage et il est donc nécessaire de trouver une autre espèce, dans la couche de corrosion elle-même, pouvant jouer le rôle d'oxydant.

4.2.1.2. Etudes de la phase de mouillage

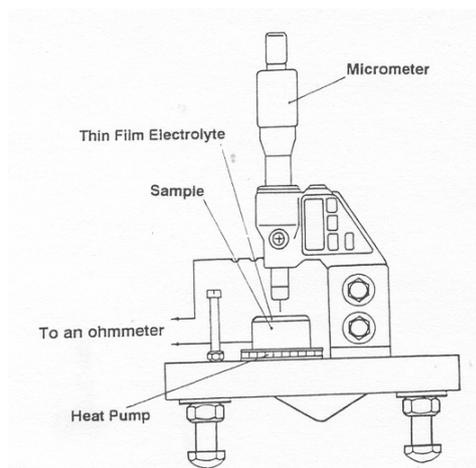
La nécessité de trouver, dans la couche de produits de corrosion elle-même, une phase susceptible de se réduire a favorisé l'émergence de nombreuses études sur les propriétés électrochimiques des différentes phases et sur les mécanismes de réduction des phases considérées comme réactives. Ces études ont en général été menées en cellule électrochimique classique avec un montage à trois électrodes. Dans ce cas, l'électrolyte est considéré comme un film d'épaisseur infinie [84, 85, 70, 56, 45, 27]. Cependant, certains auteurs se sont attachés à étudier la réduction des différentes phases à l'aide d'un montage spécifique où l'électrolyte est sous la forme d'un film mince, donc dans des conditions plus proches de celles de la corrosion atmosphérique [41, 88, 89] (figure 1. 13).

La réduction des phases oxydées est réalisée soit par un couplage galvanique avec le substrat métallique [84, 85], soit en imposant un potentiel réducteur sur la couche de produits de corrosion isolée [70, 56, 45, 41].

a.



b.



c.

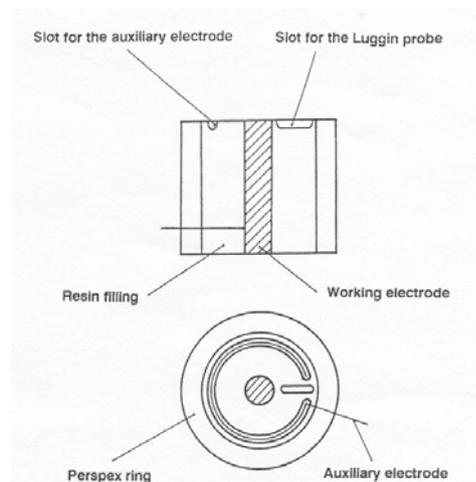


Figure 1. 13 : Montage expérimental utilisé par Zhang et Lyon pour l'étude des processus électrochimique sous un film mince d'électrolyte. **a.** Vue générale et détails **b.** sur la méthode de mesure de l'épaisseur d'électrolyte et **c.** sur le montage des électrodes [88, 89].

4.2.1.2.1. Etude de la réduction des couches de produits de corrosion

D'une façon générale, les différents auteurs s'accordent pour conclure que la lépidocrocite et les phases amorphes, lorsqu'elles sont présentes, ont la capacité de se réduire. Le cas de la goethite est moins clair, elle est stable pour certains [85, 70], mais réductible pour d'autres [45]. En fait tout dépend de la valeur du potentiel imposé aux couches isolées de produits de corrosion au cours de la réduction. Sous un potentiel de -0,3 V/ECS pendant 24 heures, la goethite (α -FeOOH) et la lépidocrocite (γ -FeOOH) sont stables, alors que les phases amorphes disparaissent. En diminuant le potentiel à -0,5 V/ECS, la goethite reste stable, mais la lépidocrocite se réduit et pour des potentiels inférieurs à -0,6 V/ECS, la goethite se réduit également [45].

Pour les réductions effectuées sans contrôle de pH, la réduction de la lépidocrocite, tout comme celle des phases amorphes et de la goethite, quand elle a lieu, semble former de la magnétite [84, 85, 70, 56, 45]. Cependant, plusieurs auteurs mentionnent la présence de phases intermédiaires. Ainsi, au cours de la réduction des phases amorphes à un potentiel de -0.3 V/ECS, Dünwald et Otto [45] proposent, sans pouvoir le démontrer, la formation d'une couche d'hydroxyde ferreux $\text{Fe}(\text{OH})_2$ en surface et Stratmann *et al.* montrent que, dans les premières étapes de la réduction, une espèce intermédiaire de fer II est formée avant l'apparition de magnétite [56]. La spectroscopie Mössbauer permet à ces auteurs de supposer la présence d'une phase qu'ils appellent « lépidocrocite réduite » γ -Fe.OH.OH, ayant la même structure cristallographique que la phase mère mais un degré d'oxydation +II [41]. Cette espèce intermédiaire, qui forme une couche réduite à la surface de la lépidocrocite, n'est formée que dans les premières étapes de la réduction, car dès que la concentration en ions Fe^{2+} augmente dans la solution, la magnétite est susceptible de se former. Stratmann et Hoffmann mentionnent aussi que les vitesses de réduction des oxyhydroxydes FeOOH dépendent de nombreux paramètres comme le potentiel imposé, la concentration en ions Fe^{2+} dans l'électrolyte, le pH... [41]. Ils estiment qu'un pH acide accélère la formation d'ions Fe^{2+} libres alors qu'une concentration élevée en ions Fe^{2+} et un pH basique favorise la formation de magnétite.

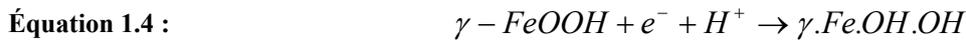
La plupart des auteurs, après avoir formé la magnétite par réduction, étudient sa capacité à se réoxyder. Pour certains, cette phase est stable et ne peut être réoxydée, ni par polarisation anodique ni par remise à l'air pendant plusieurs semaines [45]. Pour d'autres auteurs, elle peut se réoxyder partiellement ou totalement, mais les avis divergent alors sur le (ou les) produit(s) formé(s) [84, 70, 56, 41, 88, 89]. Le produit de la réoxydation peut être un oxyhydroxyde, formé grâce à l'apport d'oxygène gazeux au système [84] ou par oxydation en milieu sulfate de sodium, oxyhydroxyde identifié comme de la lépidocrocite par Keiser *et al.* [70]. Stratmann *et al.* sont plus nuancés : selon eux, deux cas peuvent se présenter en fonction de la nature de la phase réduite. Si la phase intermédiaire γ -Fe.OH.OH est encore présente, elle s'oxyde directement en lépidocrocite [41]. En revanche, si la magnétite a été formée, cette dernière peut être partiellement réoxydée en maghémite si l'on impose un potentiel anodique élevé (>800 mV). La formation de maghémite est elle aussi réversible, et l'on forme de nouveau la magnétite lorsque le potentiel devient cathodique et descend sous -400 mV [56]. Cox et Lyon [88, 89], qui étudient la réoxydation de la magnétite sous un film mince d'électrolyte, n'observent pas la transformation directe de la magnétite en oxyhydroxydes.

Cependant, ils montrent que la magnétite et la maghémite peuvent se réduire pour former un hydroxyde de fer II, celui-ci étant susceptible de former des oxyhydroxydes.

4.2.1.2.2. Etude des mécanismes de réduction de la lépidocrocite

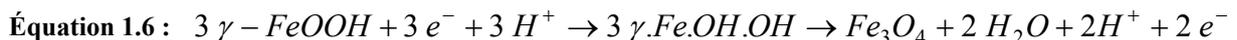
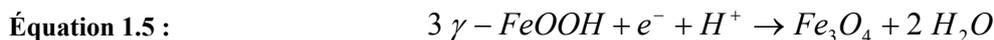
Les différents auteurs s'accordent pour considérer la lépidocrocite comme la principale phase susceptible de se réduire lors du stade de mouillage. Aussi, les mécanismes de réduction de cette phase ont été plus particulièrement étudiés.

Stratmann et Hoffmann [41] proposent la réaction de réduction suivante à partir de la lépidocrocite, dans le cas où la concentration de Fe^{2+} dans les pores est inférieure à 4 % :



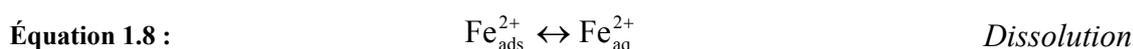
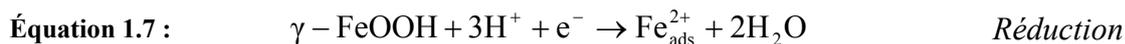
Le composé intermédiaire γ -Fe.OH.OH, nommé lépidocrocite réduite et identifié par Stratmann et Hoffmann [41] au moyen de la spectroscopie Mössbauer, serait une lépidocrocite contenant du Fe^{II} dans des sites de Fe^{III} et des ions HO^{-} dans des sites de l'oxygène. Les analyses Mössbauer semblent par ailleurs montrer que le fer est plus fortement lié à la maille du composé γ -Fe.OH.OH que dans le cas d'un hydroxyde de fer $Fe(OH)_2$ qui possède une structure semblable à celle d'un gel. Le dopage en ions Fe^{2+} de la structure γ -Fe.OH.OH fait que la lépidocrocite réduite est un conducteur électronique, et sa structure cristallographique qui présente une surstœchiométrie en Fe^{II} permet aussi une conduction ionique [41]. L'équation 1.4 nécessite un apport d'électrons, ce qui implique que la réaction ait lieu à l'interface métal/oxyde, et que le front de réduction avance dans la couche d'oxyde, car γ -Fe.OH.OH est supposé être un conducteur. Les propriétés conductrices de la couche de rouille changent donc avec la progression du front de réduction, mais cette progression reste limitée et Stratmann *et al.* suggèrent que la réduction de la lépidocrocite n'opère que sur quelques monocouches à partir de la surface des pores [56]. Cette réaction de réduction qui conduit à la formation de γ -Fe.OH.OH étant rapide et réversible, la transformation directe à l'état solide est plus probable que le mécanisme de dissolution - précipitation.

Au-delà d'une concentration de 4 % en ions Fe^{2+} dans les pores, les analyses Mössbauer indiquent une formation irréversible de magnétite, ce qui implique la mise en jeu des réactions suivantes :



On peut supposer que la lépidocrocite peut se transformer directement en magnétite par réduction, ou que la magnétite puisse être formée à partir de la phase intermédiaire γ -Fe.OH.OH, lorsque la concentration en ions Fe^{2+} devient importante.

Antony *et al.* [90] ont également étudié la réduction électrochimique de la lépidocrocite, sous forme de films mince déposés électrochimiquement sur un substrat d'or polycristallin dans différentes solutions alcalines, contenant des anions tels que Cl^- , SO_4^{2-} , HCO_3^- . Les expériences de réduction menées en couplage avec une microbalance à quartz montrent que la réduction de la lépidocrocite implique un transfert de trois protons et d'un électron. Ce résultat est en contradiction avec l'hypothèse de réduction en phase solide, mécanisme qui implique le transfert d'un seul proton et d'un électron. Le seul mécanisme en accord avec ces expériences est une réduction de la lépidocrocite en Fe^{2+} impliquant une étape de dissolution :



Le produit de la réduction est un ion ferreux adsorbé $\text{Fe}_{\text{ads}}^{2+}$. Lorsque le pH augmente, la désorption de cet ion $\text{Fe}_{\text{ads}}^{2+}$ est favorisée, ce qui déplace l'équilibre de l'équation 1.7 vers la consommation de lépidocrocite $\gamma\text{-FeOOH}$. La nature de l'anion du solvant ne semble pas avoir d'influence pour des pH proches de la neutralité. Cependant, lorsque l'on se place dans des solutions plus basiques, autour de $\text{pH} = 9$, les vitesses de réduction électrochimique sont identiques dans des solutions contenant des ions chlorure ou sulfate, mais ont tendance à diminuer en présence d'ions carbonates.

4.2.1.3. Synthèse

En conclusion, on peut noter que durant la phase de mouillage, c'est la couche de produits de corrosion elle-même qui est responsable de la corrosion. La dissolution anodique du métal est ainsi équilibrée par la réduction d'un constituant de cette couche. La lépidocrocite est la phase dont la réduction est la plus probable, cependant les phases amorphes semblent se réduire pour des potentiels plus faibles [45]. Lors de l'étape de mouillage, la consommation d'électrons peut donc correspondre à la réduction de plusieurs phases.

4.2.2. Phase humide

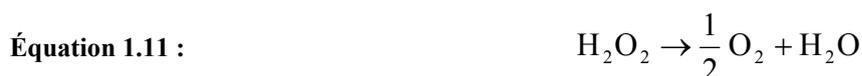
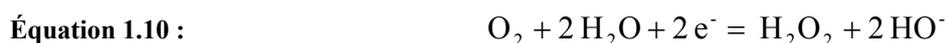
4.2.2.1. Description

Ce stade du cycle humidification-séchage correspond à la mise en place d'une épaisseur d'électrolyte constante et uniforme à la surface de l'échantillon, donc sur la couche de produits de corrosion existante et partiellement réduite. La figure 1.12 montre que les consommations en fer et en oxygène dissous sont identiques, ce qui indique que la réaction cathodique correspond à la réduction de l'oxygène dissous dans l'électrolyte et que la réaction anodique est l'oxydation du substrat métallique. Plusieurs études [91-93, 57, 7, 94, 88, 95-97] ont été menées, d'une part, pour savoir si cette étape est sous contrôle anodique ou cathodique, et d'autre part pour déterminer le lieu de réduction de l'oxygène dans le système de corrosion.

4.2.2.2. Etude cinétique de l'étape humide

Pour savoir si cette étape est sous contrôle anodique ou cathodique, plusieurs auteurs ont étudié l'influence de l'épaisseur d'électrolyte sur la vitesse de réduction [91, 93, 94, 88, 95-97]. Ces études ont montré que la vitesse de réaction augmente lorsque l'épaisseur de l'électrolyte diminue, jusqu'à une épaisseur critique, au-delà de laquelle on observe une chute des vitesses de corrosion. Si l'on considère le système sous contrôle cathodique, l'augmentation du courant de réduction s'explique par la diminution du chemin que l'oxygène doit parcourir, par diffusion, avant de se réduire lorsque l'épaisseur du film d'électrolyte diminue. Cependant, on ne peut exclure que l'oxygène soit transmis à travers l'électrolyte vers l'électrode non seulement par diffusion, mais également par convection [91].

Les mécanismes de réduction de l'oxygène en présence d'oxydes de fer ne sont pas encore totalement établis [98-101]. En effet, différents mécanismes peuvent être proposés, qui diffèrent par le nombre d'étapes d'adsorption ou par le nombre d'électrons échangés (de 2 à 4). Le point commun entre les différents mécanismes est la formation d'un intermédiaire catalytique H_2O_2 , comme le montre le schéma réactionnel proposé par Vago et Calvo [100] par exemple :



Le mécanisme dépend en particulier de la différence de potentiel, ainsi que de la nature de l'oxyde ou de l'(oxy-)hydroxyde sur lequel la réaction a lieu. Le fer à l'état d'oxydation +II, formé lors du mouillage, catalyse en effet la décomposition de H_2O_2 . La vitesse de réduction est ainsi accélérée sur de la magnétite ou sur une lépidocrocite réduite [99-101]. Les nombreuses variantes des mécanismes proposés, qui dépendent souvent de cas particuliers, conduisent, à la réaction de réduction globale :



4.2.2.3. Localisation des sites de réduction de l'oxygène

Il n'existe que quelques travaux utilisant des techniques électrochimiques et dont l'objectif est la localisation des sites de réduction de l'oxygène durant le stade humide [7, 95]. Les fortes valeurs de courant cathodique observées au cours de ces études ne sont pas compatibles avec une réduction de l'oxygène sur le métal. La réaction de réduction du dioxygène aurait donc lieu, du moins en grande partie, à la surface extérieure de la couche de rouille. Cette surface, qui joue le rôle de cathode, est constituée de la phase réduite conductrice produite lors de l'étape de mouillage (γ -Fe.OH.OH ou Fe_3O_4) et en contact avec le substrat métallique [7]. Les réactions anodiques et cathodiques seraient donc découplées, l'oxydation du fer prenant place au niveau des pores sur le métal en contact avec l'électrolyte. Ces résultats ont été obtenus pour un substrat métallique couvert d'une couche micrométrique de produits de corrosion et

non pas dans le cas de couches épaisses de produits de corrosion développés en conditions atmosphériques. Dans ce cas, aucune étude n'a été publiée et on ne peut confirmer les hypothèses posées pour les couches fines de produits de corrosion. Les sites de réduction de l'oxygène peuvent prendre place en différents endroits du système de corrosion, en fonction des propriétés de la couche de corrosion. Si cette dernière présente des propriétés conductrices, les électrons peuvent circuler dans la couche de corrosion, et les réactions cathodiques et anodiques peuvent alors être délocalisées. Dans ce cas, la réaction de réduction de l'oxygène a lieu à l'interface produits de corrosion/milieu externe. Dans le cas contraire, si la couche de corrosion est isolante électriquement, les réactions d'oxydation et de réduction doivent avoir lieu au même endroit, c'est-à-dire à l'interface métal/produits de corrosion. Une troisième hypothèse est à prendre en compte, celle de marbrures conductrices présentes dans la couche de corrosion et en contact avec le métal, auquel cas la réduction de l'oxygène peut se localiser au sein même de la couche, le long de ces marbrures conductrices.

Quelques études, réalisées par Vega [102, 103] et Chitty [104], existent sur la localisation des sites cathodiques de l'oxygène dans des milieux saturés en eau dans le cadre de la corrosion respectivement dans les sols et dans les liants hydrauliques. Ils ont pour cela replacé des échantillons anciens, couverts de leurs produits de corrosion, dans des conditions d'altération dans un milieu saturé en eau contenant un isotope de l'oxygène gazeux $^{16}\text{O}_2$, l'oxygène $^{18}\text{O}_2$. La détection de cet isotope par analyse par réaction nucléaire (NRA) a montré un fort enrichissement isotopique à l'interface métal/oxyde, suivi d'une queue de diffusion dans la couche de produits de corrosion (figure 1.14). Ces expériences indiquent une localisation de la réduction de l'oxygène à l'interface métal/oxyde. Des expériences en cellule de diffusion ont par ailleurs permis d'estimer la valeur du coefficient de diffusion effectif de l'oxygène dans des couches de produits de corrosion en milieu saturé. Ce coefficient de diffusion effectif permet de calculer une vitesse de corrosion, en bon accord avec les vitesses de corrosion mesurées en milieu oxygène 18. Ils concluent de cette concordance que l'étape limitante est la diffusion de l'oxygène dissous à travers la couche de produits de corrosion, jusqu'à l'interface métal/oxyde où les réactions anodique et cathodique ont lieu.

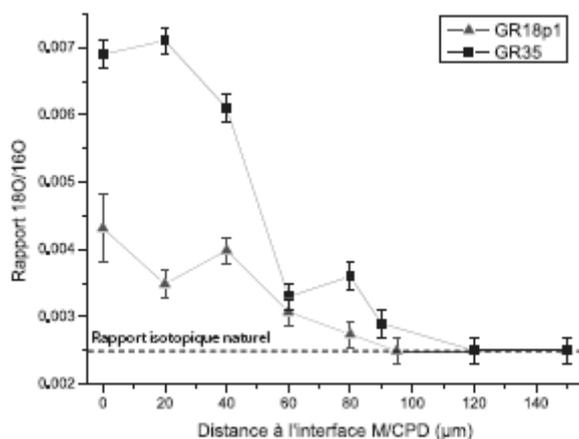


Figure 1.14 : Profils isotopiques de l'oxygène ^{18}O présentant un enrichissement à l'interface Métal/Couche de produits denses après 18 (▲) et 35 (■) semaines d'exposition, d'après Chitty [104].

4.2.3. Séchage

4.2.3.1. Description

Cette étape correspond à la diminution de l'épaisseur de l'électrolyte, et peut être divisée en deux parties. En effet, au début du séchage, la diminution de l'épaisseur de l'électrolyte entraîne une forte augmentation de la vitesse de réaction donc de la consommation d'oxygène et de fer. La vitesse de corrosion est alors plus rapide, mais lorsque l'on atteint une valeur critique de l'épaisseur de l'électrolyte, on observe une chute brutale du courant d'oxydation du fer, puis du courant de réduction de l'oxygène, en raison de la « dislocation » du film d'eau [91-93, 57, 7, 94, 88, 95-97].

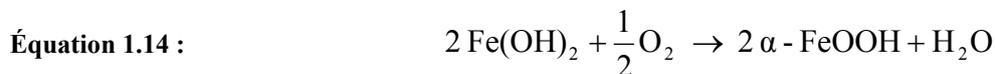
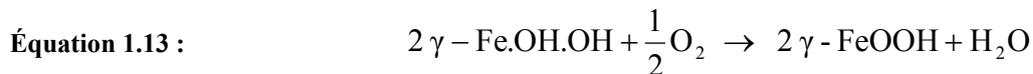
4.2.3.2. Etude de l'arrêt des réactions électrochimiques

La chute de la vitesse de corrosion semble liée à la présence d'une couche de produits de corrosion à la surface du substrat métallique. En effet, le courant cathodique reste constant lors de la diminution de l'épaisseur du film d'électrolyte dans le cas de travaux sur du fer « nu » [96]. Sur ce type de substrat, la seule influence de l'épaisseur du film d'électrolyte est le transfert du contrôle des vitesses des réactions de corrosion qui sont limitées par la dissolution de l'oxygène et non plus par la diffusion, lorsqu'on passe sous une valeur d'épaisseur critique du film.

Certains auteurs ont suggéré que l'arrêt des réactions de corrosion était dû à la diminution de la surface des zones anodiques et cathodiques au cours du séchage, ce qui conduit à l'interruption des réactions électrochimiques, par manque d'électrolyte [94]. Cependant, il semble peu probable que les deux réactions s'arrêtent simultanément, et plusieurs travaux suggèrent plutôt un mécanisme lié à la passivation, avec des vitesses de réaction non plus contrôlées par la réaction cathodique (diffusion de l'oxygène), mais par la réaction anodique [92, 93]. La diminution de l'épaisseur de l'électrolyte entraîne une augmentation de la concentration en espèces dissoutes, espèces formées durant les deux premières étapes du cycle. Ces espèces qui finissent par atteindre leur limite de solubilité précipitent et couvrent la surface. Le courant anodique est alors limité à la fois par le blocage des sites anodiques et par la diffusion des espèces dissoutes. De plus, la réduction de l'oxygène qui consomme des électrons et conduit à la formation d'ions hydroxydes et donc à un pH plus alcalin entraîne un décalage des valeurs de potentiel vers le domaine anodique [57, 105, 97]. Le courant de réduction devient alors plus faible, et le système passe sous contrôle anodique. Tous ces mécanismes sont probablement plus ou moins impliqués, à différents moments du séchage.

Par ailleurs, le passage du système à des potentiels plus anodiques entraîne la réoxydation des espèces ferreuses réduites lors de la phase de mouillage (lépidocrocite réduite γ -Fe.OH.OH et/ou magnétite Fe₃O₄). La nature des phases formées pendant la réoxydation est incertaine, les réactions d'oxydation pouvant conduire à la régénération de la lépidocrocite à partir de la phase γ -Fe.OH.OH (équation 1.13), ce qui permet à un nouveau cycle de prendre place [56] ou à la formation de maghémite à partir de la magnétite, ce qui entraîne des changements de composition de la couche de produits de corrosion. De plus, les ions Fe²⁺ formés par la dissolution du métal peuvent, lorsque leur concentration est suffisante, précipiter sous forme

d'hydroxyde et conduire, à terme, à la formation de goethite (équation 1.14). L'augmentation de pH due à la réduction de l'oxygène favorise par ailleurs la précipitation des hydroxydes.



4.2.4. Synthèse

Le cycle humidification – séchage comporte trois étapes, le mouillage, la période humide, et le séchage. Durant le stade de mouillage, une ou plusieurs phases constitutives du système de corrosion peuvent jouer le rôle d'oxydant et se réduire alors que le substrat métallique s'oxyde. Au cours de la seconde étape du cycle, le stade humide, la réaction anodique est toujours l'oxydation du fer et la réaction cathodique associée correspond à la réduction de l'oxygène dissous dans l'électrolyte. Il semble que la phase réduite lors de la première étape soit une phase conductrice et serve de site de réduction de l'oxygène. Cette étape est sous contrôle cathodique diffusionnel, l'étape limitante étant la diffusion de l'oxygène dissous au travers de l'électrolyte.

Au début du séchage, la diminution de l'épaisseur de l'électrolyte, et donc du chemin de diffusion de l'oxygène, entraîne un pic d'activité de l'oxydation du fer. A la fin du séchage, l'électrolyte atteint une épaisseur critique, ce qui, ajoutée à la concentration élevée des espèces dissoutes liées au pic d'activité de la corrosion, entraîne la précipitation d'hydroxyde ferreux. La vitesse d'oxydation du fer chute alors rapidement, et le système passe sous contrôle anodique. La polarisation de la couche de produits de corrosion à des potentiels plus élevés entraîne une réoxydation des espèces réduites lors de la première étape du cycle. Cette réoxydation favorise une légère consommation d'oxygène à la fin du séchage (figure 1.12) et conduit à reformer la lépidocrocite, ou entraîne la formation de nouvelles phases, comme la goethite. Les modifications éventuelles de la composition et de la structure de la couche au cours d'un cycle peuvent en changer les propriétés électrochimiques et faire varier son comportement au cours des cycles suivants.

4.3. Paramètres influençant la corrosion atmosphérique du fer

L'influence des facteurs environnementaux (couple humidité relative-température, pluviométrie) a été discutée lors de la description du contexte de cette étude. Cette partie va donc nous permettre de détailler plus finement l'influence des éléments mineurs endogènes ou exogènes, souvent considérés comme des polluants, sur les mécanismes de la corrosion atmosphérique sous abri à plus ou moins long terme.

4.3.1. Influence des éléments mineurs exogènes : rôle des polluants

4.3.1.1. Polluants atmosphériques

Les polluants atmosphériques les plus influents dans le cas de la corrosion atmosphérique sous abris sont le dioxyde de soufre SO_2 (caractéristique des atmosphères industrielles) et les ions chlorures (atmosphères maritimes et/ou industrielles) [11].

Le SO_2 , très soluble dans l'eau, favorise la condensation. Sa dissolution augmente la conductivité et acidifie l'électrolyte par la production d'acide sulfureux et/ou sulfurique. La vitesse de corrosion a donc tendance à augmenter en sa présence (figure 1.4.b, page 13). Cependant, à long terme, il y a formation d'une couche de rouille dense et protectrice. D'après Marco *et al.* [64], le dioxyde de soufre peut stabiliser la goethite et ainsi favoriser sa formation. Dans des couches de produits de corrosion anciennes, la teneur en soufre peut varier de cent à plusieurs milliers de ppm en masse et cet élément peut être localisé dans la « surcouche » aussi bien que dans la zone interne des produits de corrosion, ce qui implique des phénomènes de transports important des espèces dissoutes, vraisemblablement au travers des pores [73].

Les ions chlorures facilitent d'une manière générale la formation d'un électrolyte très conducteur et acide. De plus, ils changent la nature des produits de corrosion. En leur présence, une espèce peu protectrice se forme, l'akaganéite $\beta\text{-FeOOH}$. La vitesse de corrosion en présence d'ions chlorures est généralement élevée, ce qui peut entraîner une rapide disparition des objets métalliques, notamment placés en bord de mer. Cependant, lorsque des ions chlorures sont détectés sur des échantillons anciens, ils ne sont identifiés que dans la couche externe des produits de corrosion [14].

4.3.2. Influence des éléments mineurs : rôle de la composition de l'acier

4.3.2.1. Phosphore

Certains minerais étant phosphoreux, il faut s'attendre à rencontrer cet élément (en solution solide ou sous forme d'inclusions) dans les échantillons. D'après Balasubramaniam et Kumar, et Dillmann *et al.*, le phosphore facilite la formation d'ions ferriques et favorise l'émergence d'une couche de rouille dense [76, 72]. Il peut également entraîner la formation de phosphates insolubles de type $\text{FePO}_4 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ dans les pores.

L'interprétation des effets bénéfiques du phosphore reste controversée et les opinions divergent quant à sa spéciation dans la couche de produits de corrosion. L'étude de l'effet du phosphore sur la corrosion atmosphérique d'aciers faiblement alliés semble indiquer que les complexes de fer II se transforment en phase de feroxyhyte amorphe lorsque le phosphore est présent dans l'acier. Cette phase $\delta\text{-FeOOH}$ forme une rouille compacte qui améliore la résistance à la corrosion de l'acier [66]. Il a par ailleurs été montré expérimentalement que la ferrihydrite est stabilisée en présence de phosphate en solution aqueuse [106].

Une étude de la distribution du phosphore dans un système de corrosion ancien [73] semble indiquer que cet élément ne diffuse pas dans l'ensemble de la couche d'oxydes. En effet, lorsque la matrice métallique présente localement des teneurs supérieures à 1000 ppm de

phosphore, les oxydes proches de cette zone sont riches en phosphore, mais le reste de la couche oxydée en est dépourvue.

4.3.2.2. *Cuivre*

La présence de cuivre dans l'acier semble favoriser la formation d'un oxyde amorphe [66, 107], ou présentant des tailles de cristallites nanométriques [49] et conduire à l'apparition d'une couche de rouille uniforme, sans fissures. Cet élément permettrait ainsi de diminuer les vitesses de corrosion [108]. L'explication de ces effets est encore controversée (catalyse de la formation d'espèces ferriques, rôle électrochimique...) tout comme la spéciation de cet élément dans la couche de rouille, mais les quelques études menées sur un alliage Fe-0.5Cu semblent indiquer que l'effet du cuivre n'est clairement visible que dans la troisième phase du cycle (séchage), où il permettrait une vitesse de corrosion plus faible que dans le cas du fer pur [87].

4.3.2.3. *Chrome*

Cet élément se substitue au fer dans la goethite jusqu'à 10 % atomique [15, 109], formant une goethite substituée ($\alpha\text{-Fe}_{1-x}\text{Cr}_x\text{OOH}$). Le chrome semble également inhiber la croissance des cristallites des oxyhydroxydes de goethite et de lépidocrocite [49, 109], ce qui entraîne la formation d'une couche dense protectrice [108]. L'addition de chrome permet une diminution de la vitesse de corrosion du fer pur et des aciers doux [108].

5. Vers une modélisation des mécanismes de la corrosion atmosphérique sous abri à long terme

Dans le cadre de l'entreposage des déchets nucléaires sur des durées pluriséculaires, un modèle a été développé pour prédire le comportement en corrosion atmosphérique à long terme des aciers doux. Cette modélisation se base sur l'étude de couches de produits de corrosion développées sur des objets anciens [73] et sur la mise en équation des phénomènes physico-chimiques se produisant lors du cycle humidification-séchage [62].

5.1. Simplification des paramètres

5.1.1. *Le milieu*

Le modèle utilisé pour rendre compte du cycle humidification-séchage donc pour simuler la présence d'électrolyte est appelé « modèle du film d'électrolyte macroscopique », pour lequel l'électrolyte est considéré comme une couche d'épaisseur constante et uniforme sur toute la surface de l'échantillon. Le mouillage est supposé instantané, ce qui signifie que la couche est hydratée dès la mise en contact avec l'électrolyte. L'influence éventuelle des porosités de la couche sur la vitesse d'hydratation est donc négligée. Ce modèle permet de simuler la condensation d'un électrolyte sur une surface donnée en fonction de la masse de l'objet considéré, de l'inertie thermique du bâtiment et de la variation d'humidité relative du site [110] (figure 1.15). Les éléments mineurs, endogènes ou exogènes, ne sont pas pris en compte dans la modélisation.

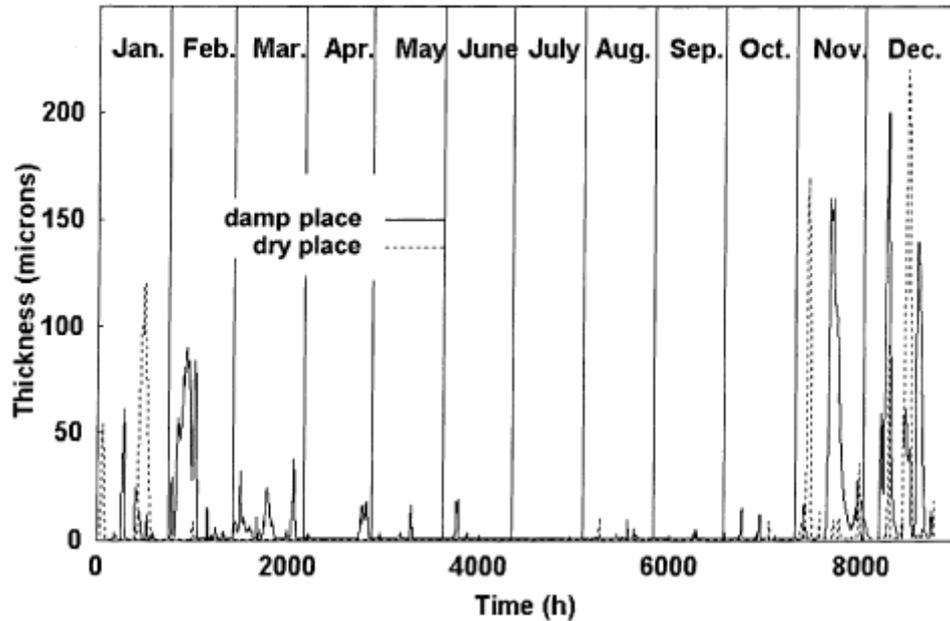


Figure 1.15 : Modélisation de l'épaisseur du film d'électrolyte développé sur un site humide et un site sec au niveau de la surface verticale d'un sur-conteneur de déchets nucléaires [110].

5.1.2. La couche de produits de corrosion

En suivant les travaux de Stratmann et Hoffmann [41], et malgré les études récentes sur des échantillons anciens montrant la complexité du système développé en conditions atmosphériques sous abri, la couche de corrosion retenue pour la modélisation ne contient que deux constituants, la goethite et la lépidocrocite, répartis de manière uniforme dans l'ensemble du système [62]. La fraction de lépidocrocite est déterminée selon l'équation 1.15, et l'ensemble de cette fraction β est électriquement connectée au métal, afin de pouvoir être réduite dans la première étape du cycle humidification-séchage.

Équation 1.15 :
$$\beta = \frac{\gamma}{\alpha + \gamma} = \frac{1}{1 + r}, \text{ avec } r = \frac{\alpha}{\gamma} \text{ le rapport de « protectivité »}$$

Les autres paramètres permettant une description complète de la couche de produits de corrosion sont son épaisseur L , sa porosité ε , sa tortuosité τ et son aire spécifique S_a . Les valeurs types pour ces différents paramètres (tableau 1.7) ont été déterminées à partir des travaux de Dillmann *et al.* sur la morphologie de couches de produits de corrosion anciennes développées en conditions atmosphériques [73]. La porosité de la couche de produits de corrosion a été étudiée par différentes méthodes telles que la porosimétrie mercure et la technique de Brunauer, Emmett et Teller (BET) qui mesure la surface spécifique par adsorption d'un gaz. Ces techniques ont permis de définir une porosité moyenne d'environ 10 %, les pores étant principalement de taille nanométrique (diamètre des pores < 50 nm). L'aire spécifique développée par la couche est en conséquence de $10 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$. Par ailleurs, ces travaux ont montré que la porosité est plus élevée dans la partie externe de la couche qu'à l'interface métal/oxyde, mais cette observation n'a pas été prise en compte dans le modèle.

Tableau 1.7 : Valeurs types des paramètres utilisés pour la description de la couche de produits de corrosion dans la modélisation des mécanismes de la corrosion atmosphérique sous abri à long terme [62].

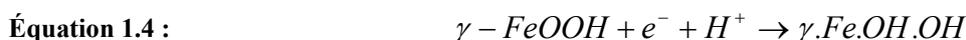
Paramètre	Symbole	Valeur (unité)
Fraction de lépidocrocite	β	0,2
Épaisseur de la couche de produits de corrosion	L	200 μm
Porosité	ε	10 %
Tortuosité	τ	3
Aire spécifique	S_a	10 $\text{m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$

5.2. Présentation du modèle

La mise en équation du modèle ne sera pas détaillée ici [62], seuls les phénomènes physiques considérés pour l'élaboration du modèle seront discutés.

5.2.1. Etape de mouillage

Au cours de cette étape, le film d'électrolyte se forme en passant progressivement d'une épaisseur nulle à la valeur $d = d_0$. Les réactions anodiques et cathodiques associées sont respectivement l'oxydation du fer et la réduction de la lépidocrocite suivant l'équation 1.4.



La formation de magnétite Fe_3O_4 est exclue, car si l'on ne considère que la formation de la phase $\gamma\text{-Fe.OH.OH}$, le composé réduit possède la même structure cristallographique que la phase mère $\gamma\text{-FeOOH}$, et il est alors possible de considérer une solution solide $\gamma\text{-FeOOH} / \gamma\text{-Fe.OH.OH}$.

Le système est considéré sous le contrôle de la réaction cathodique, c'est donc uniquement celle-ci qui est prise en compte dans le modèle. Afin de calculer la densité de courant associée à cette réaction, il faut considérer que l'ensemble de la lépidocrocite présente est en contact électrique avec le métal et peut être réduite en $\gamma\text{-Fe.OH.OH}$. La cinétique de réduction de la lépidocrocite est basée sur une loi de type Butler-Volmer, en considérant que la réduction de cette phase est contrôlée par le transfert d'électrons [111]. La phase de lépidocrocite réduite est ainsi formée par monocouches successives, depuis l'interface métal/oxyde jusqu'à la zone externe (figure 1.16). A la fin de l'étape de mouillage, on considère donc que la lépidocrocite réduite couvre l'ensemble des pores de la couche de produits de corrosion.

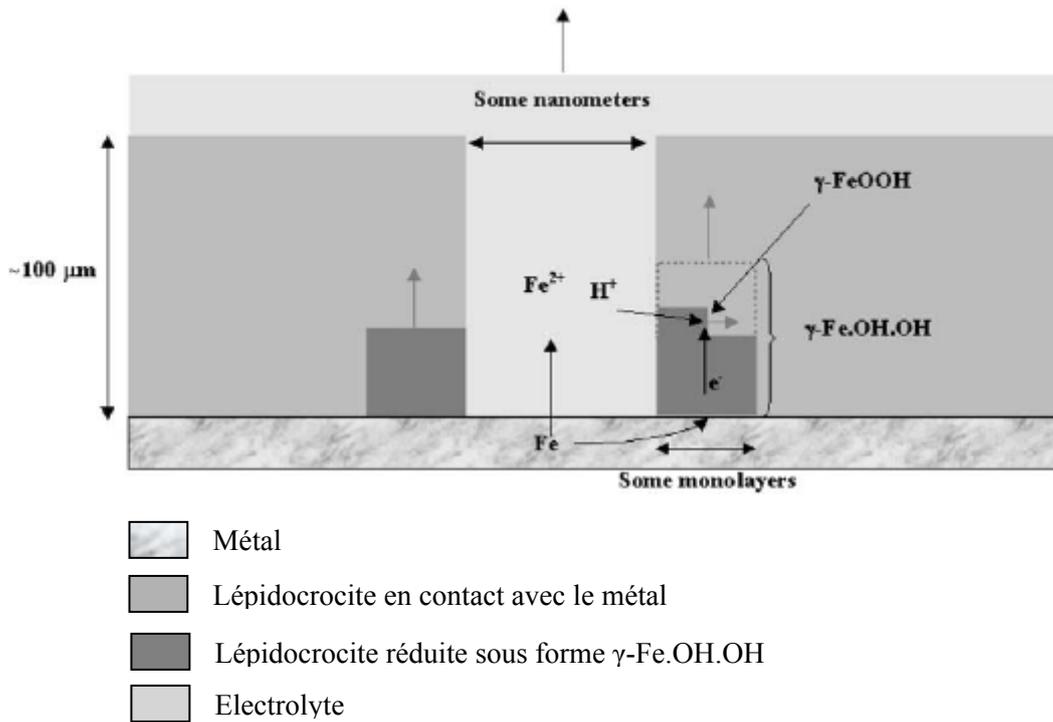
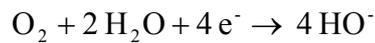


Figure 1.16 : Représentation des phénomènes intervenant lors de la phase de mouillage [62].

5.2.2. Etape humide

Au cours de cette étape, le film d'électrolyte conserve une épaisseur constante $d = d_0$. Les réactions anodique et cathodique associées sont respectivement l'oxydation du fer et la réduction de l'oxygène suivant l'équation 1.12. Comme le montre la figure 1.17, la réduction de l'oxygène prend place au niveau de la surface cathodique développée par la phase réduite $\gamma\text{-Fe.OH.OH}$. Cette phase conductrice permet le transfert des électrons produits par l'oxydation du fer en ions ferreux.

Équation 1.12 :



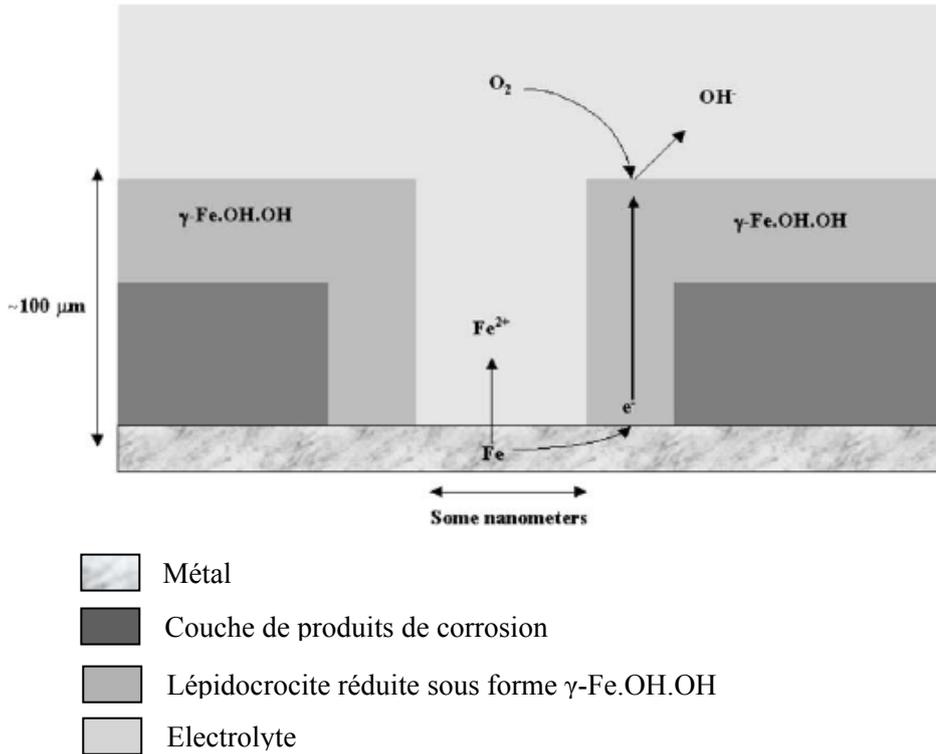


Figure 1.17 : Représentation des phénomènes intervenant lors de la phase humide [62].

Le système est considéré sous le contrôle de la réaction cathodique de réduction de l'oxygène. On considère pour calculer la densité de courant associée que le phénomène limitant est la diffusion de l'oxygène dissous à travers l'électrolyte puis à travers les pores de la couche de produits de corrosion (figure 1.18).

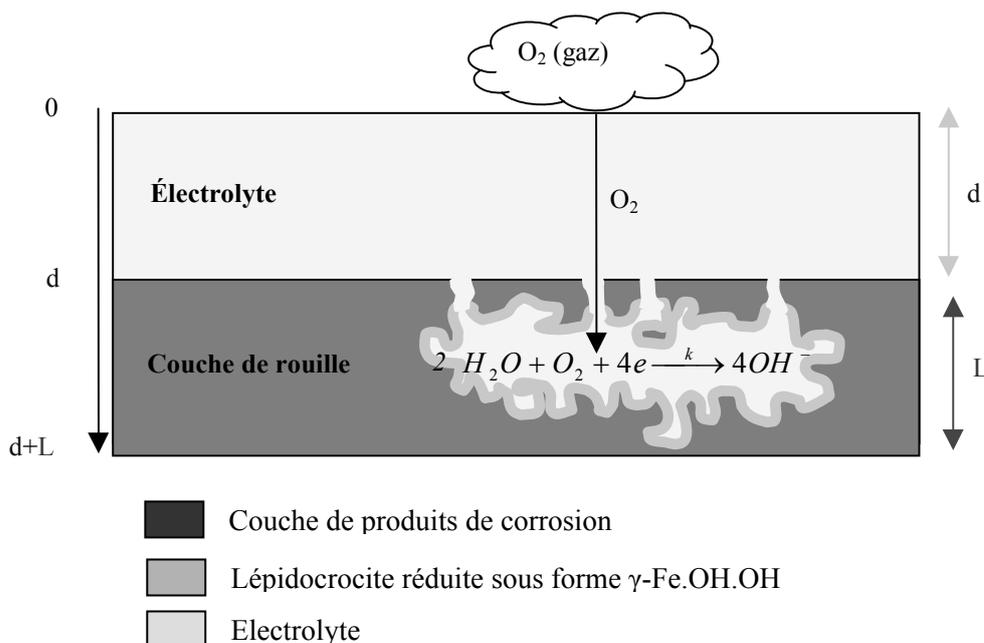


Figure 1.18 : Représentation schématique de la modélisation de la réduction de l'oxygène. Les épaisseurs de l'électrolyte et de la couche de produits de corrosion sont respectivement d et L [62].

5.2.3. Etape de séchage

Au cours de cette étape, le film d'électrolyte passe de l'épaisseur $d = d_0$ à une valeur nulle. Les réactions anodiques et cathodiques associées sont toujours l'oxydation du fer et la réduction de l'oxygène.

Pour la modélisation, l'ensemble des phénomènes qui peuvent se produire lorsque l'épaisseur de l'électrolyte passe sous l'épaisseur critique sont limités aux phénomènes de passivation dus à l'augmentation du potentiel et au blocage des sites anodiques par la précipitation des ions ferreux en hydroxydes ferreux (équation 1.17), qui entraîne le passage du système sous le contrôle de la réaction anodique (équation 1.16). Lors de la fin du séchage, les phénomènes de réoxydation des phases réduites lors du mouillage, avec réduction de l'oxygène (figure 1.19) peuvent modifier la proportion des différentes phases dans le système de corrosion. Cette étape n'est cependant pas modélisée.

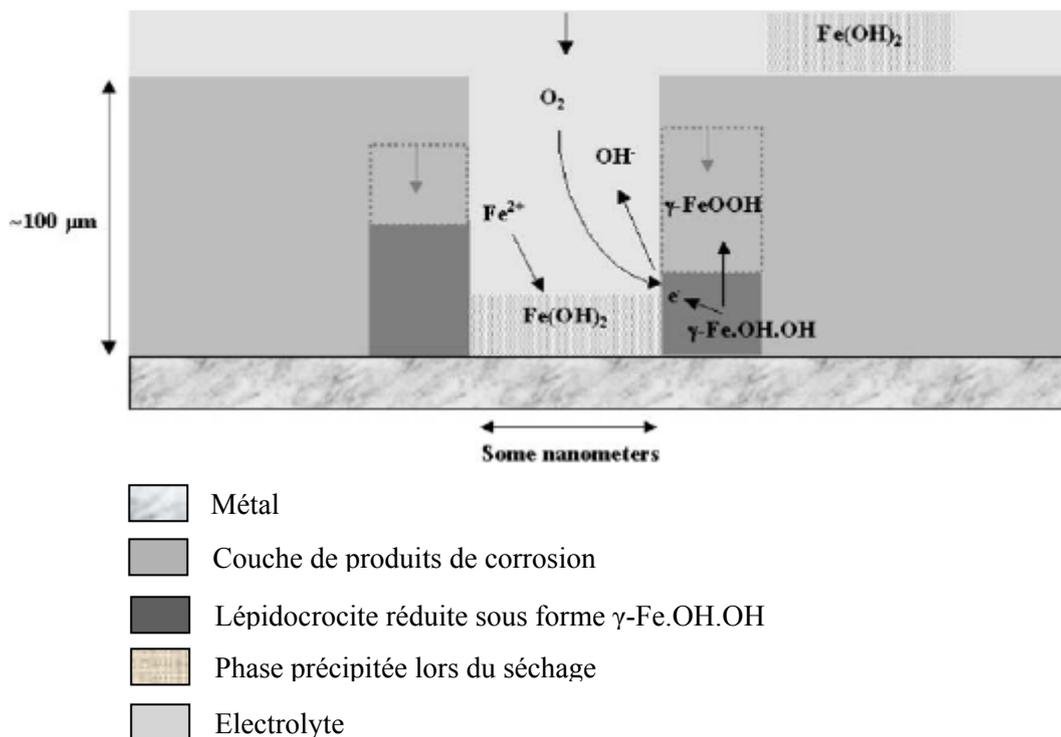


Figure 1.19 : Représentation des phénomènes intervenant lors du séchage [62].

5.3. Validation du modèle

Afin de valider le modèle mathématique, des essais de cyclage ont été réalisés en enceinte climatique sur des aciers contemporains précorrodés et des échantillons historiques possédant leur couche de produits de corrosion [74, 75]. Les vitesses de corrosion mesurées sur les échantillons contemporains sont cohérentes avec les valeurs données par la modélisation. Cependant, les données obtenues sur les échantillons anciens sont moins satisfaisantes. En effet, la modélisation entraîne une surestimation de la consommation en fer. Ceci est dû d'une part à la surestimation de la vitesse de corrosion lors de la phase de mouillage, et d'autre part à l'absence de modélisation de la fin du séchage. En effet, lors de cette phase, la nature des phases formées est susceptible d'évoluer et donc de diminuer la réactivité de la couche de produits de corrosion.

6. Discussion – Problématique de l'étude

Cette revue bibliographique a permis de dégager plusieurs points clef de la modélisation des mécanismes de corrosion à long terme du fer en conditions atmosphériques sous abri.

Les mécanismes évoqués sont issus de travaux sur des couches de produits de corrosion qui ont, au plus, une épaisseur de quelques micromètres. Dans ce cas, les mesures électrochimiques semblent indiquer que les produits de corrosion jouent un rôle. En effet, durant la première étape du cycle humidification-séchage, une ou plusieurs phases constitutives de la couche oxydée se réduisent alors que le fer s'oxyde. La phase réactive dans ces systèmes est la lépidocrocite. Cependant, les quelques travaux de caractérisation menés sur des systèmes anciens [73, 75], donc sur des couches plus épaisses, indiquent que cette phase n'est pas ou peu en contact avec le métal, mais plutôt présente sous forme d'îlots, en couche externe. Elle ne pourrait donc pas se réduire comme dans le cas de couches très fines. Des études récentes [27, 28] ont par ailleurs montré que d'autres produits de corrosion du fer sont susceptibles de se réduire lorsque l'on impose un courant cathodique. Une caractérisation fine du système de corrosion développé à long terme, incluant l'identification et la localisation des phases présentes doit donc être menée afin de déterminer quelles sont les phases qui peuvent jouer un rôle actif dans les couches épaisses oxydées. Elle devrait permettre de déterminer quelles phases, susceptibles de se réduire, sont en contact électrique avec le métal et interviennent réellement dans les mécanismes de corrosion.

Lors des deuxième et troisième étapes du cycle d'humidification-séchage, il a été établi que la réduction de l'oxygène est la réaction couplée à l'oxydation du fer. Les études menées sur des couches fines, semblent montrer que les sites de réduction de l'oxygène se localisent à l'interface entre l'électrolyte et la phase réduite lors de la première étape du cycle, c'est-à-dire avec un découplage des réactions anodique et cathodique. Ce n'est qu'une hypothèse déduite de l'observation des valeurs de courant de réduction de l'oxygène et il n'existe aucune donnée analytique confirmant ce point. Ces mesures ont par ailleurs été effectuées sur des couches relativement peu âgées et non pas sur des couches épaisses. Pour celles-ci, l'absence de données ne permet pas de confirmer les hypothèses de la localisation des sites cathodiques de réduction de l'oxygène, sites qui peuvent prendre place à différents endroits du système de corrosion, en fonction des propriétés, notamment de conduction, de la couche corrodée. Il

convient donc de réaliser une étude sur la localisation des sites cathodiques en milieu non saturé en électrolyte.

Enfin, lors de la fin de l'étape de séchage, les changements de la composition et de la structure de la couche corrodée peuvent modifier les propriétés de cette couche pour les cycles suivants. Cependant, la nature de la (ou des) phase(s) formée(s) reste controversée.

Si l'on veut aboutir à une modélisation réaliste des mécanismes de corrosion, il faut donc dans un premier temps avoir une idée très précise de la composition et de la structure de la couche développée en conditions de corrosion atmosphérique sous abri et dans un second temps étudier les mécanismes liés aux différentes étapes, à savoir la réduction des phases réactives durant le mouillage, la réduction de l'oxygène durant la phase humide et la réoxydation des phases réduite lors du séchage. Par ailleurs, très peu de données sont disponibles sur la spéciation des éléments mineurs dans des couches épaisses de produits de corrosion, et sur leur influence éventuelle sur les mécanismes de corrosion.

La problématique de ce travail, dégagée à l'issue de cette synthèse, se divise en plusieurs parties. D'une part, les discussions sur les mécanismes de corrosion ont fait ressortir la nécessité d'une caractérisation fine du système de corrosion. En effet, si l'on considère les études de caractérisation antérieures, on constate que si la plupart des auteurs s'accordent sur le fait que de nombreuses phases sont présentes dans les systèmes développés en conditions atmosphériques, il n'en va pas de même concernant leur nature. De plus, très peu d'études ont été menées sur la localisation exacte des phases dans le système de corrosion, et une étude précise de ce système, avec un ensemble de techniques microfocalisées adaptées, fait défaut. Cette étude doit intégrer l'identification, la localisation et la quantification des différentes phases dans le milieu. Concernant la mesure quantitative, de nombreux essais ont déjà été proposés, notamment à l'aide de la spectroscopie Mössbauer, de la spectroscopie infrarouge et de la diffraction des rayons X. Cependant, ces techniques ne permettent pas d'obtenir des résultats satisfaisants dans le cas de mélanges complexes d'oxydes et d'oxyhydroxydes de fer. La quantification des différents produits de corrosion du fer, doit donc s'appuyer sur une technique simple à mettre en œuvre et qui permette d'identifier relativement rapidement toutes les phases présentes dans la couche corrodée, par exemple la microspectrométrie Raman. Enfin, concernant les objets anciens, on a pu constater que les études ont souvent été menées sur des échantillons uniques prélevés sur différents sites, souvent sans rapport les uns avec les autres. Il manque donc la caractérisation de plusieurs prélèvements provenant d'un site unique et homogène que l'on pourrait qualifier de site de référence, dans lequel les échantillons ont subi sur la même durée, les mêmes conditions d'altération en atmosphère sous abri.

D'autre part, les interrogations sur les mécanismes de corrosion ont fait ressortir plusieurs besoins. Premièrement, étudier sur le même site les propriétés de réduction des couches de produits de corrosion. Deuxièmement, étudier sur des poudres de référence les processus de réduction par un couplage avec des techniques d'analyse structurale. Enfin, obtenir sur des échantillons anciens des informations sur la localisation des sites de réduction de l'oxygène dans la couche de produits de corrosion.

C'est pourquoi cette étude s'appuie sur les points suivants :

- Tout d'abord un bâtiment unique et homogène, permettant le prélèvement de nombreux échantillons, a été sélectionné et instrumenté pour des mesures d'humidité relative et de température.
- Les échantillons prélevés ont été caractérisés en couplant plusieurs méthodes d'analyse morphologique, élémentaire et structurale en partant de l'échelle macroscopique (diffraction sur poudres) jusqu'à l'échelle nanométrique (microscopie électronique en transmission). L'accent a par ailleurs été mis sur les techniques d'analyse structurale micrométrique, avec l'usage de la microdiffraction des rayons X, de la microabsorption des rayons X et de la microspectrométrie Raman. Cette dernière technique a permis par ailleurs de quantifier les oxydes et oxyhydroxydes de fer présents dans le système de corrosion.
- Enfin, des tests spécifiques ont été menés pour clarifier les mécanismes de corrosion. Ces expériences ont utilisé des traceurs, pour la localisation des sites de réduction de l'oxygène, mais également une cellule électrochimique spécifique permettant de suivre *in situ* des processus électrochimiques par des techniques de caractérisation structurale.

Chapitre 2 :
Méthodologie,
Techniques Expérimentales
et Matériel de l'Etude.

Chapitre 2 : Méthodologie, Techniques Expérimentales, et Matériel de l'Etude.

Les objectifs de l'étude, précisés à l'issue de la revue bibliographique, sont d'affiner la compréhension des mécanismes de formation et d'évolution des produits de corrosion dans le cadre de la corrosion atmosphérique sous abri du fer à très long terme. Pour ce faire, deux axes de travail ont été dégagés. D'une part la caractérisation fine d'un nombre conséquent d'échantillons provenant d'un même site, et d'autre part la mise au point de dispositifs expérimentaux spécifiques pour améliorer la compréhension des mécanismes de corrosion.

Ce deuxième chapitre est divisé en trois parties, qui détaillent la méthodologie expérimentale développée pour caractériser le système de corrosion et pour étudier les mécanismes de la corrosion atmosphérique sous abri à très long terme du fer. La présentation du protocole d'analyse suivie de la description de l'ensemble du dispositif de caractérisation et d'étude des produits d'altération présents dans les objets historiques ferreux constituent la première partie. Les techniques dites « classiques » de la science des matériaux, permettant une approche microscopique, seront d'abord évoquées. Ainsi la microscopie optique et les microscopies électroniques à balayage et en transmission permettront l'observation de la morphologie des produits de corrosion, tandis que les analyses élémentaires des produits de corrosion seront réalisées par spectroscopie dispersive en énergie couplée à la microscopie électronique à balayage et par microfluorescence des rayons X. Seront ensuite exposées les techniques propres à la caractérisation structurale, telles que la microspectrométrie Raman et la spectroscopie infrarouge. Les techniques utilisant les rayons X, telles que la (micro)-

diffraction des rayons X et la (micro)-absorption des rayons X sont finalement abordées. La deuxième partie sera consacrée à l'étude plus spécifique des mécanismes. Enfin, la troisième partie présentera le site et le matériel de l'étude.

1. Méthodologie analytique

Les échantillons corrodés en conditions naturelles sont, par nature, des échantillons complexes. Une méthodologie adaptée a donc été définie afin d'extraire les informations nécessaires à la compréhension du système, en combinant une approche multi-échelle et une étude multitechnique. Deux tableaux synoptiques correspondant l'un aux analyses en coupe transversale (figure 2.1) et l'autre aux analyses de poudre (figure 2.2) détaillent la démarche expérimentale pour chaque état des échantillons.

Les échantillons massifs sont étudiés en coupe transverse afin de permettre l'observation directe en microscopie optique de l'interface métal/oxyde. Après une mise en résine à froid (résine époxy à deux composants), le polissage mécanique est conduit sous éthanol afin d'éviter une modification des oxydes ou oxyhydroxydes au contact de l'eau. La compréhension des mécanismes de corrosion nécessite la description la plus fine possible du système de corrosion développé. En premier lieu, la microscopie optique et la microtomographie des rayons X permettent de décrire la morphologie des couches de corrosion, de déterminer leur épaisseur et de détecter la présence de fissures microscopiques ou autres hétérogénéités. En second lieu, des analyses élémentaires sont réalisées. La microscopie électronique à balayage (MEB) couplée à la spectroscopie dispersive en énergie (MEB-EDS) sur des échantillons carbonés permet la détection des éléments majeurs présents dans le système, alors que la microfluorescence des rayons X sous rayonnement synchrotron permet la localisation des éléments mineurs. Cette deuxième étape est suivie par l'analyse de la structure cristallographique des phases en présence aux échelles macro et microscopique. La diffraction des rayons X sur poudre donne des informations globales sur la structure des phases, mais ne permet aucune localisation de ces phases dans le système, et ne donne aucune indication sur quantité de ces phases dans le système, informations qui ne peuvent être approchées que par des techniques d'analyse à l'échelle du micromètre. Des études récentes [112, 32] montrent que le couplage de la microdiffraction des rayons X, qui permet l'identification des phases cristallisées à une échelle micrométrique, de la microspectrométrie Raman et de la spectroscopie d'absorption des rayons X, qui permettent de plus une identification des phases quel que soit leur degré de cristallinité, offre une grande potentialité. Les échantillons ont donc été étudiés avec ces trois techniques, les analyses de microspectrométrie Raman et de microabsorption des rayons X sous rayonnement synchrotron étant réalisées sur les échantillons massifs polis, et les analyses de microdiffraction des rayons X sur des lames amincies par polissage mécanique jusqu'à une épaisseur de 100 μm . Ces méthodes permettent une bonne description du faciès de corrosion, couplant aux informations de structure des informations de localisation dans la couche. Enfin, des informations spécifiques sur la cristallinité de certaines phases dans les couches de corrosion sont fournies à l'aide d'analyses en microscopie électronique en transmission, couplée à la spectroscopie de perte d'énergie des électrons, sur des échantillons amincis jusqu'à 100 nm. Pour chacune des techniques présentées, un travail préliminaire a été effectué sur des poudres de référence, afin d'acquérir des spectres ou des diagrammes de référence

(figure 2.1). Pour achever la caractérisation du système de corrosion, la quantification des différentes phases est nécessaire. Deux approches ont été sélectionnées. Pour la quantification des oxydes et oxyhydroxydes de fer présents dans la couche corrodée, la microspectrométrie Raman, qui permet d'identifier l'ensemble des produits de corrosion du fer, a été sélectionnée. Pour la quantification des polluants dans le système de corrosion, le choix s'est porté sur la spectroscopie infrarouge.

La caractérisation du système ainsi achevée, l'étude de ses propriétés a pu être entreprise. Deux axes ont été privilégiés. Dans un premier temps, afin de localiser les sites de réduction de l'oxygène, un montage spécifique de remise en corrosion a été mis au point. Il combine l'utilisation d'un isotope de l'oxygène, l'oxygène 18, et la reproduction en milieu fermé du cyclage en humidité caractéristique de la corrosion atmosphérique sous abri. Dans un second temps, afin de mieux comprendre la réactivité électrochimique du système, deux approches ont été testées. D'une part, les propriétés en réduction électrochimique de poudres prélevées et de poudres de référence ont été étudiées dans une cellule classique à trois électrodes. D'autre part, afin d'investiguer les mécanismes de réduction et de réoxydation des phases réactives du système de corrosion, une cellule spécifique a été conçue, en collaboration avec le LCSM⁴ et le LRMH⁵. Cette cellule permet l'étude *in situ* des mécanismes de réduction, par couplage avec des techniques de caractérisation structurale. Le schéma descriptif des analyses menées sur les poudres prélevées et de référence est résumé sur la figure 2.2.

⁴ Laboratoire de Chimie de Solide Minéral, UMR 7555 CNRS/Université Nancy I Henri Poincaré

⁵ Laboratoire de Recherche des Monuments Historiques, Ministère de la Culture

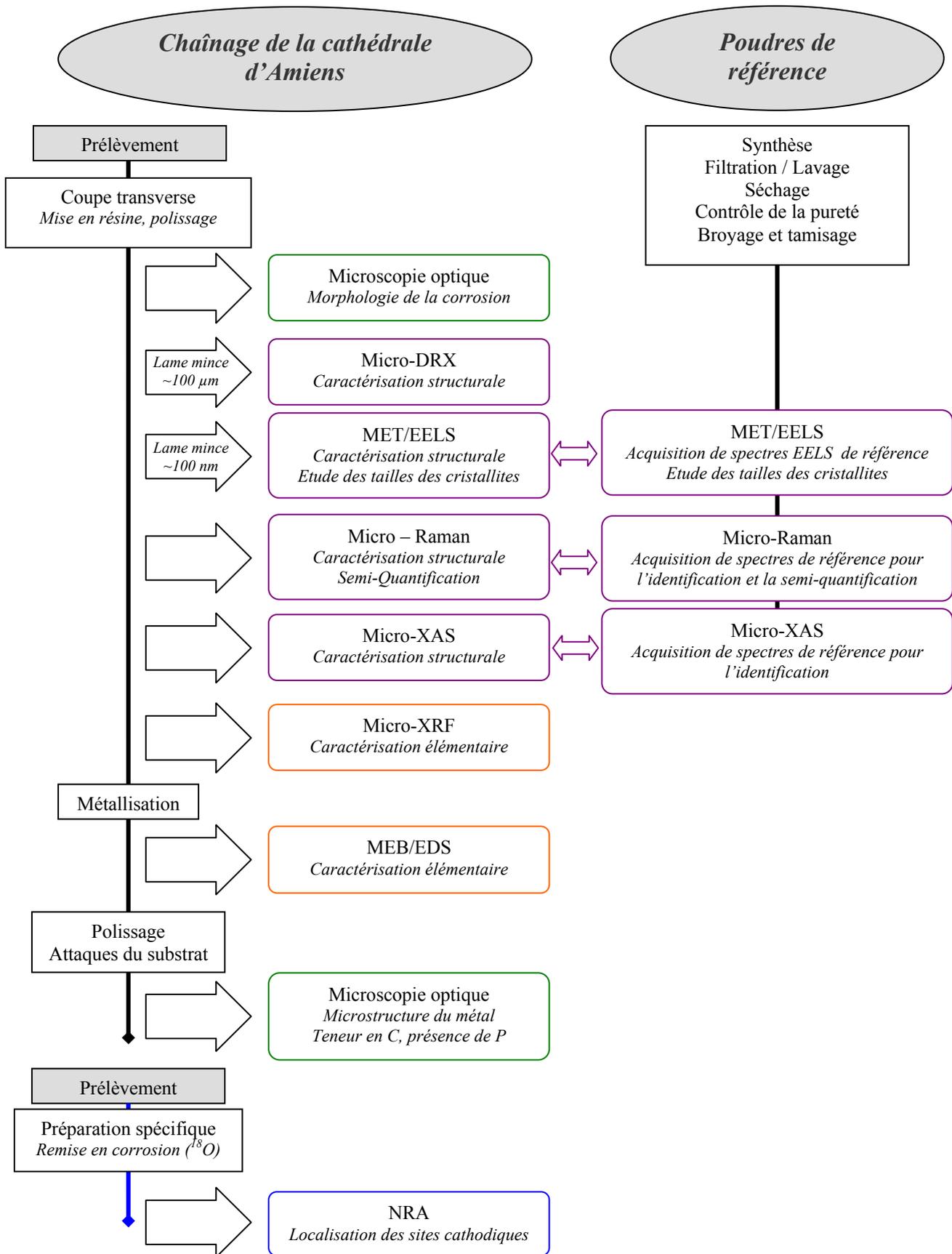


Figure 2.1: Méthodologie d'analyse des échantillons anciens massifs mise en parallèle de l'étude de poudres de référence servant d'étalons.

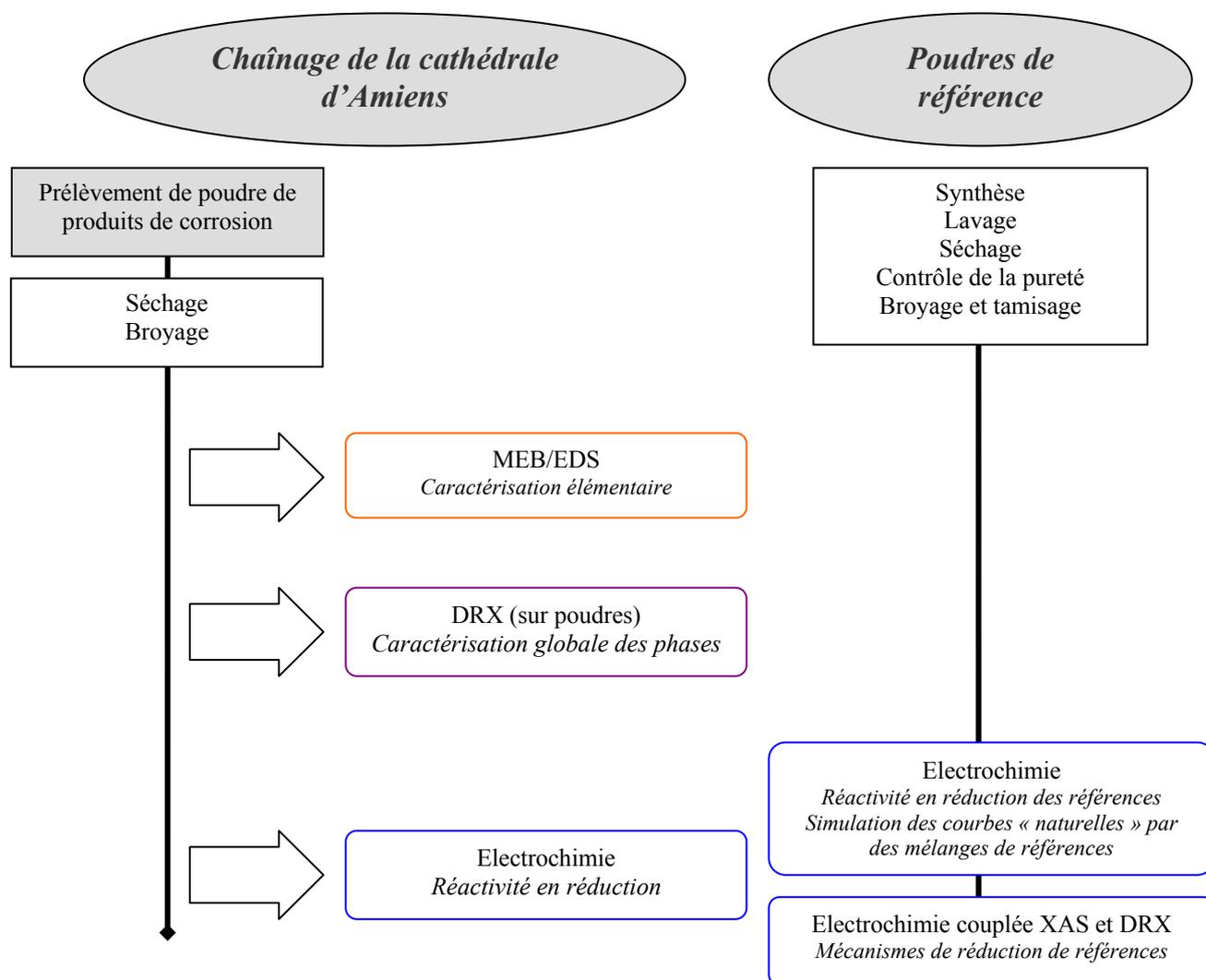


Figure 2.2: Méthodologie d'analyse des échantillons anciens sous forme de poudre, mise en regard des études sur les poudres de référence.

2. Caractérisation élémentaire et structurale des couches de produits de corrosion

2.1. Observations en microscopie optique

2.1.1. Observation de la morphologie des couches de corrosion

Les observations métallographiques de la morphologie des échantillons ont été réalisées en réflexion sous lumière blanche avec un microscope optique couplé à un système d'acquisition numérique.

2.1.2. Attaques métallographiques sur le substrat métallique

Les attaques métallographiques du substrat sont réalisées avec le réactif Nital 2 %⁶. Elles permettent de déterminer la taille de grains et la teneur en carbone du métal [113], par dissolution préférentielle des zones carburées et aux joints de grains.

Le réactif de l'attaque Oberhoffer⁷ provoque un dépôt de cuivre de façon préférentielle sur les zones du substrat métallique de moindre teneur en phosphore et/ou en arsenic (élément absent dans le métal considéré ici). Les zones contenant ces éléments en solution solide à des teneurs comprises entre 1000 et 5000 ppm apparaissent comme des « structures fantôme » plus claires. Ce type d'attaque met donc en évidence, dans le cadre de ce travail, les différences de répartition du phosphore dans le métal [114, 115].

2.2. Microscopies électroniques et analyses couplées

2.2.1. MEB couplé EDS

Deux appareillages ont été utilisés pour l'imagerie par MEB. Le premier est un MEB FEG LEO 1530 (Zeiss) localisé à l'ICMPE⁸. Le second appareillage, situé au LPS⁹, est un Stérescan 120 de Cambridge Instruments. Sur cet appareillage, le couplage avec un système d'analyse EDS permet une quantification de la composition élémentaire. L'utilisation de fenêtres minces en béryllium et un système d'acquisition spécifique rendent possible le dosage de l'oxygène sur les oxydes avec une erreur relative de quelques pourcents massiques. Les autres éléments peuvent être détectés pour des teneurs supérieures à 0,5 %_{mass}, avec une erreur relative d'environ 2 %_{mass}.

Deux techniques d'analyses ont été principalement appliquées :

- Des pointés d'analyse EDS, permettant de déterminer les éléments présents très localement dans la couche de corrosion. Ils sont notamment utilisés pour l'étude de la teneur en polluants dans certaines zones ou pour la réalisation de profils de concentration.

⁶ Nital 2 % : Solution contenant 2 volumes d'acide nitrique concentré pour 100 volumes d'éthanol. Temps d'attaque : 10 secondes.

⁷ Oberhoffer : Solution contenant 30 g de FeCl₃, 1g de CuCl₂, 0,5g de SnCl₂ dissous dans une solution composée d'un mélange de HCl (50mL), C₂H₅OH (500mL) et H₂O (500mL). Temps d'attaque : 10 secondes.

⁸ ICMPE : Institut de Chimie et des Matériaux de Paris Est, UMR 7182 CNRS – Université Paris 12, 2-8, rue Henri Dunant, 94320 Thiais

⁹ LPS : Laboratoire Pierre Süe, UMR 9956 CNRS/CEA, bât 637 CEA Saclay, 91191 Gif-sur-Yvette

- Des cartographies X de répartition des éléments, mettant en évidence les hétérogénéités dans l'échantillon. Pour cela, une acquisition point par point est réalisée et pour chaque élément l'intensité du pic mesuré dans un temps donné est reportée sous forme de niveaux de couleurs.

2.2.2. MET couplé EELS

2.2.2.1. Préparation des échantillons

La microscopie électronique en transmission nécessite que le faisceau d'électrons traverse la matière dont l'épaisseur ne doit pas excéder 100 nanomètres environ. Une préparation spécifique est donc nécessaire, notamment pour des échantillons hétérogènes et non conducteurs. Deux types de préparation ont été mises en œuvre, l'une pour les échantillons de poudres de référence, et l'autre pour les échantillons anciens étudiés.

La préparation des lames minces à partir des poudres de référence a été réalisée par colaminage à froid de 30 à 50 mg de poudre d'oxyde et de 150 mg de poudre d'aluminium. On obtient une feuille d'aluminium de 40 à 100 μm d'épaisseur. Des pastilles de 3 mm de diamètre sont ensuite découpées à l'emporte-pièce, puis percées par abrasion ionique (PIPS Gatan), à l'aide d'ions argon d'énergie 4 keV sous une incidence de $\pm 5^\circ$.

Pour les échantillons anciens, la première étape conduit à l'obtention d'échantillons carrés de 500 μm d'épaisseur dont la diagonale n'excède pas 3 mm. Cette préparation procède par une succession de coupes réalisées à l'aide d'une scie à fil¹⁰ et de collage, suivant le schéma de la figure 2.3. L'échantillon ainsi obtenu, d'une épaisseur d'environ 500 μm , est d'abord aminci par la technique du Tripode [116] avec des disques diamantés d'un grain de 30 à 1 μm . Ce dispositif permet d'atteindre une lame d'une épaisseur d'environ 40 μm , qui est fixée sur une rondelle de cuivre servant de renfort. L'amincissement ionique final a été réalisé à l'aide d'un Duomill (Gatan) dont le porte-objet est refroidi à l'azote liquide afin d'éviter une dégradation des couches d'oxyde sous le faisceau d'ions argon d'énergie 2 keV sous une incidence de $\pm 10^\circ$. Ces conditions permettent un perçage doux de l'échantillon ancien.

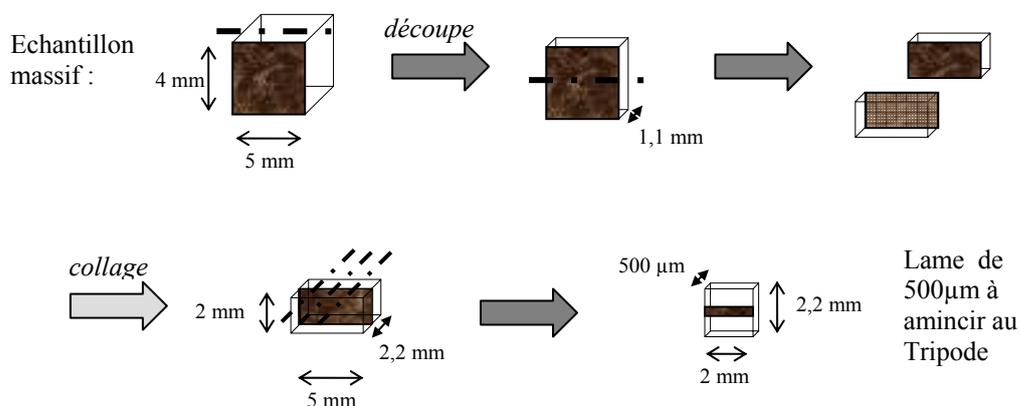


Figure 2.3 : Schématisation de la préparation d'une lame mince à partir d'un échantillon ancien par la méthode « multicouche ».

¹⁰ Scie à fil Escil, avec un fil diamanté de diamètre 40 μm .

2.2.2.2. Analyses en MET couplé à l'EELS.

La description des systèmes expérimentaux et les détails des analyses réalisées à partir des études menées en microscopie électronique en transmission sont présentés en annexe 1. Les oxydes de fer sont en général instables sous le faisceau électronique [117] et l'ensemble des observations et analyses ont été conduites au moyen d'un porte-objet refroidi à l'azote liquide qui maintient l'échantillon à une température de -150°C.

Les analyses morphologiques et structurales des poudres de référence ont été réalisées à l'aide d'un microscope électronique en transmission conventionnel à faisceau parallèle équipé d'un filament de tungstène (Jeol 2000EX). La formation d'images en champ sombre a permis de visualiser les grains qui diffractent et ainsi de déterminer les tailles des cristallites de ces poudres par analyse d'images.

En revanche, les analyses élémentaires par EDS et structurales par perte d'énergie à la fois sur les poudres et l'échantillon ancien ont été réalisées sur un microscope Tecnai F20 équipé d'un canon à effet de champ couplé à une diode EDS et à un spectromètre de perte d'énergie des électrons (Gatan Image Filter 2001). De plus, les domaines cristallins ont été directement visualisés en haute résolution et l'identification des phases a été réalisée en couplant la diffraction électronique et la spectroscopie de perte d'énergie des électrons.

2.3. Techniques de spectroscopie vibrationnelle

2.3.1. Microspectrométrie Raman

2.3.1.1. Principe et appareillage

La spectrométrie Raman est une technique de spectroscopie optique, qui permet de déterminer les modes de vibration d'un matériau, caractéristiques du réseau cristallin et du type de liaison chimique. Les principes physiques à l'origine de cette technique d'analyse structurale sont décrits dans divers ouvrages et publications [118] et ne seront pas détaillés ici.

Deux appareillages Jobin Yvon Horiba ont été utilisés¹¹ : un spectromètre LabRam Infinity et un spectromètre LabRam HR800 (schémas de principe en annexe 2). Le laser est focalisé sur l'échantillon à l'aide d'un microscope optique, qui permet d'atteindre un diamètre de faisceau de 2 µm avec l'objectif x100, le plus couramment utilisé pour cette étude. Le signal émis est amputé de sa composante de diffusion Rayleigh par un filtre et capté à l'aide d'une caméra CCD. La combinaison de la distance focale, du réseau et du CCD assure une résolution spectrale de l'ordre de 2 cm⁻¹. Le travail sur des oxydes de fer, sensibles aux irradiations laser [119-121, 75], impose de limiter la puissance du laser sur l'échantillon. Des filtres de densité permettent d'atteindre des valeurs de puissance laser inférieures à 100 µW et ainsi d'éviter la dégradation des échantillons. L'ensemble des spécifications techniques des deux appareillages sont présentées dans l'annexe 2.

¹¹Les microanalyses Raman ont été effectuées au LADIR, Laboratoire de Dynamique Interactions et Réactivité, UMR 7075 CNRS - Université Pierre et Marie Curie Paris 6, 2 rue Henri Dunant, 94320 Thiais, dans le cadre du GDR Chimart (GDR 2114)

La calibration des spectromètres est contrôlée en utilisant la raie à $520,5 \text{ cm}^{-1}$ d'un cristal de Silicium. Sur les appareils Jobin-Yvon, le logiciel Labspec assure le pilotage, les acquisitions et le traitement des spectres.

2.3.1.2. Spectres Raman de référence

Certains spectres de référence d'oxydes ou d'oxyhydroxydes de fer ont déjà été enregistrés au cours de travaux antérieurs portant sur la corrosion du fer dans les sols ou en milieu chloruré [75, 122]. Cependant, l'ensemble des phases susceptibles d'être présentes dans les couches oxydées des systèmes atmosphériques n'est pas référencé et il n'existe pas de bibliothèque certifiée. Il a donc été nécessaire de synthétiser certaines phases d'oxydes et d'oxyhydroxydes de fer (paragraphe 4.2.1 du chapitre 2) et d'enregistrer leurs spectres sur chaque spectromètre (annexe 2). Par ailleurs, le programme de semi-quantification des espèces développé au cours de ce travail utilise aussi ces spectres de référence.

2.3.2. Programme de semi-quantification des produits de corrosion du fer : CorATmos

Afin d'obtenir une information macroscopique à partir des analyses ponctuelles de microspectrométrie Raman, des cartographies spectrales sont acquises. Cependant, dans le cas des échantillons naturels, les produits de corrosion sont mélangés à l'échelle microscopique. Le mélange intime à l'échelle d'analyse empêche donc une identification et une quantification simples des phases et il est nécessaire de déconvoluer chaque spectre obtenu. Afin de pouvoir utiliser les résultats de la microspectrométrie Raman pour la quantification des phases oxydées du fer, un logiciel spécifique a été développé (programmation Denis Baron, LADIR). Ce programme est basé sur l'utilisation des cartographies spectrales et de l'ajustement de chaque spectre par une combinaison linéaire de spectres de référence. Il permet de déterminer à l'échelle macroscopique les pourcentages des phases en présence, mais également de tracer des cartes de répartition quantitatives des différentes phases qui précisent, au niveau microscopique, l'organisation spatiale des phases dans la couche d'oxydes. Le processus d'analyse, détaillé dans cette partie, est résumé sur la figure 2.4.

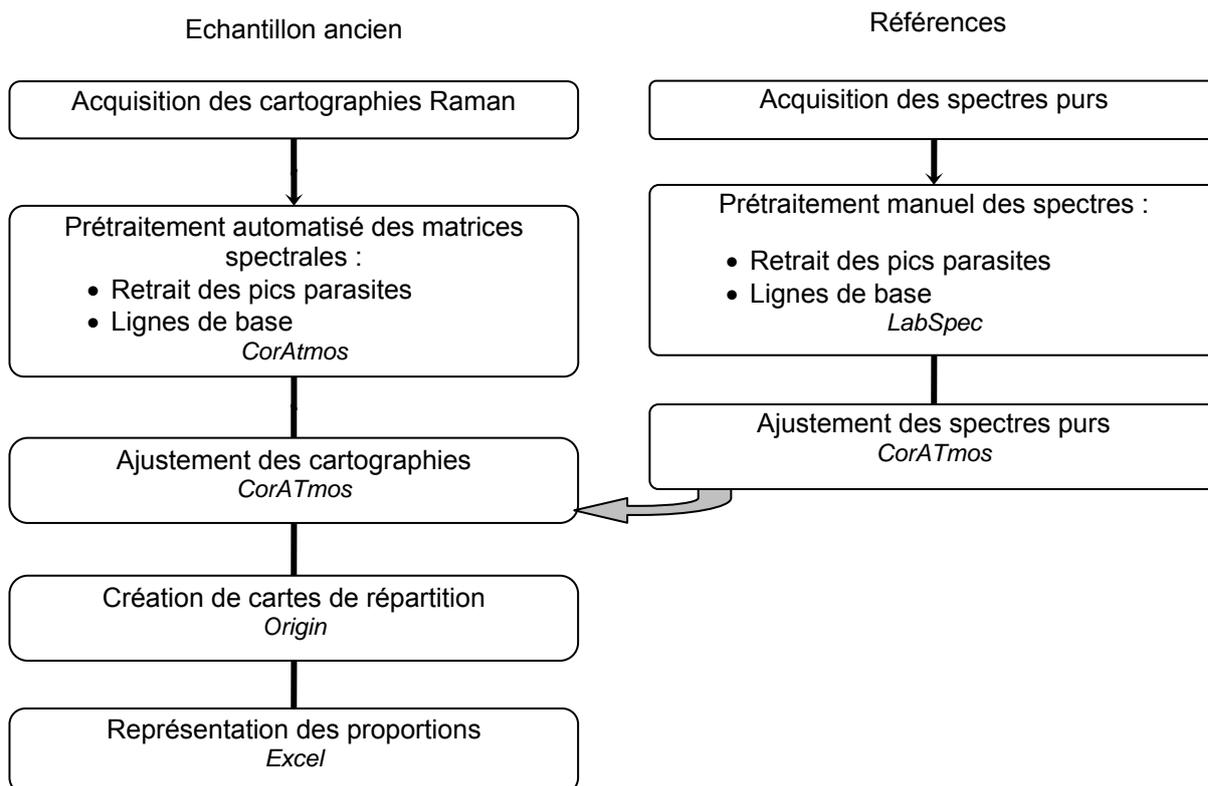


Figure 2.4 : Principe de l'analyse des cartographies spectrales par le programme CorAtmos.

2.3.2.1. Protocole analytique et optimisation du programme

2.3.2.1.1. Choix des spectres de référence

L'ensemble des phases présentes dans le système de corrosion peut se décomposer en quatre pôles principaux : la goethite, la lépidocrocite, l'akaganéite et un pôle de phases faiblement cristallisées, mélange de ferrihydrite/feroxyhyte et/ou maghémite (voir chapitre 3). Ces quatre familles doivent donc être représentées lors de la déconvolution des spectres expérimentaux. Il faut pour cela que les spectres de référence choisis soient représentatifs de ces quatre familles et qu'ils permettent d'obtenir un bon ajustement des spectres expérimentaux. L'ajustement étant mathématique, on peut supposer que la multiplication des échantillons de référence renforce l'ajustement. Cependant, cette multiplication des références ne correspond pas forcément à la réalité et le jeu de spectres retenu correspond aux cas extrêmes de chaque famille de phases, et non pas à une multiplication de composés intermédiaires ou de mélanges.

Pour les pôles de lépidocrocite et d'akaganéite, qui sont relativement bien définis, une seule référence est nécessaire. En revanche, la goethite peut présenter une cristallinité et des tailles de cristallites différentes en fonction de son mode de synthèse, différences qui se traduisent par une modification de la largeur des raies des spectres Raman. Ainsi, deux spectres de référence ont été nécessaires pour ce pôle. Le premier correspond à la goethite G3 mal cristallisée et possédant des nanodomains cristallisés, et le second à la goethite G12 qui présente des tailles de grains supérieures (tableau 2.7, page 92). La figure 2.5 montre qu'il est

nécessaire de prendre en compte les deux goethites dans la déconvolution. En effet, en l'absence de goethite G3 (figure 2.5.a) ou de goethite G12 (figure 2.5.b), les profils théoriques ne correspondent plus au spectre expérimental alors qu'en présence des deux (figure 2.5.c) l'ajustement est meilleur. De plus, le choix des références influence le résultat de la quantification macroscopique, par exemple en l'absence de goethite G3, la proportion de goethite dans le système est minimisée comme le montre la figure 2.5.d.

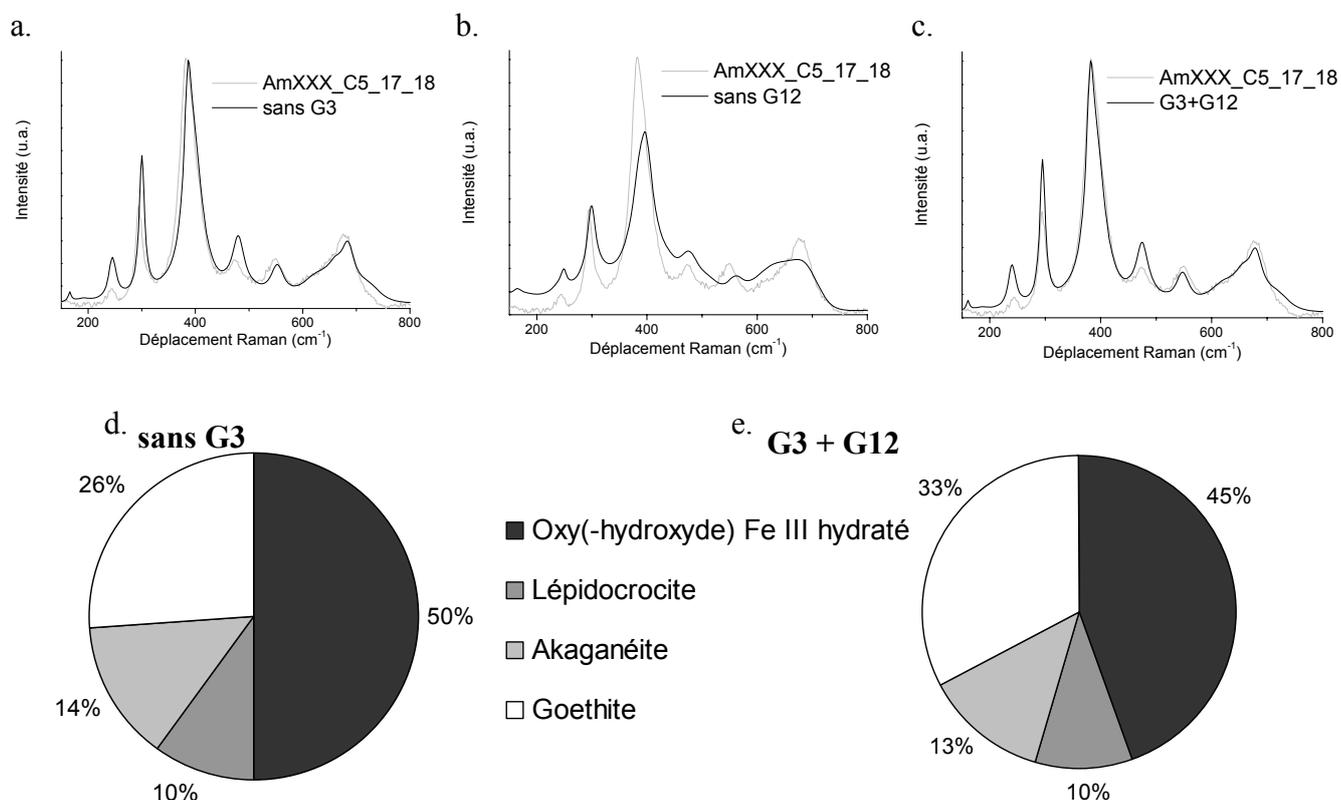


Figure 2.5 : a. Ajustement d'un spectre expérimental sans la goethite G3, b. Ajustement d'un spectre expérimental sans la goethite G12, c. Ajustement d'un spectre expérimental avec les deux goethites. d et e. Répartition des phases sur une même cartographie en prenant (e.) ou non (d.) en compte la goethite G3.

De même, trois phases différentes ont été choisies pour représenter la quatrième famille, dont le spectre présente une bande large autour de 700 cm⁻¹. Ainsi, une maghémite ($\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$) qui est un oxyde de fer III, et deux types de ferrihydrite ($\text{Fe}_3\text{HO}_8, 4\text{H}_2\text{O}$) ont été choisies comme poudres de référence. Des tests ont là aussi été réalisés pour savoir si ces trois phases étaient nécessaires pour avoir un bon ajustement des spectres expérimentaux. Là encore, le retrait de l'une de ces phases diminue l'accord avec le spectre expérimental.

Sept références sont donc nécessaires pour obtenir un bon ajustement des spectres expérimentaux. Cependant, l'objectif du programme est de représenter les proportions des quatre familles de phases. Ainsi, pour la représentation des proportions des phases, les quantifications associées aux deux spectres des différentes goethites sont groupées, et il en va de même pour les quantifications associées aux trois spectres des phases peu cristallisées.

2.3.2.1.2. Acquisition des spectres de référence

La quantification du programme CorATmos est basée sur l'hypothèse que les différences (positions et intensité relatives des raies...) observées entre deux spectres acquis dans les mêmes conditions ne sont pas instrumentales mais uniquement dues à la nature des phases analysées. Cette hypothèse suppose donc une bonne stabilité de l'appareillage. Par ailleurs, afin d'éviter une dérive, même légère, des conditions instrumentales, les spectres de phases de référence ont été enregistrés rigoureusement dans les mêmes conditions. En effet, chaque composé a une réponse spécifique au rayonnement laser, qui peut être assimilée à une section efficace. Pour prendre en compte cette section efficace lors de l'ajustement d'un spectre expérimental par une combinaison linéaire de spectres de référence non normalisés, il faut que les conditions d'acquisition de ces spectres soient identiques. Ainsi, le jeu de spectre des sept poudres de référence a été acquis sur chaque spectromètre Raman.

2.3.2.1.3. Prétraitement et ajustement des spectres de référence

Prétraitement des spectres de référence

La modélisation d'un spectre par une combinaison linéaire de spectres de référence nécessite que ceux-ci subissent un prétraitement, permettant d'éliminer tout ce qui n'est pas directement lié au signal Raman. Ainsi, les pics parasites, appelés également spikes¹², sont retirés manuellement. Les spectres Raman peuvent également présenter un signal de fluorescence plus ou moins important. Les signaux de fluorescence sont caractérisés par une bande large dont une partie contribue à une montée importante du signal vers les hautes fréquences, et ils peuvent modifier fortement l'allure des spectres. Ils sont supprimés par la soustraction d'une ligne de base, dont le choix peut changer le profil des spectres et donc leur ajustement.

Afin d'optimiser ce travail, l'influence de l'étendue de la fenêtre spectrale analysée a notamment été étudié. Cette influence est particulièrement marquée pour la phase de maghémite, qui présente une bande large caractéristique de la morphologie des grains autour de 1440 cm^{-1} . Si l'analyse se limite à 1000 cm^{-1} , l'ajustement des spectres est faussé. Il faut donc considérer l'ensemble du signal analysé pour l'ajustement des cartographies, donc entre 180 et 1700 cm^{-1} .

Ajustement des spectres de référence

Avant le traitement des cartographies, il faut procéder à un ajustement des spectres purs pré-traités. Cet ajustement procède par la méthode des moindres carrés, suivant l'algorithme de Levenberg – Marquardt [123, 124]. L'objectif est de reproduire le profil exact du spectre de référence à l'aide d'une somme de bandes, qui peuvent être des lorentziennes, forme théorique des pics Raman, ainsi que des gaussiennes, et non pas de relier lors de la décomposition des bandes à des phénomènes vibratoires particuliers. Par ailleurs, les bandes négatives et celles présentant un centre en dehors de la zone du spectre ont été exclues. Le logiciel d'ajustement n'interdisant pas ces bandes négatives, il faut contrôler les raies une à une afin de supprimer ces contributions et n'obtenir que des solutions qui font appel à des

¹² Les pics parasites sont dus à une excitation aléatoire d'un des pixels du CCD (rayonnement cosmique par exemple).

bandes positives dont le centre est inclus dans la fenêtre spectrale. Un exemple d'ajustement est donné pour la goethite G3 sur la figure 2.6. Pour cette phase mal cristallisée, des raies de Gauss ont été utilisées afin d'obtenir un bon ajustement du profil au niveau de la bande à 663 cm^{-1} .

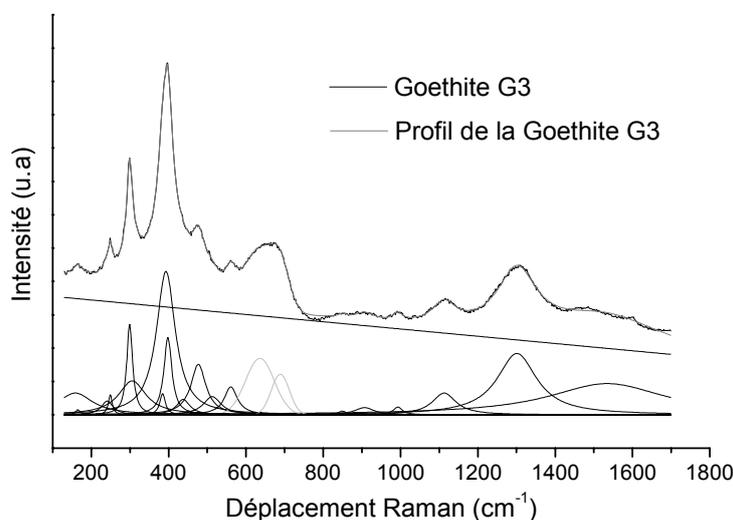


Figure 2.6: Ajustement des spectres purs avec l'exemple de la Goethite G3 : une ligne de base a été utilisée et 21 bandes ont été posées, dont deux gaussiennes, représentées en gris clair.

2.3.2.1.4. Prétraitement et ajustement des matrices spectrales

Lors de l'acquisition des cartographies spectrales, un ensemble de spectres est enregistré sur une zone définie de l'échantillon, ensemble qui forme ce que l'on appelle une « matrice spectrale ». Le grand nombre de spectres contenus dans une matrice spectrale a nécessité l'introduction d'un module de prétraitement dans le programme CorATmos. Il permet la suppression automatisée des pics parasites, et le retrait de la ligne de base. La ligne de base soustraite est une ligne brisée, le point d'inflexion pouvant être différent pour chaque jeu de données. Enfin, les spectres présentant un nombre très faible de coups, c'est-à-dire enregistrés sur le métal, comme ceux présentant une saturation du détecteur qui traduit un fort signal de fluorescence sont éliminés de la matrice spectrale. Les effets de ce prétraitement sont contrôlés par une revue manuelle des spectres qui permet, si besoin est, l'élimination des spectres aberrants. En moyenne, un à deux spectres doivent ainsi être supprimés sur une cartographie de 400 points.

Ce prétraitement réalisé, la matrice spectrale est insérée dans le module suivant du programme CorATmos qui permet de comparer les spectres purs et les spectres expérimentaux. L'ajustement des matrices spectrales procède par combinaison linéaire des spectres purs pour chaque spectre expérimental, afin de définir la combinaison qui rend le mieux compte du mélange de phases. La méthode choisie est, comme pour les références, celle des moindres carrés. L'écart moyen obtenu après l'ajustement de chacun des spectres est indiqué. Pour chacune des matrices spectrales traitées, un écart moyen seuil peut être déterminé, afin de réaliser un contrôle de la qualité de l'ajustement.

2.3.2.2. *Présentation des résultats*

L'ajustement réalisé, le programme CorATmos fournit deux types de fichiers. Un premier fichier donne la proportion globale des différentes phases pour la cartographie. Ces données permettent de représenter pour chaque cartographie la quantité globale des différentes phases sous forme de diagrammes en secteur. En réalisant une moyenne pondérée par l'aire analysée sur les différentes cartographies d'un même échantillon, il est également possible d'obtenir la proportion des phases oxydées pour chaque échantillon analysé. Le second fichier fournit pour chacune des phases un tableau de valeurs qui donne leur proportion en chaque pixel de la cartographie. Ces tableaux sous forme matricielle permettent de tracer des cartes de répartition des différentes phases pour chaque cartographie, ce qui permet d'obtenir une information quantitative à l'échelle micrométrique.

2.3.2.3. *Vers une validation du programme de semi-quantification*

2.3.2.3.1. Nombre de mesures

Afin que les informations fournies par le programme puissent être considérées comme représentatives, il faut que les surfaces analysées représentent une part suffisante de l'ensemble des échantillons. Le nombre minimal de cartographies à enregistrer sur un échantillon pour que la quantification des phases de celui-ci soit considérée comme représentative a été fixé à quatre. Une cartographie demande en moyenne 400 points, soit 34 heures d'analyse. Les surfaces balayées sur l'échantillon représentent environ 0,256 mm², soit le quart ou le huitième de la section totale de la couche pouvant être analysée. On considèrera que la mesure est représentative des échantillons.

2.3.2.3.2. Contrôle de la fiabilité du résultat de l'ajustement

L'obtention de cartographies quantitatives nécessite de déterminer des classes d'équivalence, qui conduisent, pour chaque pôle, à une représentation conforme aux cartographies qualitatives obtenues par le logiciel d'analyse Labspec. Ainsi, la quantification de la lépidocrocite dont la détection est la plus aisée, est plus précise et il est possible de diviser l'échelle totale en huit classes. En revanche, pour les trois autres pôles, seules six classes ont été retenues, les limites de détection étant supérieures. La figure 2.7 montre la bonne correspondance entre les données qualitatives et les cartographies quantitatives obtenues.

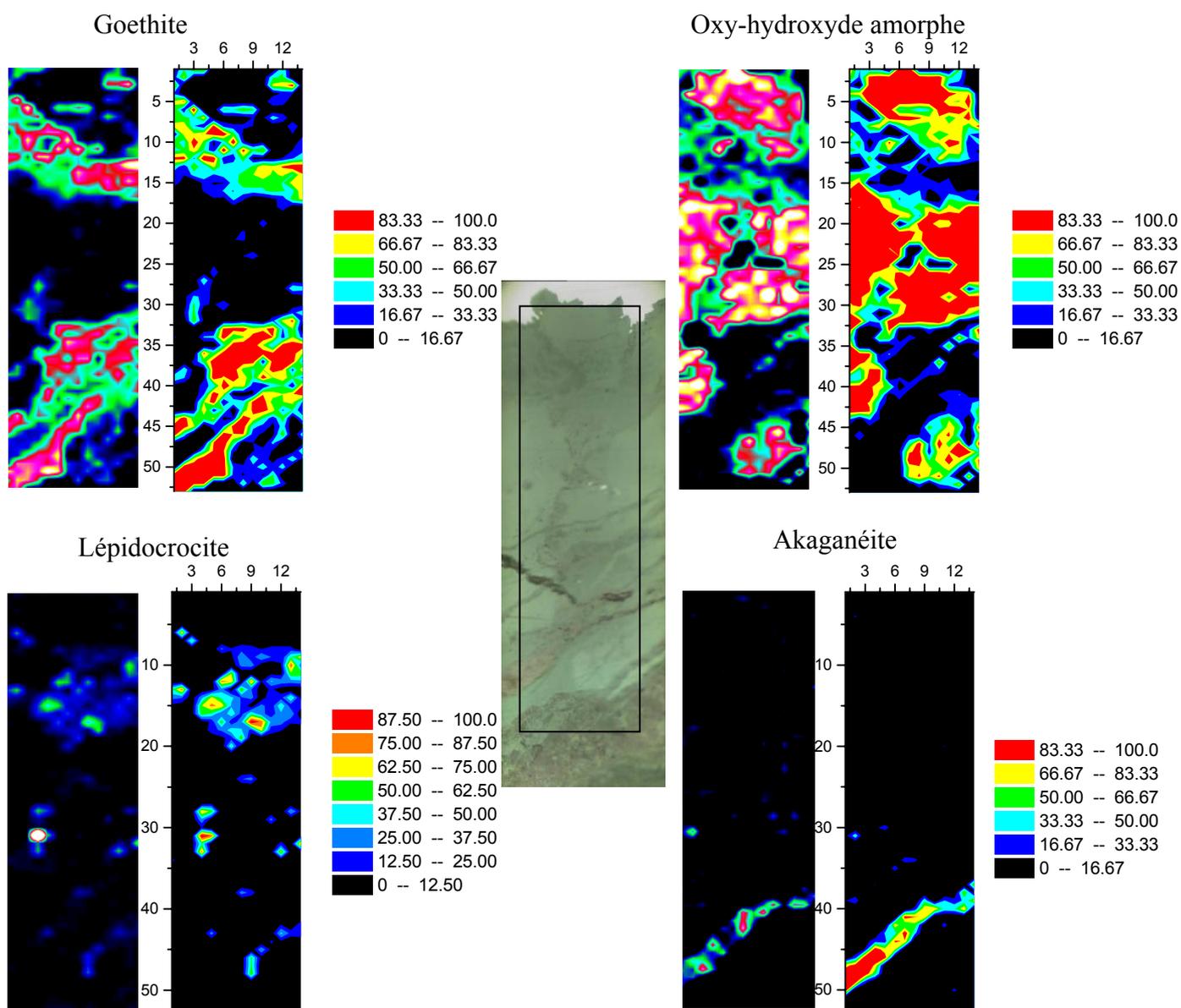


Figure 2.7 : Cartes de répartition des phases tracées dans Origin (à droite), comparées aux cartographies tracées dans Labspec (à gauche) et photo de la zone de la cartographie, sur l'échantillon Am XXX S 79. Conditions d'acquisition : 2x150 secondes, 96 μ W, 14x54 points, pas 4.9x4.9 μ m².

2.3.2.3.3. Quantification de mélanges connus de phases de référence

Des mélanges en proportions massiques de poudres de lépidocrocite et de goéthite ont été réalisés, puis analysés en microspectrométrie Raman. Les poudres ont été broyées puis mélangées manuellement, avant d'être compactées pour former une pastille. Pour rendre compte des variations de distribution éventuelles des deux phases, six spectres ont été enregistrés pour chaque pastille. Ils ont été traités à l'aide du programme CorAtmos, afin de comparer les pourcentages calculés aux pourcentages réels.

Les valeurs moyennes obtenues pour chaque mélange sont présentées dans le tableau 2.1 et la corrélation entre les valeurs théoriques et expérimentales est reportée pour les deux phases sur le graphique de la figure 2.8. On constate que les valeurs expérimentales sont proches de celles des mélanges lorsque le pourcentage de lépidocrocite est important. En revanche, pour les faibles teneurs de cette phase, son pourcentage est sous-estimé. Ce désaccord ne provient pas, ou peu, d'une hétérogénéité plus importante du mélange, car si la disparité des six mesures est effectivement plus importante dans le cas du mélange G 75 %/L 25 %, elle ne l'est pas pour le dernier mélange (G 85 %/L 15 %). La quantification des faibles teneurs en lépidocrocite semble donc moins précise et les valeurs obtenues légèrement sous évaluées. Il aurait donc peut-être fallu réaliser un plus grand nombre de pointés sur chacun de ces mélanges afin d'en évaluer l'hétérogénéité et multiplier le nombre de mesures ainsi que de réaliser un nombre plus important de mélanges, incluant aussi les deux autres pôles (akaganéite et ferrihydrite/feroxyhyte/maghémite). Des expériences de validation plus complètes devraient donc être mises en œuvre afin de déterminer les limites de détection des différentes phases et les influences de chaque phase sur la détection et la quantification des autres. En première estimation, on peut toutefois considérer l'erreur liée à la quantification inférieure à 8 %.

Tableau 2.1 : Quantification obtenue avec le programme CorATmos pour des mélanges de poudre goethite – lépidocrocite (moyenne $\langle m \rangle$ et écart-type σ).

Mélange de poudre	Teneur en goethite calculée (CAT)		Teneur en lépidocrocite calculée (CAT)	
	$\langle m \rangle$	σ	$\langle m \rangle$	σ
G 25 % – L 75 %	21 %	5	79 %	5
G 50 % – L 50 %	53 %	6	47 %	6
G 75 % – L 25 %	83 %	7	17 %	7
G 85 % – L 15 %	91 %	4	9 %	4

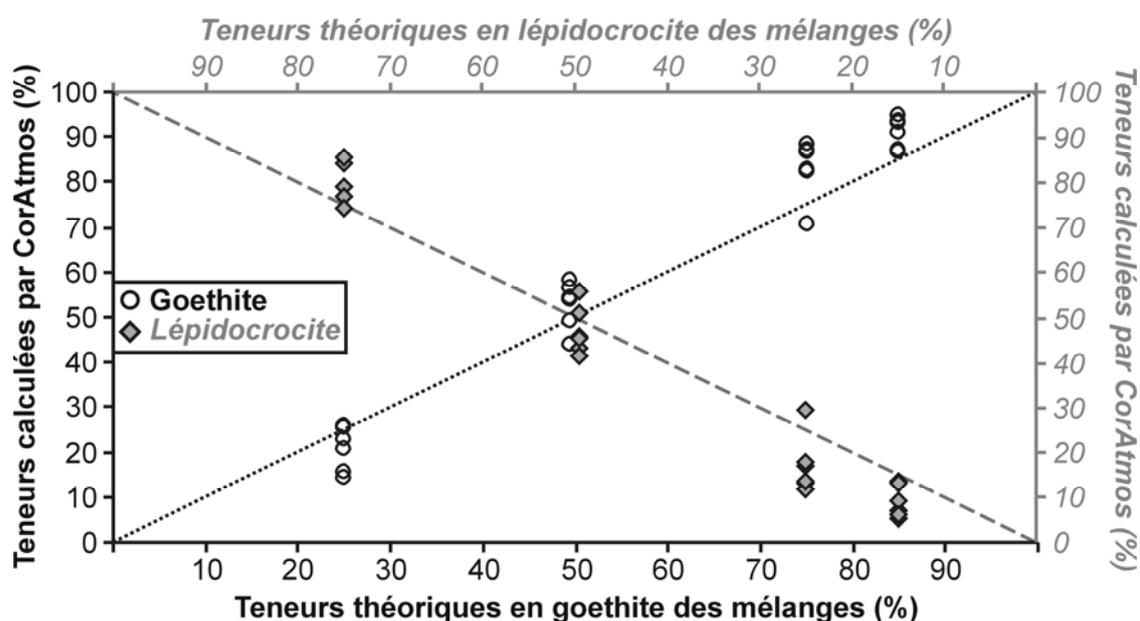


Figure 2.8 : Représentation des teneurs calculées dans CorATmos en fonction de la teneur théorique de chaque mélange pour la goethite (en noir) et la lépidocrocite (en gris). Les droites en pointillés représentent les proportions attendues entre les phases, avec un coefficient directeur de 1.

2.3.3. Spectrométrie IR

La spectrométrie infrarouge a été utilisée pour contrôler la pureté des poudres de référence synthétisées (cf paragraphe 4.2) et pour quantifier la teneur en polluants dans les poudres prélevées. Des pastilles comprenant 20 % d'échantillon et 80 % de KBr ont été compactées pour être analysées en transmission à l'aide d'un spectromètre infrarouge Bruker IFS 28 à transformée de Fourier piloté par le logiciel OPUS.

2.4. Techniques utilisant les rayons X

2.4.1. La tomographie des rayons X

La microtomographie des rayons X a été employée pour l'étude de la distribution des réseaux de fissures. Elle a été réalisée en collaboration avec A. Chirazi¹³. L'échantillon étudié est un parallélépipède rectangle de un centimètre de long et 1,8 millimètres de côtés. La réalisation de 2000 projections sur 360° permet d'obtenir une résolution de 1,55 $\mu\text{m}.\text{pixel}^{-1}$.

2.4.2. La (micro)-fluorescence des rayons X

Les mesures de microfluorescence des rayons X ont été réalisées en même temps que des mesures d'absorption des rayons X sur la ligne LUCIA (SLS-Soleil) [125], afin de déterminer la nature et de localiser les éléments mineurs présents dans les couches de produits de corrosion. Le schéma de la configuration utilisée est présenté sur la figure 2.9. Les paramètres des cartographies de fluorescence enregistrées sont résumés dans le tableau 2.2.

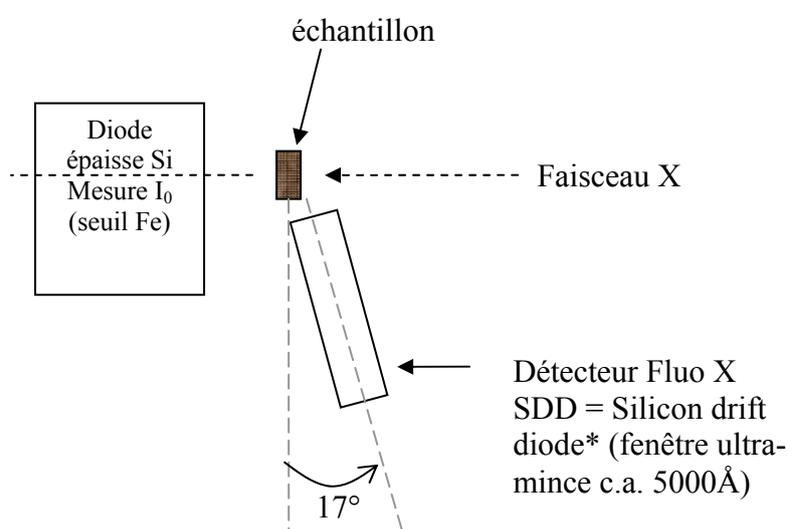


Figure 2.9 : Schéma de la configuration de la ligne LUCIA, SDD = Silicon drift diode = Détecteur silicium refroidi par effet Pelletier.

¹³ TOMOMAT : cellule de transfert CNRS basée à l'Institut de Chimie de la Matière Condensée de Bordeaux, Centre Condorcet, 162, avenue Dr. A. Schweitzer, BP 196, 33608 PESSAC, CEDEX, FRANCE

Tableau 2.2 : Conditions d'acquisition des données de microfluorescence des rayons X.

Eléments analysés	Energie incidente (eV)	Pas de la cartographie (μm) Dimension (μm^2)	Temps de pose (sec.pt ⁻¹)	Distance détecteur-échantillon (cm)
Fe	7200	10 μm 200x200	1	20 cm
P	6400	7 μm 200x200	3	20 cm
S				
Cl				
K				
Ca				

2.4.3. La diffraction des rayons X

La diffraction des rayons X (DRX) a permis de vérifier la pureté des poudres de référence, d'identifier les phases présentes dans les poudres grattées sur le chaînage de la cathédrale d'Amiens, et également de suivre la réduction de phases de référence dans une cellule spécifique, détaillée dans la partie 3.2.2 de ce chapitre. Par ailleurs, dans le cadre de microanalyses par DRX sur l'anode tournante du LPS, il a été possible de caractériser localement les produits de corrosion du fer cristallisés présents dans des échantillons anciens.

2.4.3.1. Diffraction des rayons X sur poudre

Les diffractogrammes obtenus sur les poudres sont comparés aux références disponibles dans la base de données JCPDS (Joint Committee on Powder Diffraction Standards édité par l'International Center for Diffraction Data) afin d'identifier les espèces présentes à l'aide du programme Eva (Suite de programmes Diffrac Plus Evaluation). Ces analyses de diffraction des rayons X ont été réalisées sur un diffractomètre de poudres X'Pert PRO MPD (PANalytical) en montage Bragg-Brentano (θ - θ) équipé d'un détecteur semi-conducteur ultra rapide à technologie RTMS (Real Time Multi Strip - X'Celerator) disponible à l'ICMPE. Les conditions d'acquisition sont résumées dans le tableau 2.3.

Tableau 2.3 : Conditions d'acquisition sur le diffractomètre de poudre X'Pert PRO MPD.

Domaine angulaire	7° - 90°
Pas	0,02°
Temps de comptage	250 sec/pas
Fentes utilisées (fente de divergence ; masque conditionnant la longueur du faisceau ; fente d'antidiffusion de l'air ; fente d'antidiffusion arrière)	¼ ; 5 ; ½ ; 5 mm

2.4.3.2. Microdiffraction des rayons X sur générateur à anode tournante

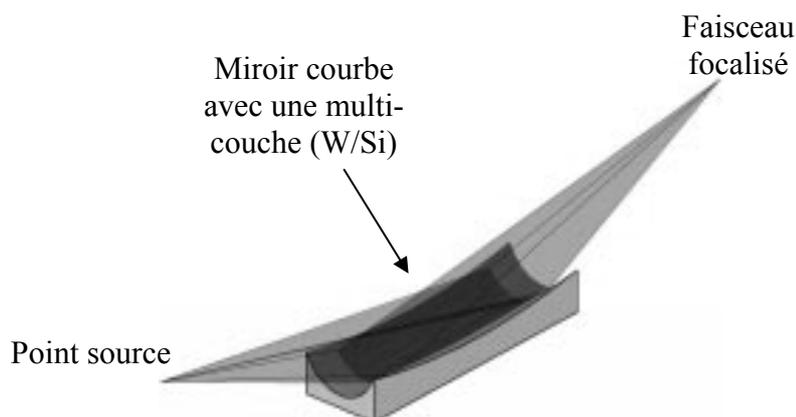


Figure 2.10: Schéma de principe de la focalisation du microfaisceau sur l'anode tournante du LPS, schéma disponible sur le site : <http://www.xenocs.com/range-2D-diffraction-optics.htm>.

Le générateur de rayon X du LPS est une anode tournante au molybdène ($\lambda_{K\alpha 1} = 0,7093 \text{ \AA}$, $E_{K\alpha 1} = 17,48 \text{ keV}$, flux $\sim 10^6$ photons/sec). Le faisceau de rayons X issu de l'anode est limité par un diaphragme en platine d'un diamètre de $30 \mu\text{m}$, ce dernier jouant le rôle de source secondaire par rapport à l'optique placée en amont (point source sur le schéma de principe - figure 2.10). Cette optique (XENOCs®) se compose d'un miroir toroïdal sur lequel a été déposé une multicouche (W/Si). Le faisceau qui est alors réfléchi en incidence rasante ($0,7^\circ$ pour les photons X du molybdène) par la multicouche est rendu monochromatique (élimination de la raie K_β). Le spot couvre ainsi une surface de $50 \times 30 \mu\text{m}^2$ (XxZ) à la surface de l'échantillon. Les paramètres géométriques du montage sont synthétisés dans le tableau 2.4.

Tableau 2.4 : Paramètres du montage de μ -DRX.

Contamination de la K_β	< 0,3 %
Divergence	$0,30^\circ$
Angle faisceau – Imaging Plate	90°
Angle échantillon – Imaging Plate	45°
Distance nez de l'optique – échantillon	50 mm
Distance échantillon – Imaging Plate	14 mm
Distance échantillon – détecteur Si(Li)	15 mm

Les rayons X diffractés sont collectés en transmission par un détecteur 2D de type « Image Plate » (Fuji). Le temps d'exposition pour chaque spectre est d'environ 2 heures. L'image acquise est numérisée avec un scanner Molecular Dynamic (taille du pixel : $50 \times 50 \mu\text{m}^2$). Pour obtenir des diagrammes donnant l'intensité diffractée en fonction de l'angle de diffraction $I = f(\theta)$, exploitables par les programmes classiques de dépouillement, une intégration circulaire des cercles de diffraction est effectuée. Le programme employé est FIT2D (version 12.077, A.P. Hammersley) [126] développé à l'ESRF (European Synchrotron Radiation Facility).

2.4.4. La spectroscopie d'absorption des rayons X : (μ)XANES et (μ)EXAFS

Les mesures d'absorption des rayons X ont été effectuées aux seuils K du fer, du phosphore et du soufre.

2.4.4.1. Exploitation des données d'absorption X

2.4.4.1.1. Domaine du XANES (X-ray Absorption Near Edge Structures)

L'extraction du préseuil au seuil K du fer permet d'obtenir des informations sur la structure des phases étudiées, notamment sur l'organisation tétraédrique ou octaédrique des atomes de fer [127, 128], mais dans la mesure où la plupart des phases présentes dans les systèmes étudiés ont une structure en octaèdre, le travail a été focalisé sur l'extraction du spectre EXAFS. Ainsi, seules la calibration et la normalisation des spectres obtenus ont été effectuées et sont présentées.

Calibration

La calibration en énergie du monochromateur au seuil K du fer a été effectuée sur une feuille de fer, pour laquelle la position du premier point d'inflexion au seuil du fer est située à 7112 eV. Pour les analyses aux seuils K du phosphore et du soufre on utilise des références de strengite $\text{FePO}_4 \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$ et de sulfate de fer FeSO_4 .

Normalisation

Les spectres XANES au seuil du fer sont normalisés en plusieurs étapes avec le programme Winxas. (Option background correction : 2 polynomial fit), selon la procédure :

- Normalisation de l'avant-seuil : élimination du fond continu d'absorption par un ajustement de la région spectrale située avant le préseuil (de 7050 à 7090 eV) en utilisant une fonction affine et en la soustrayant au spectre.

- Normalisation de l'après-seuil : le coefficient moyen d'absorption atomique de l'élément absorbant dans le domaine de 7200 à 7350 eV est modélisé par un polynôme de degré 5.

Les spectres XANES aux seuils K du phosphore et du soufre sont normalisés avec le programme Athéna¹⁴, suivant la même méthodologie, c'est-à-dire une élimination du fond continu par une fonction affine, et une normalisation de l'après-seuil par une fonction cubique de type « spline ».

2.4.4.1.2. Domaine de l'EXAFS (Extended X-ray Absorption Fine Structure) au seuil du fer

Le domaine EXAFS des spectres d'absorption a été plus particulièrement exploité et le protocole de traitement appliqué aux analyses EXAFS est résumé sur la figure 2.11. Les

¹⁴ Logiciel Athéna : suite de programme Ifeffit 1.2.9, M. Newville, Université de Chicago.

traitements des spectres expérimentaux ont été réalisés à l'aide des logiciels EXAFS 2001¹⁵ et Athéna.

Calibration

Comme pour l'exploitation du domaine XANES, la calibration en énergie a été réalisée sur une feuille de fer métallique.

Extraction du signal EXAFS : normalisation du spectre

L'extraction du signal EXAFS débute par une opération de normalisation par rapport au saut d'absorption. On définit ainsi la contribution EXAFS χ telle que :

$$\chi = \frac{\mu - \mu_1}{\mu_1 - \mu_0} \quad \text{Équation 2.1}$$

avec μ le spectre d'absorption expérimental 'brut'

μ_0 une composante d'absorption de l'échantillon avant-seuil

μ_1 une composante d'absorption après-seuil

- La première étape d'extraction consiste à éliminer le fond continu d'absorption du signal μ_0 dans la région spectrale située avant le préseuil (de 7050 à 7090 eV pour le seuil K du fer). La fonction μ_0 peut être définie par une fonction affine.

- Lors de la deuxième étape d'extraction, l'absorption atomique de l'élément absorbant est simulée. On définit la fonction μ_1 qui inclue ces modulations 'parasites' et qui est simulée par une courbe ajustée pour passer au milieu des oscillations EXAFS comme le montre la figure 2.12.b. Ainsi, le terme μ_1 est représenté par un polynôme de degré 5, ou une fonction cubique de type spline, soustrait(e) au signal d'absorption d'après-seuil. Le signal EXAFS est alors obtenu (figure 2.12.c).

Transformée de Fourier

La transformée de Fourier (TF) permet de passer de l'espace réciproque des énergies, E ou k (\AA^{-1}), à l'espace direct des distances, R(\AA) et de matérialiser l'origine physique du phénomène d'absorption. La fonction de distribution radiale TF($k\chi(k)$) obtenue par transformée de Fourier du signal EXAFS est constituée de différentes composantes correspondant aux différentes sphères de coordination de l'atome absorbeur (figure 2.12.d). Dans les phases analysées, qui présentent des structures complexes, de nombreuses distances interatomiques interviennent et les interférences de leurs contributions respectives apparaissent dans la TF. En conséquence, les différents pics ne peuvent pas être attribués à des couches individuelles de voisins. On observe parfois des pics à basse fréquence sur la TF, en-dessous de 1,5 \AA . Ces pics sont dus à la présence de modulations lentes sur le spectre EXAFS et peuvent être supprimés par l'utilisation d'un filtre sur les basses fréquences.

¹⁵ Logiciel EXAFS 2001 : A. Michalowics et F. Champloy, ICMPE, Université de Paris 12.

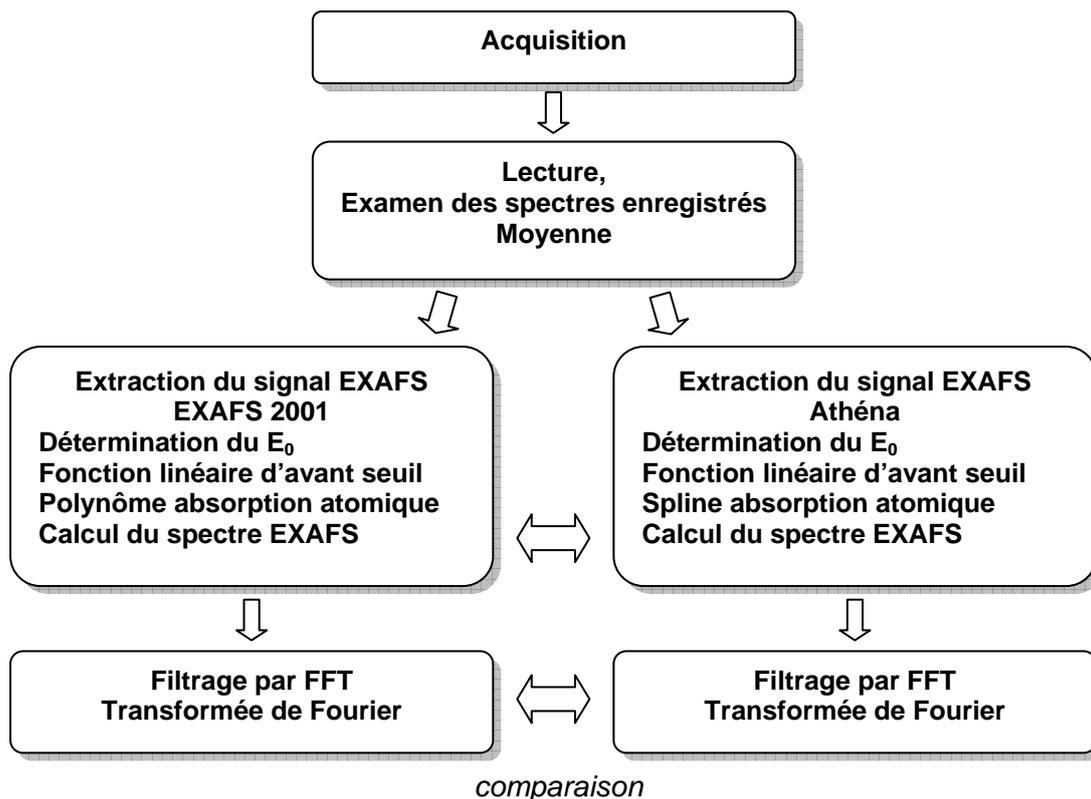


Figure 2.11 : Principe de traitement des acquisitions dans le domaine EXAFS.

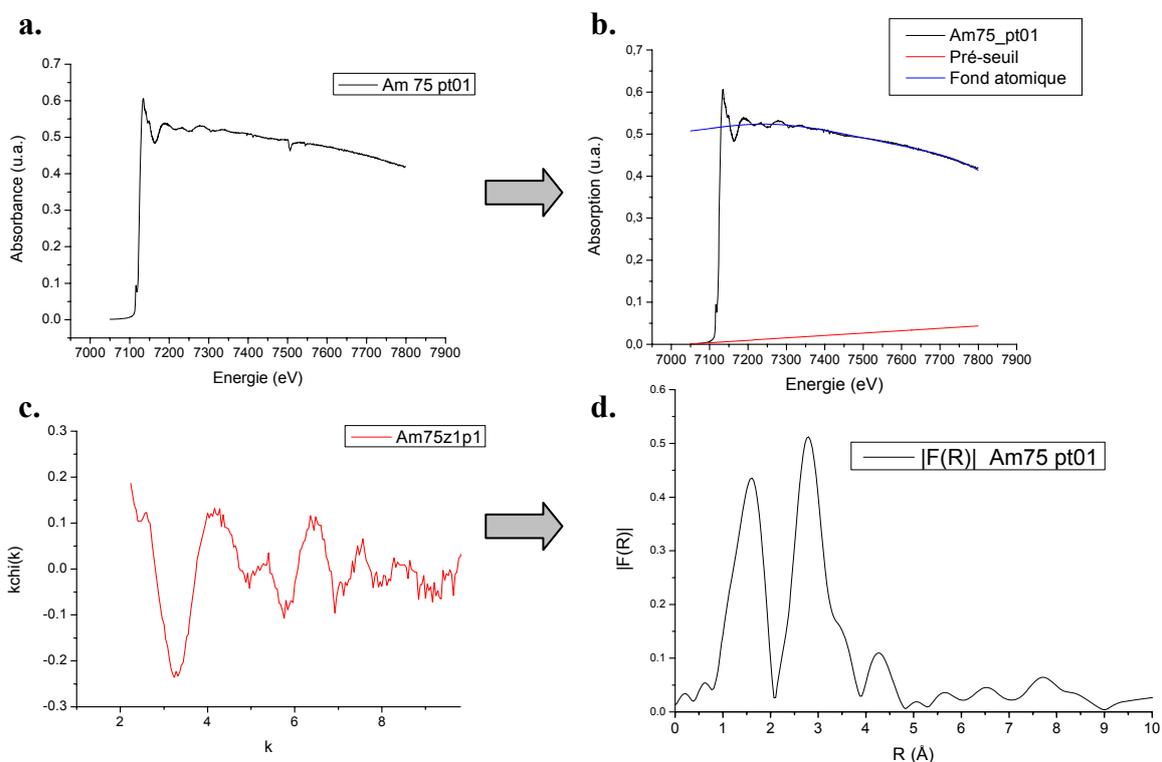


Figure 2.12 : Traitement d'un signal EXAFS : a. signal d'absorption μ moyenné sur 5 acquisitions ; b. Normalisation du signal d'absorption avec la droite de normalisation de l'avant-seuil, et le polynôme de degré 5 de soustraction du fond atomique de l'élément absorbant, c. signal EXAFS extrait et d. Transformée de Fourier calculée (traitements faits dans le programme EXAFS2001, sur un spectre de Am LXXV S37 au seuil K du fer obtenu sur la ligne LUCIA).

2.4.4.2. Dispositifs expérimentaux de spectroscopie d'absorption X

Les expériences de spectroscopie d'absorption des rayons X nécessitent une source de rayonnements intense, et ont donc été réalisées sous rayonnement synchrotron. Pour la caractérisation structurale du système de corrosion, les expériences en microfaisceau ont été faites sur la ligne LUCIA (Ligne Utilisée pour la Caractérisation par Imagerie et Absorption) à SLS (Swiss Light Source, Villigen, Suisse) [125]. La ligne FAME (the French Absorption spectroscopy beamline in Material and Environmental sciences) [129] de l'ESRF (European Synchrotron Radiation Facility, Grenoble, France) a quant à elle bénéficié à l'étude des mécanismes de réduction de phases de référence. Le descriptif des différentes lignes utilisées se trouve en annexe 3, seules les conditions expérimentales sont détaillées ici.

Ligne LUCIA (Soleil – SLS)

Les acquisitions des spectres d'absorption X ont été réalisées sur des poudres de référence ainsi que sur les coupes transverses d'échantillons anciens, en mode macro, et micro faisceau respectivement. Les investigations micro-EXAFS ont été réalisées pour affiner la caractérisation de certaines phases présentes dans les couches de corrosion des échantillons archéologiques ferreux. Dans un second temps, l'étude des éléments mineurs et de leur spéciation dans la couche de corrosion a été menée en micro-XANES. La méthode d'analyse consiste à localiser précisément les zones que l'on veut analyser par des cartographies de microfluorescence X avec une excitation au-delà et en deçà du seuil K du fer. Ces balayages permettent d'obtenir respectivement la répartition du fer et des éléments mineurs dans les couches de produits de corrosion. Sur les zones d'intérêt définies, l'acquisition de pointés micro-XANES et/ou micro-EXAFS est effectuée en mode fluorescence aux seuils K du fer, du phosphore ou du soufre. Les spectres acquis couvrent les intervalles d'énergie indiqués dans le tableau 2.5.

Tableau 2.5 : Paramètres d'acquisition des spectres acquis sur la ligne LUCIA.

seuil K du fer	avant-seuil	XANES	EXAFS	totalité
intervalles	[7050-7100 eV]	[7100-7170 eV]	[7170-7800 eV]	[7050-7800 eV]
pas	1 eV	0,2 eV	1 eV	
seuil K du phosphore	Seuil	XANES		totalité
intervalles	[2120-2200eV]	[2200-2250]		[2150-2250 eV]
pas	0,2 eV	0,5 eV		
seuil K du soufre	Seuil	XANES		totalité
intervalles	[2465-2530eV]	[2530-2600 eV]		[2465-2600 eV]
pas	0,2 eV	1 eV		

Ligne FAME (BM30b - ESRF)

Cette ligne a été utilisée pour le suivi *in situ* de la réduction de phases de référence dans une cellule dédiée, détaillée dans la partie 3.2.2 du chapitre 2. La méthodologie analytique consiste en l'acquisition de spectres EXAFS avant et après la réduction des phases étudiées. Pendant le processus de réduction, des spectres autour du seuil du fer ont été enregistrés, afin

de suivre un éventuel décalage du saut au seuil, significatif d'un changement de degré d'oxydation. Les spectres acquis couvrent les intervalles d'énergie indiqués dans le tableau 2.6.

Tableau 2.6 : Paramètres d'acquisition des spectres collectés au seuil K du fer sur la ligne FAME.

Avant la réduction	avant-seuil	XANES	EXAFS	totalité
intervalles	[7000-7104 eV]	[7104-7180 eV]	[7180-8000 eV]	[7000–8000 eV]
pas	2 eV	0,3 eV	0,05 Å ⁻¹	
Pendant la réduction	Seuil			totalité
intervalles	[7100-7140eV]			[7100-7140eV]
pas	0.3 eV			
Après la réduction	avant-seuil	XANES	EXAFS	totalité
intervalles	[7000-7104 eV]	[7104-7180 eV]	[7180-8000 eV]	[7000–8000 eV]
pas	2 eV	0,3 eV	0,05 Å ⁻¹	

3. Etude des mécanismes de corrosion

3.1. Localisation des sites de réaction cathodique

3.1.1. Préparation et marquage des échantillons

Afin de pouvoir localiser les sites de précipitation de l'oxygène gazeux, une expérience de remise en corrosion d'objets présentant une couche de corrosion épaisse a été mise en œuvre. Les échantillons choisis ont été mis en résine de manière à ne laisser en contact avec l'atmosphère que la couche de corrosion surmontant le métal, comme le présente le protocole de préparation (figure 2.13). Afin de pouvoir localiser les sites de réduction de l'oxygène, un isotope naturel de l'oxygène 16 a été sélectionné, l'oxygène 18. C'est, parmi les trois isotopes stables de l'oxygène, celui dont l'abondance est la plus faible. De plus, sa masse permet une détection aisée en analyse par réaction nucléaire (NRA) sur une microsonde nucléaire [130-132] ou par microsonde ionique couplée à la spectrométrie de masse (micro-SIMS).

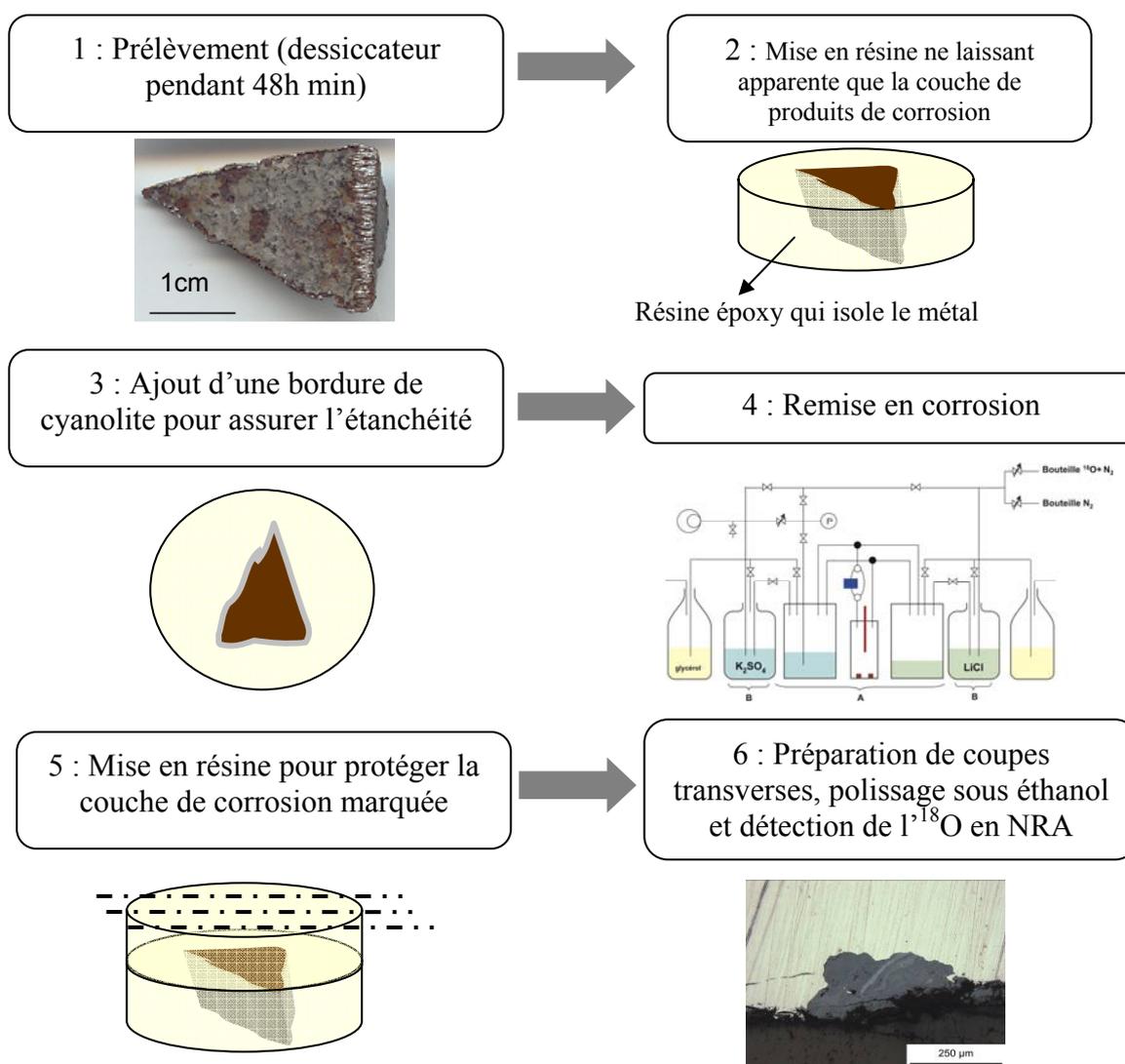


Figure 2.13: Protocole de préparation des échantillons pour le marquage à l'oxygène 18.

Afin de réaliser un cyclage en humidité relative, un montage étanche a été réalisé, basé sur l'utilisation de solutions salines saturées, qui assurent dans une enceinte fermée des conditions hydriques définies. Les deux sels sélectionnés sont le chlorure de lithium (Normapur VWR Prolabo) et le sulfate de potassium (Normapur VWR Prolabo). Ces deux sels, en condition de saturation, assurent, à 25°C, des humidités relatives de 11 % et 97 % respectivement. De plus, sur un domaine de température allant de 5 à 35°C, la variation d'humidité relative assurée par LiCl n'excède pas 0,2 %, et la variation d'humidité relative autour de la valeur de 97,8 % n'excède pas 2,1 % pour K_2SO_4 .

Le montage (schéma figure 2.14 et photographie figure 2.15) se présente sous la forme d'un réacteur central contenant les échantillons, et de deux enceintes assurant des humidités relatives haute (K_2SO_4) et basse (LiCl). A ces trois enceintes (partie A de la figure 2.14) s'adjoignent deux bidons de 1L servant à préparer et dégazer les solutions avant leur introduction dans le montage, et deux flacons laveurs empêchant tout retour de gaz de l'extérieur vers le montage. Le cyclage en humidité relative entre les deux enceintes est assuré par le biais de deux électrovannes, commandées par un automate. L'humidité relative et la

température sont suivies par une sonde spécifique (CimFlux, Cimel Electronique) placée au niveau des échantillons. Les données sont envoyées à l'automate qui pilote le cyclage lorsque les seuils hauts et bas, définis respectivement à 70 % et 30 % d'humidité relative sont atteints. Ces valeurs de seuil conduisent à un cyclage entre 80 et 20 % d'humidité relative. Une pompe péristaltique est par ailleurs utilisée pour assurer une circulation des gaz entre les enceintes et le réacteur central, et ainsi accélérer l'homogénéisation de l'humidité relative entre chacune des enceintes et le réacteur contenant les échantillons. Les paramètres du cyclage, présentés sur la figure 2.16, ont été choisis en accord avec les études précédentes menées en enceinte climatique [133].

Les échantillons étudiés ont été exposés pour des durées de 1, 2, 3 et 6 mois, puis préparés en coupes transverses et analysées sur la microsonde nucléaire du LPS, afin de quantifier l'oxygène 18 présent dans les couches de corrosion.

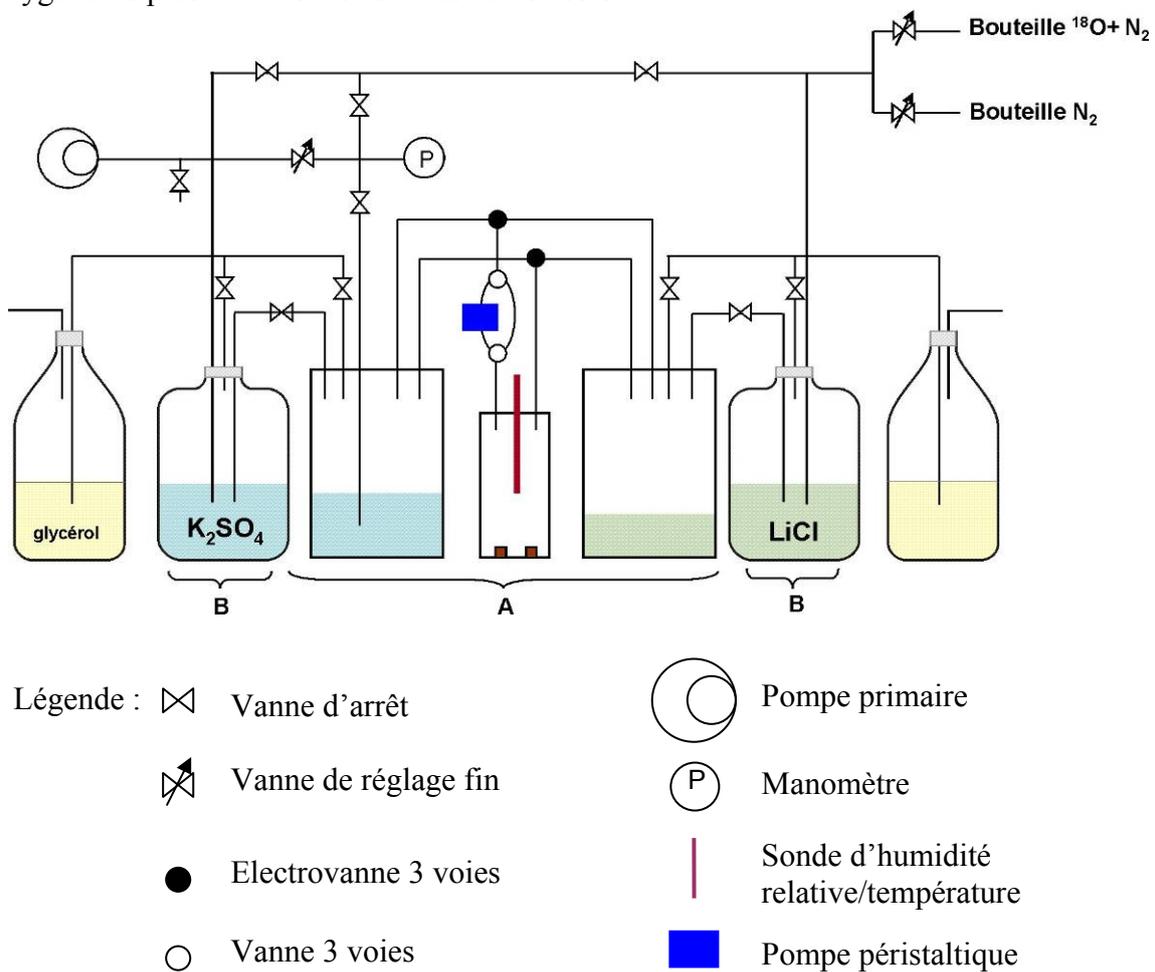


Figure 2.14: Vue schématique du montage de remise en corrosion en milieu marqué.



Figure 2.15: Photo du montage de remise en corrosion, vue de face.

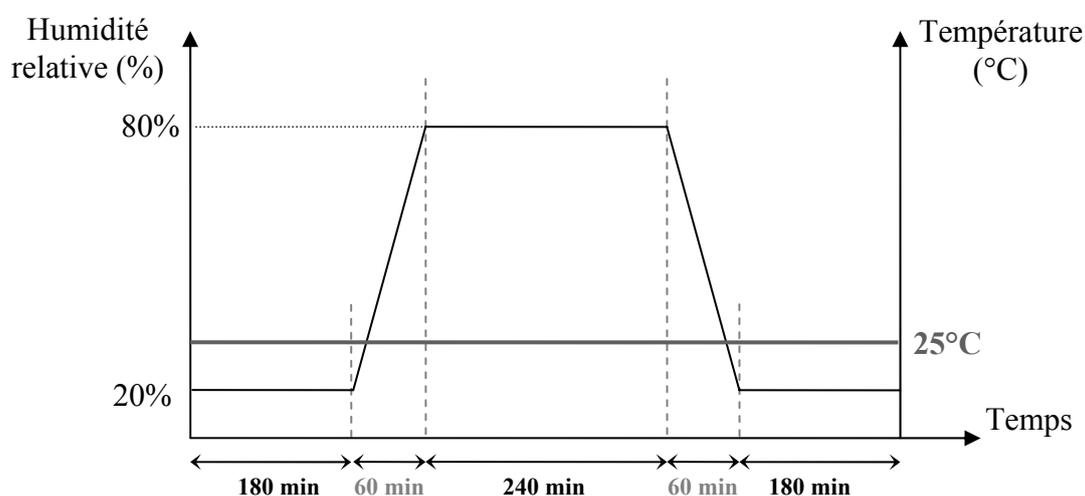


Figure 2.16: Programmation du cyclage en humidité relative sur 12 heures.

3.1.2. Mesure du rapport isotopique $^{18}\text{O}/^{16}\text{O}$ par analyse par réaction nucléaire

3.1.2.1. Dispositif expérimental

Les analyses ont été réalisées avec la microsonde nucléaire du LPS [134, 135] dotée d'un accélérateur électrostatique de type Van de Graaf simple étage (KN-3750 du constructeur HVEC) pouvant délivrer des faisceaux d'ions $^1\text{H}^+$, $^2\text{H}^+$, $^3\text{He}^+$, $^4\text{He}^+$ accélérés jusqu'à 3,75 MeV. Cette installation comprend un système de focalisation (doublet électromagnétique type Heidelberg) et de balayage du faisceau. La chambre d'analyse est équipée d'un porte-échantillon associé à un goniomètre de précision.

La stratégie d'analyse de l'isotope 18 de l'oxygène se base sur l'observation du rayonnement α induit par la réaction nucléaire exoénergétique $^{18}\text{O}(p, \alpha)^{15}\text{N}$, détaillée dans le schéma ci-dessous (figure 2.17) qui résume le principe de cette interaction, entre une particule incidente (un proton) et le noyau de la particule cible (l'oxygène 18), avec émission d'un produit de la réaction (l'azote 15) et une particule signature détectée (rayonnement α). L'énergie des protons incidents a été choisie afin d'optimiser la probabilité de la réaction susmentionnée. En effet, la section efficace de cette réaction présente une résonance à 850 keV (figure 2.18), idéale pour une identification globale du rapport isotopique de l'oxygène. L'énergie des particules incidentes a donc été fixée à 850 keV. Les développements des aspects théoriques des techniques d'analyses RBS et NRA sont par ailleurs largement décrits [136, 137].

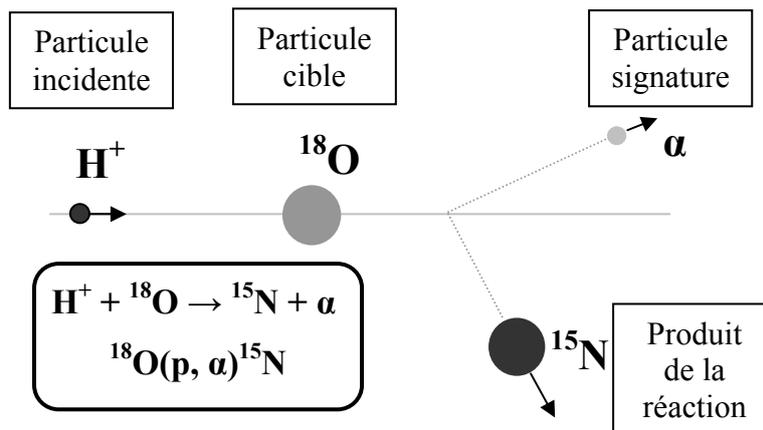


Figure 2.17: Schéma de l'analyse par NRA.

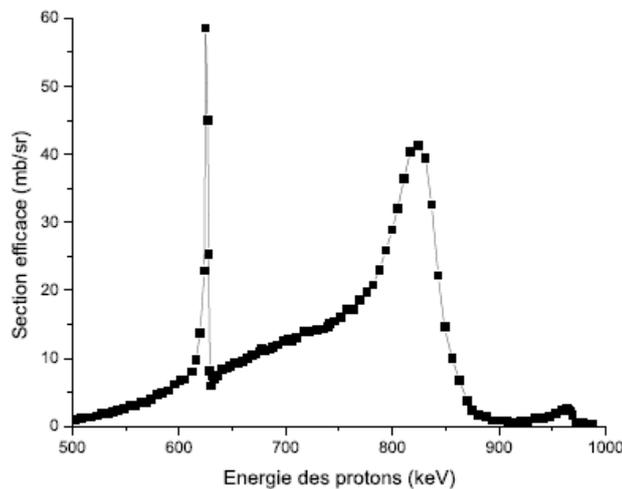


Figure 2.18 : Section efficace de la réaction $^{18}\text{O}(p, \alpha)^{15}\text{N}$ en fonction de l'énergie du proton incident pour un angle de détection de 170° [138].

3.1.2.2. Méthodologie

La calibration en énergie du détecteur est réalisée grâce à un cristal standard de magnétite. Le spectre en énergie des particules détectées présente deux zones distinctes (figure 2.19). La

section associée aux hautes énergies (supérieures à 2,5 MeV environ) correspond à la contribution de la réaction $^{18}\text{O}(p, \alpha)^{15}\text{N}$, alors que la section associée aux basses énergies représente le signal de la rétrodiffusion élastique des protons (RBS pour Rutherford Back Scattering). Les interactions pouvant se produire entre les espèces rétro-diffusées conduisent à des « empilements » d'énergie compris entre une fois et deux fois l'énergie des protons incidents. Pour s'affranchir de ces empilements, non spécifiques à l'interaction avec un atome d'oxygène 18, la zone d'intérêt est définie à partir de l'énergie équivalente à deux fois l'énergie maximale issue de la diffusion élastique, les probabilités d'empilements d'ordre supérieur à deux étant négligeables. L'ajustement des marches de diffusion élastique sur le spectre RBS par des spectres modélisés d'après les données expérimentales donne une indication sur la stœchiométrie du produit de corrosion sondé, avec une incertitude de l'ordre de 5 %. Il faut également noter que l'ajustement de la marche de l'oxygène n'est possible que sur un domaine restreint d'énergie (supérieur à 400 keV) car les sections efficaces utilisées pour modéliser la diffusion de l'oxygène n'ont été déterminées que pour des énergies supérieures à 400 keV [139]. Enfin, la présence d'un pic de carbone sur les spectres est due à une couche carbonée déposée en surface de l'échantillon pour le rendre conducteur.

Sur les échantillons anciens, on réalise, dans un premier temps, l'ajustement de la simulation sur la partie RBS du spectre expérimental afin d'obtenir la stœchiométrie locale du produit de corrosion. Dans un second temps, le spectre simulé est ajusté sur la partie NRA afin d'évaluer le rapport isotopique $^{18}\text{O}/^{16}\text{O}$. L'erreur sur la mesure est une erreur statistique, directement liée au nombre de coups dans la zone NRA. Celui-ci, voisin de 400, conduit à une erreur relative de 5 %. Le rapport isotopique naturel a été évalué sur des produits de corrosion non traités à l'oxygène 18 et provenant du même site que celui étudié. Il est égal à 0,0023 %. Le traitement des spectres ainsi que l'ajustement des spectres expérimentaux et simulés sont réalisés avec le logiciel SIMNRA 6.02 [140] du Dr. Matej Mayer (Max-Planck-Institut für Plasmaphysik, Allemagne).

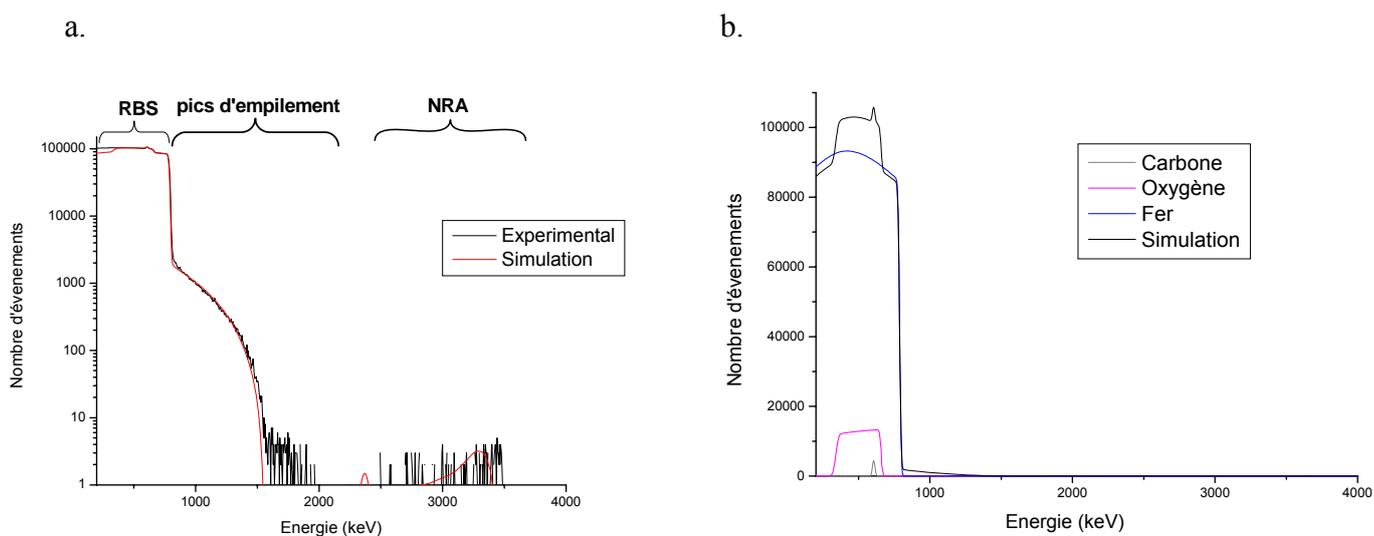


Figure 2.19 : a. Ajustement du spectre théorique et du spectre expérimental de la réaction $^{18}\text{O}(p,\alpha)^{15}\text{N}$ et RBS sur l'échantillon standard de magnétite ; b. Contribution des différents éléments (oxygène, fer, carbone) au spectre simulé.

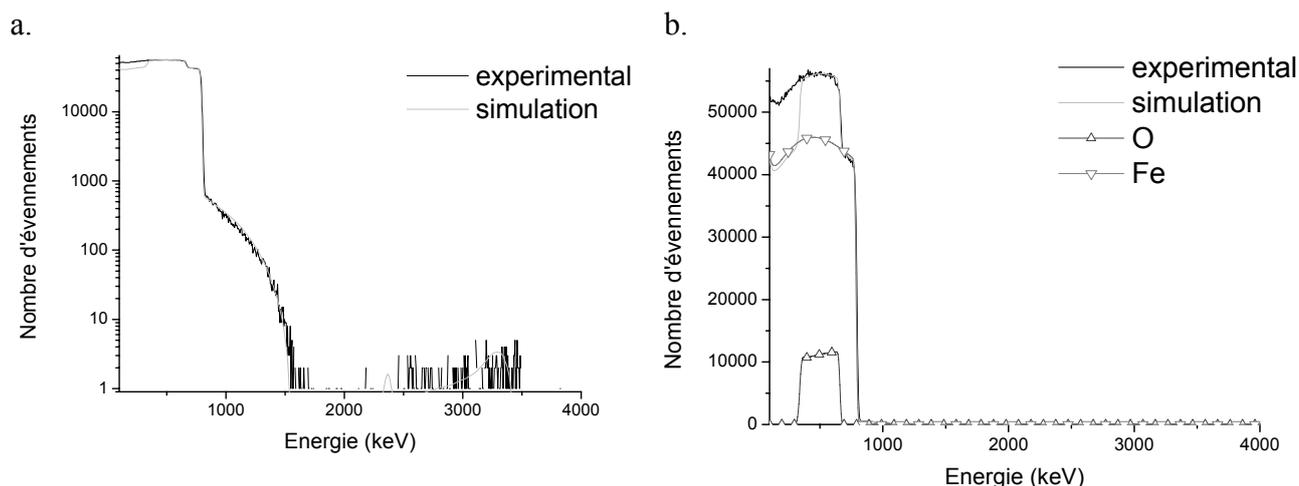


Figure 2.20 : Spectre RBS et NRA d'un échantillon témoin non traité à l'oxygène 18 (échantillon Am XXXIII E 23) : **a.** Ajustement du spectre théorique et du spectre expérimental de la réaction $^{18}\text{O}(p,\alpha)^{15}\text{N}$ et de la zone RBS et **b.** Contribution des différents éléments (oxygène, fer) au spectre simulé.

3.1.3. Microsonde ionique

Une microsonde ionique CAMECA IMS6f¹⁶ a également été utilisée pour détecter localement l'isotope de l'oxygène ^{18}O . Après le dépôt d'une couche d'or de quelques nanomètres d'épaisseur, les échantillons sont introduits dans la chambre à ultravide par l'intermédiaire d'un sas. La zone à analyser est repérée par microscopie optique, puis débarrassée du dépôt d'or par un balayage ionique large ($500 \times 500 \mu\text{m}^2$). Deux approches peuvent ensuite être choisies. La première permet de réaliser des cartographies de répartition des espèces ^{16}O et ^{18}O . Pour cela, le faisceau primaire d'ions argon balaye la surface à la dimension désirée, et le faisceau secondaire, émis par l'échantillon, est analysé. Le courant primaire utilisé pour réaliser ces cartographies est faible, de l'ordre de quelques dizaines de picoampères, afin d'atteindre une résolution spatiale de l'ordre de quelques micromètres. La seconde approche est la réalisation de profils en profondeur, qui permettent d'avoir une mesure quantitative du rapport $^{16}\text{O}/^{18}\text{O}$ en pénétrant dans l'échantillon. Pour cela, le faisceau primaire est focalisé sur une zone de $30 \times 30 \mu\text{m}^2$, et le faisceau secondaire est recueilli sur la zone centrale de diamètre $8 \mu\text{m}$. Dans cette configuration, la valeur du courant peut être modulée, afin de pénétrer plus ou moins rapidement dans la matrice.

3.2. Etude des mécanismes de réduction

3.2.1. Etude de la réactivité en réduction en cellule à trois électrodes

3.2.1.1. Conditions expérimentales

Les propriétés de réduction de différentes phases de référence et d'échantillons anciens ont été étudiées au LAMBE¹⁷ dans une cellule classique à trois électrodes dont l'électrode de référence est une électrode Ag/AgCl ($E_{\text{ref}} = 0,29 \text{ V/ENH}$) et l'électrode auxiliaire un fil de

¹⁶ Collaboration avec L. Raimbault, Ecole des Mines de Paris, Centre d'Informatique Géologique, 35 rue Saint Honoré, 77305 Fontainebleau cedex.

¹⁷ Collaboration avec L. Legrand, Laboratoire Analyse et Modélisation pour la Biologie et l'Environnement, UMR 8587, Université d'Evry-Val d'Essonne, bd. F. Mitterrand, 91025 Evry.

platine torsadé. L'électrode de travail, quant à elle, est une électrode composite, constituée d'un mélange de la poudre à analyser (20 %) et de graphite (80 %) compactée sur une grille en acier inoxydable de surface 1 cm². La réduction a lieu dans une cellule en verre thermostatée à 25 °C en milieu NaCl 0,1 mol.L⁻¹ désaéré par bullage d'azote et tamponné à pH = 7,5 par du PIPES¹⁸ (0,05 mol.L⁻¹).

La réduction est réalisée en mode galvanostatique, avec un courant (i_c) fonction de la masse de composé (m) tel que $i_c/m = -25 \mu\text{A}/\text{mg}$, selon le protocole expérimental mis au point par Antony [27]. On obtient ainsi la variation du potentiel au cours du temps. Chaque réduction a été reproduite trois fois afin d'obtenir une courbe moyenne.

3.2.1.2. Mise en forme des résultats

Les courbes obtenues montrent une chute du potentiel plus ou moins rapide en fonction de la capacité de l'échantillon à se réduire, puis une remontée du potentiel due à la réduction de l'électrolyte (figure 2.21). La réduction de l'électrode composite est donc terminée lorsque le potentiel de la courbe est minimal.

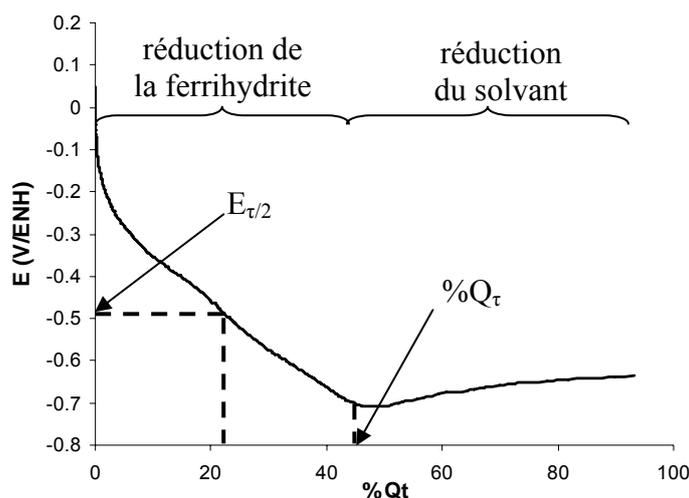


Figure 2.21 : Courbe de réduction obtenue en milieu NaCl, 0,1 mol.L⁻¹ à pH = 7,5 sur une poudre de ferrihydrite 2 raies.

Afin de comparer les différents résultats, les courbes sont normalisées, par la masse de l'électrode composite, le courant imposé et la teneur en fer dans le composé. La normalisation permet de représenter l'évolution du potentiel de l'électrode composite en fonction du taux de réduction $\%Q_t$, calculé selon l'équation 2.2. Ce taux de réduction représente la quantité d'électricité engagée dans la réduction à courant imposé, rapportée au nombre de mole de fer dans le composé.

Équation 2.2 :

$$\%Q_t = 100 \cdot \frac{i_c \cdot t \cdot M}{m \cdot \mathcal{F} \cdot X_{Fe}}$$

18 : PIPES : Piperazine-N,N'-bis-[acide 2-éthanesulfonique], pKa = 6,8.

Avec i_c le courant cathodique de réduction (A), t le temps (s), \mathfrak{F} la constante de faraday (96485 C.mol⁻¹), M la masse molaire du fer (55,85 g.mol⁻¹), m la masse de composé présent dans l'électrode composite (g) et X_{Fe} le pourcentage de fer dans le composé.

Deux paramètres peuvent être extraits de ces données :

- Le taux de réduction du composé % Q_τ .

Ce paramètre représente la charge consommée pour la réduction d'un composé donné. Il correspond au taux de réduction pour la valeur minimale de potentiel de la courbe de réduction. Une réduction complète (% $Q_\tau = 100$) correspondrait à la transformation de la totalité du Fe(III) en Fe(II)

- Le potentiel de demi-réduction $E\tau_{1/2}$.

Il s'agit du potentiel correspondant à la moitié de la valeur de charge % Q_τ , qui donne une indication sur la réactivité du composé. Ainsi, plus la valeur du $E\tau_{1/2}$ est grande plus le composé est réactif et inversement.

3.2.2. Réaction en cellule in situ

Une cellule permettant de coupler les réactions électrochimiques et l'analyse structurale des produits formés a été mise au point en collaboration avec le LCSM¹⁹ et le LRMH²⁰ (figure 2.22). L'analyse est réalisée en transmission tout en contrôlant l'épaisseur de l'électrolyte, par l'intermédiaire du piston, et donc peut être utilisée aussi bien en couplage avec la diffraction des rayons X sur l'anode tournante du LPS qu'avec la spectroscopie d'absorption des rayons X sur la ligne FAME de l'ESRF (figure 2.23). L'électrode de référence est une électrode au calomel saturée (ECS) et la contre-électrode est constituée par un fil de platine torsadé autour du piston, afin d'augmenter la surface de contact. L'électrode de travail est là encore une électrode composite constituée d'une pastille de cinq millimètres de diamètre et d'environ 100 μm d'épaisseur, composée d'un mélange de graphite (80 %_{mass}) et de poudre d'oxyde (20 %_{mass}). La poudre est compactée environ 30 secondes à une pression de 0,5 tonnes. Elle est fixée sur une plaque de graphite amorphe, qui sert à la fois de conducteur et de fenêtre étanche, par l'intermédiaire de laque d'argent conductrice. La plaque de carbone amorphe est maintenue sur le corps de la cellule par un flan en laiton, qui assure la jonction électrique entre l'électrode de travail et le potentiostat.

Les expériences ont été menées dans une solution NaCl 0,1 mol.L⁻¹ en milieu désaéré à pH = 7,5 et 9. Pour réaliser la réduction, deux protocoles expérimentaux ont été suivis, le premier en imposant un potentiel de -1 V par rapport à l'électrode au calomel saturé et le second en imposant un courant de réduction de -100 $\mu\text{A}/\text{mg}$.

¹⁹ Collaboration E. Rocca, Laboratoire de Chimie du Solide Minéral UMR 7555, Université Nancy I Henri Poincaré.

²⁰ Collaboration F. Mirambet, Centre de Recherche et de Restauration des Musées de France (UMR 181 Ministère de la Culture/CNRS), Porte des Lions, Paris et Laboratoire de Recherche des Monuments Historiques, (Ministère de la Culture), Champs-sur-Marne.

Le fait d'imposer un potentiel à pH constant permet de se placer dans des domaines particuliers du diagramme potentiel/pH. De plus, en choisissant un potentiel de -1 V/ECS on se situe dans un milieu très réducteur, tout en restant au dessus du potentiel de réduction de l'électrolyte, on est donc certain de réduire l'échantillon sans réduire d'électrolyte.

Lorsque l'on impose un courant de réduction, une étude préalable en voltammétrie cyclique doit être effectuée pour optimiser les conditions. En effet, un courant de réduction trop faible ne permet que de réduire les impuretés de la solution ou l'oxygène résiduel, sans permettre de suivre la réaction de réduction de l'échantillon. Dans le cadre de ces expériences, la conduction limitée des différentes connections (graphite – laque d'argent – graphite amorphe – laiton) entraîne la nécessité d'imposer un fort courant de -100 μA par milligramme de matière active, alors que dans les expériences en cellule à trois électrodes classique, un courant de -25 $\mu\text{A}/\text{mg}$ suffisait à réduire le composé.

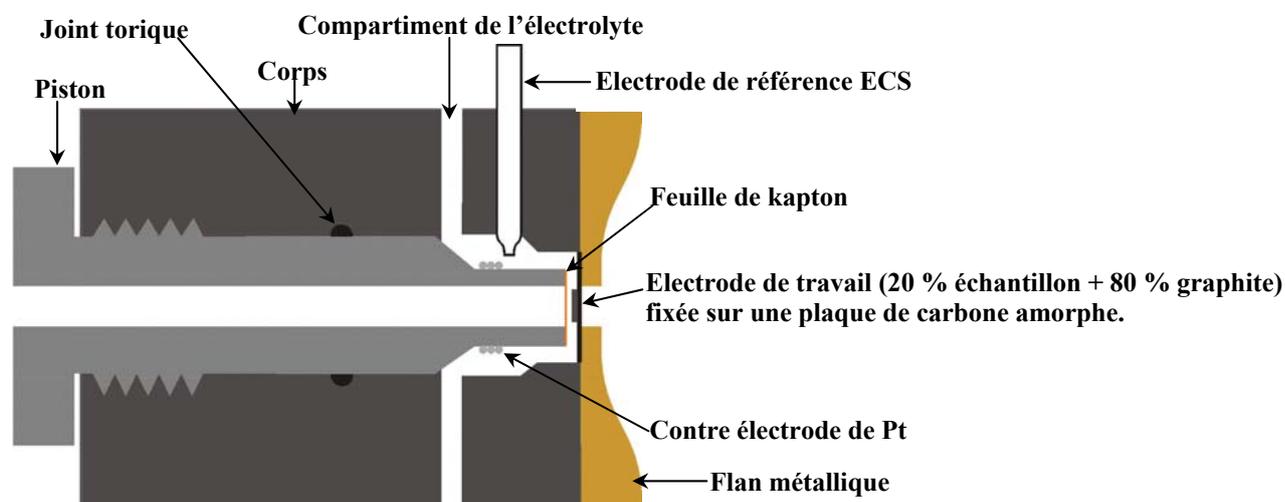


Figure 2.22 : Schéma de la cellule électrochimique.

a.



b.

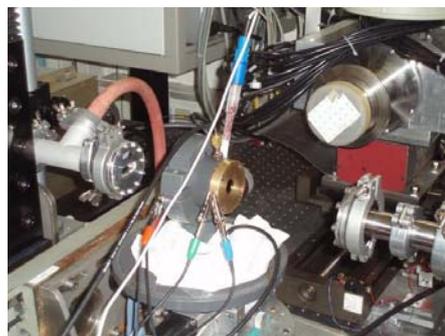


Figure 2.23 : Montage de la cellule sur : a. l'anode tournante du Laboratoire Pierre Süe ; b. la ligne FAME, ESRF.

4. Corpus expérimental

4.1. Echantillons anciens

4.1.1. Présentation du site

Le site choisi est celui de la cathédrale d'Amiens, et plus exactement le *triforium* de cette cathédrale. En effet, les archives de la cathédrale permettent une datation précise de l'ensemble [141]. En particulier, des comptes rendus de visites réalisées en 1497 font part de l'écartement des piliers de la croisée du transept depuis la construction de la cathédrale au XIII^e siècle. Un chaînage de renfort a donc été posé dans la nef, le chœur et le transept, au niveau du *triforium*, au cours des deux années qui ont suivi ces visites.

Ce chaînage est constitué de 90 barres de fer de quatre mètres de longueur en moyenne et de section rectangulaire d'environ 20 cm² reliées entre elles par des clavettes, elles aussi métalliques. L'ensemble du chaînage de la fin du XV^e siècle constitue une masse de fer de plus de 8 tonnes qui permet donc de réaliser un échantillonnage conséquent sur l'ensemble de l'édifice [141].

a.



b.



Figure 2.24 : a. Vue du *triforium* de la cathédrale d'Amiens et b. Ancrage du chaînage au niveau de la nef.
Crédit photos L. Bellot-Gurlet.

4.1.2. Présentation du corpus d'objets ferreux

31 prélèvements incluant le substrat métallique ont pu être réalisés sur le chaînage de la cathédrale d'Amiens. Ils ont été effectués à la scie à métaux, afin de limiter les risques d'échauffement et de transformation thermique. Sept poudres ont également été prélevées au scalpel en différents endroits du chaînage de la cathédrale, proches des autres prélèvements. La figure ci-dessous (figure 2.25) présente la localisation des échantillons analysés. Leur numérotation suit la règle suivante :

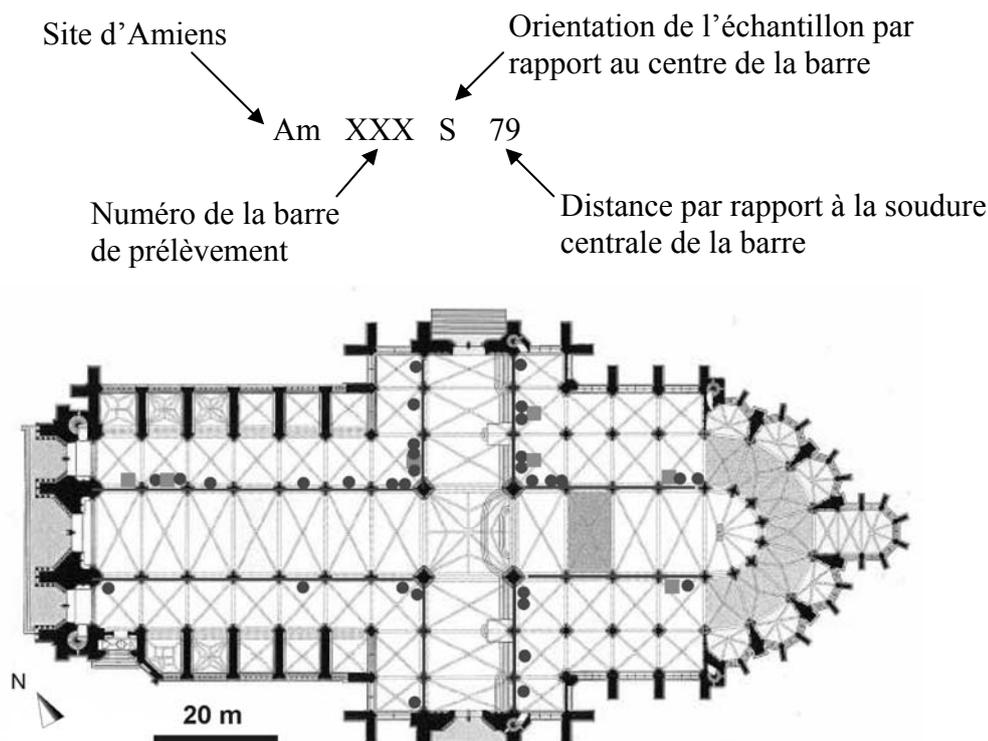


Figure 2.25 : Plan du chaînage de la cathédrale d'Amiens, avec la position des prélèvements massifs (cercles) et poudre (carrés).

4.2. Echantillons de référence

4.2.1. Synthèse des composés du fer

Les poudres des composés du fer ont été utilisées d'une part comme référence pour certaines techniques de caractérisation, structurale notamment (microspectrométrie Raman, absorption des rayons X...) et d'autre part pour réaliser les mesures électrochimiques (tableau 2.7). Une partie de ces composés est d'origine commerciale ; l'autre partie a été synthétisée en laboratoire. Les synthèses ont été menées²¹ suivant les protocoles proposés par Cornell et Schwertmann [15] et développés par Antony [27].

Les synthèses des composés du fer sont basées sur l'une des deux réactions suivantes :

- une réaction d'oxydation d'une espèce ferreuse soluble ou du fer métal,
- une réaction d'hydrolyse-précipitation d'une espèce du fer soluble.

²¹ Synthèses réalisées au LAMBE, Laboratoire Analyse et Modélisation pour la Biologie et l'Environnement, UMR 8587 CNRS – Université d'Evry – Val d'Essonne, France, dans le cadre du programme ANR ARCOR.

Tableau 2.7 : Poudres de référence des composés du fer, synthétisées ou commerciales.

Poudre de référence	Provenance	Protocole de synthèse
Goethite	Poudre commerciale	Ø
Goethite G3	Synthèse LAMBE janvier 2007	Oxydation de Fe ^{II} en Fe ^{III}
Goethite G12	Synthèse LAMBE janvier 2007	Hydrolyse – précipitation de Fe ^{III} en Fe ^{III}
Lépidocrocite	Synthèse LAMBE février 2005	Oxydation de Fe ^{II} en Fe ^{III}
Akaganéite	Synthèse LPS 2005	Hydrolyse – précipitation suivant le protocole de Stahl
Ferrihydrite 2 raies	Synthèse LAMBE janvier 2007	Oxydation de Fe ^{II} en Fe ^{III}
Ferrihydrite 6 raies	Synthèse LAMBE janvier 2007	Oxydation de Fe ^{II} en Fe ^{III}
Feroxyhyte	Synthèse LAMBE février 2005	Oxydation de Fe ^{II} en Fe ^{III}
Magnétite	Poudre commerciale (Alfa Aesar)	Ø
Maghémite	Poudre commerciale (Alfa Aesar)	Ø
Sulfate de fer II	Poudre commerciale	Ø
Wüstite	Poudre commerciale (Alfa Aesar)	Ø
Hématite	Poudre commerciale (Alfa Aesar)	Ø

4.2.2. Contrôle de la pureté

Les suspensions obtenues ont été filtrées et la pureté des composés obtenus contrôlée par spectroscopie infrarouge et diffraction des rayons X. La figure 2.26 présente les spectres infrarouge des composés de goethite G3, ferrihydrite 2 raies, et lépidocrocite. Les phases de référence synthétisées sont pures, malgré, pour certaines d'entre elles, la présence d'ions adsorbés au cours de la synthèse.

Pour la goethite G12, les trois pics attendus à 895, 795 et 640 cm⁻¹ sont présents. Pour la goethite G3, on a les trois pics attendus à 885, 795 et 620 cm⁻¹ mais on observe également la présence de bandes de vibrations vers 1520 et 1342 cm⁻¹ caractéristique de la présence de carbonates adsorbés au cours de la synthèse. Sur le spectre de la lépidocrocite, les pics attendus à 1020, 1155, 760, 620, 510 et 480 cm⁻¹ sont présents, le plus intense étant à 1020 cm⁻¹. Aucun pic ne caractérise le composé de ferrihydrite. Cependant, l'allure du spectre permet de l'identifier avec certitude lorsque cette phase est pure. On note comme sur la goethite G3 la présence de carbonates adsorbés, mais également la présence résiduelle d'ions nitrate d'après la bande de vibration à 1380 cm⁻¹.

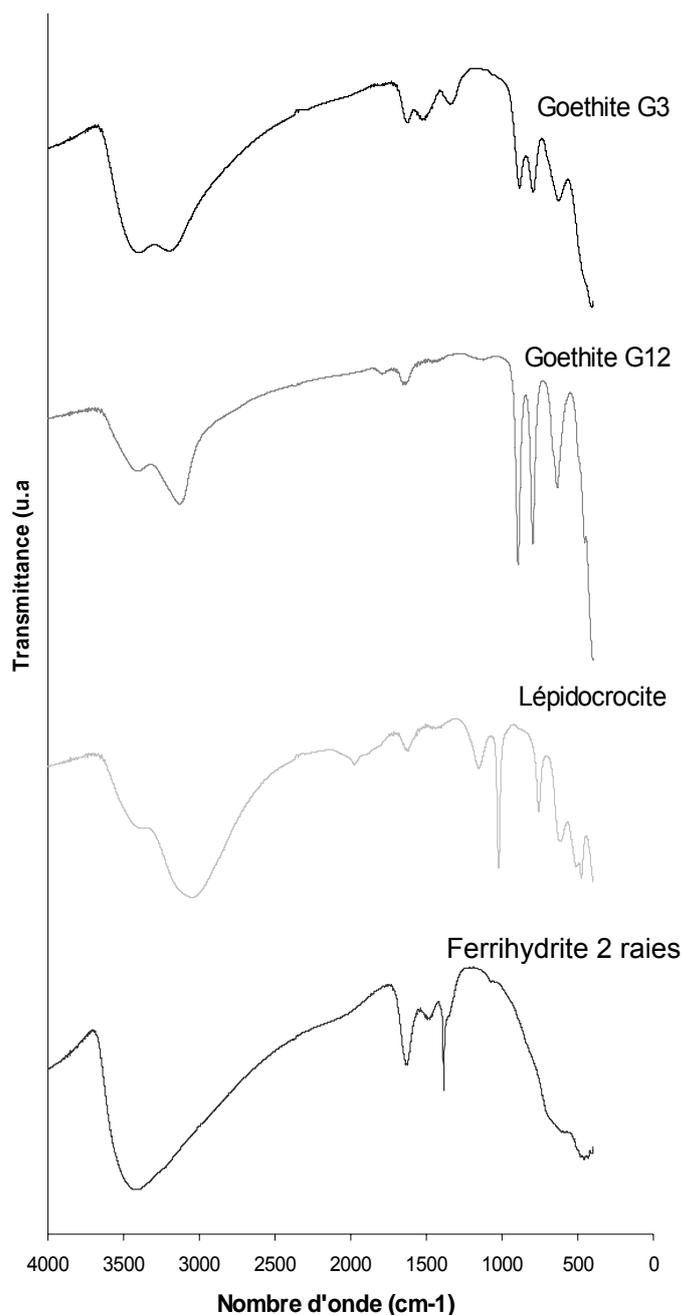


Figure 2.26 : Spectres infrarouge des composés de la goethite G3, la goethite G12, la lépidocrocite et la ferrihydrite 2 raies.

4.2.3. Composés exogènes

Afin de pouvoir caractériser les composés exogènes liés à la pollution extérieure et présents dans le système de corrosion, plusieurs phases ont été utilisées, résumées dans le tableau 2.7. Une poudre de sulfate de calcium CaSO₄ hydraté a été synthétisée par gâchage d'un plâtre commercial. De même, une solution d'hydroxyde de calcium commerciale a été carbonatée par barbotage de dioxyde de carbone CO₂ pour obtenir du carbonate de calcium CaCO₃. Enfin, un gel de silice commerciale a été utilisé.

Les spectres infrarouge de ces différents composés sont présentés sur la figure 2.27. On retrouve bien les bandes caractéristiques de chaque composé : 3530, 3405, 1682, 1620, 1120, 890, 670 et 600 cm^{-1} pour le sulfate de calcium, 3410, 1790, 1430, 875 et 710 cm^{-1} pour le carbonate de calcium et 3450, 1625, 1210, 1080, 770 et 450 cm^{-1} pour le gel de silice.

Tableau 2.8 : Poudres de référence des composés exogènes, synthétisées ou commerciales.

Poudre de référence	Provenance et protocole de synthèse
Carbonate de calcium CaCO_3	Poudre de Ca(OH)_2 mise en solution et bullage de CO_2
Sulfate de calcium $\text{CaSO}_4, 2 \text{H}_2\text{O}$	Poudre commerciale de $\text{CaSO}_4, 1/2 \text{H}_2\text{O}$ hydratée
Gel de silice SiO	Gel commercial

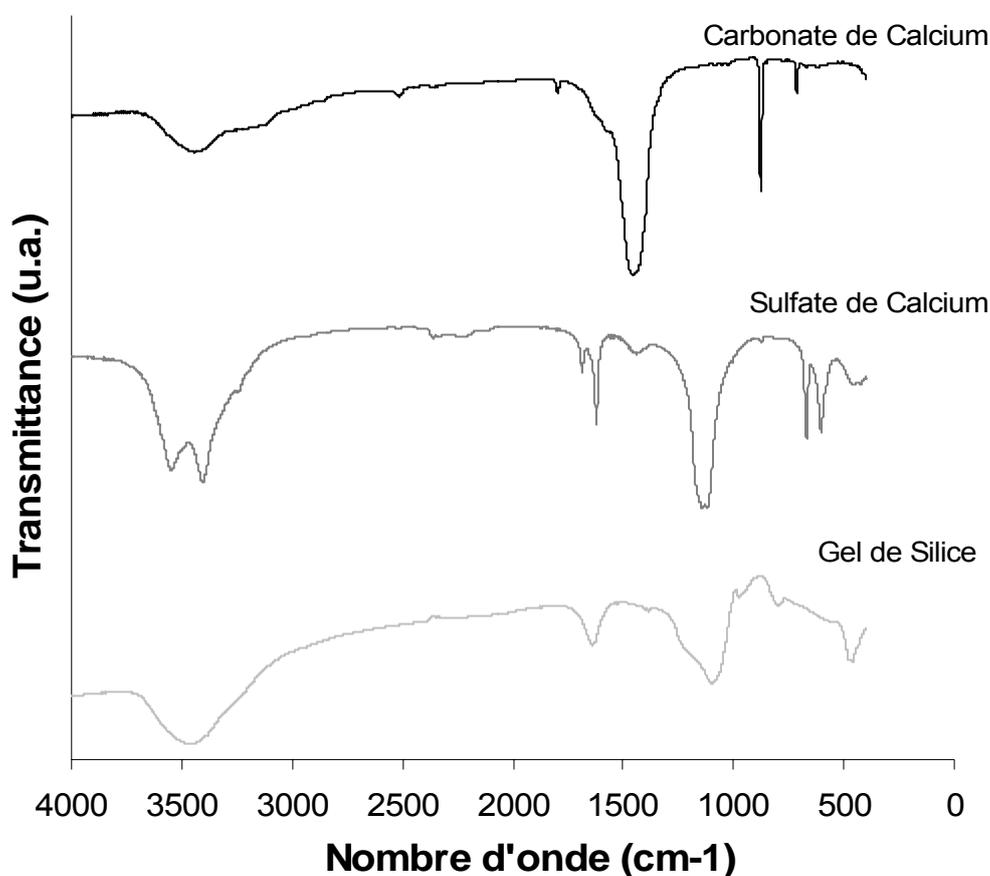


Figure 2.27 : Spectres infrarouge des composés exogènes : sulfate de calcium, carbonate de calcium et gel de silice.

Chapitre 3 :

Caractérisation multi-échelle du système de corrosion

Chapitre 3 :

Caractérisation multi-échelle du système de corrosion

Le chapitre 1 a mis en évidence qu'une caractérisation fine du système de corrosion est une étape nécessaire avant de pouvoir formuler un mécanisme de corrosion. Si cette caractérisation fine a déjà été réalisée sur des échantillons anciens isolés, aucune description précise des produits de corrosion développés sur plusieurs échantillons provenant d'un même site, donc ayant vieilli en même temps au sein de la même atmosphère, n'a encore été abordée.

Cette partie décrira le système de corrosion développé sur l'ensemble du chaînage de la cathédrale d'Amiens, système qui comprend le milieu externe, le matériau métallique et les produits de corrosion. La méthodologie analytique et les moyens techniques présentés dans le chapitre 2 ont été mis en œuvre afin de rendre compte de l'hétérogénéité du système et d'aboutir à une image fine de la morphologie, de la composition élémentaire et de la structure des produits de corrosion formés en conditions de corrosion atmosphérique sous abri.

1. Environnement

1.1. Paramètres environnementaux : humidité relative, température

Des détecteurs enregistrant l'humidité relative et la température²² ont été placés dans le *triforium* au niveau du chaînage, aux quatre points cardinaux de la cathédrale d'Amiens (points noirs sur le plan de la figure 3.1.a), afin de suivre sur plusieurs années les fluctuations

²² Détecteur d'humidité relative et de température Kistock, programmation d'une mesure toute les minutes avec enregistrement de la moyenne des mesures toutes les 30 minutes.

de ces paramètres et une éventuelle disparité des valeurs dans le volume de la cathédrale. Les mesures recueillies peuvent être comparées aux valeurs mesurées par Météo France à l'aéroport de Glisy, situé à 20 km d'Amiens, dans un site en extérieur sous abri (figure 3.1.b). On note ainsi de faibles variations des amplitudes de l'humidité relative et de la température à l'intérieur de la cathédrale par rapport aux données enregistrées en extérieur, qui montrent nettement les écarts jour-nuit, le jour correspondant aux températures les plus élevées et à l'humidité relative la plus basse. Cette constatation est probablement due à la grande inertie thermique imposée par l'épaisseur des murs du bâtiment. De même, la période des cycles d'humidité relative, qui peut être considérée comme journalière en milieu extérieur sous abri, est beaucoup plus longue dans la cathédrale, un cycle durant approximativement deux semaines.

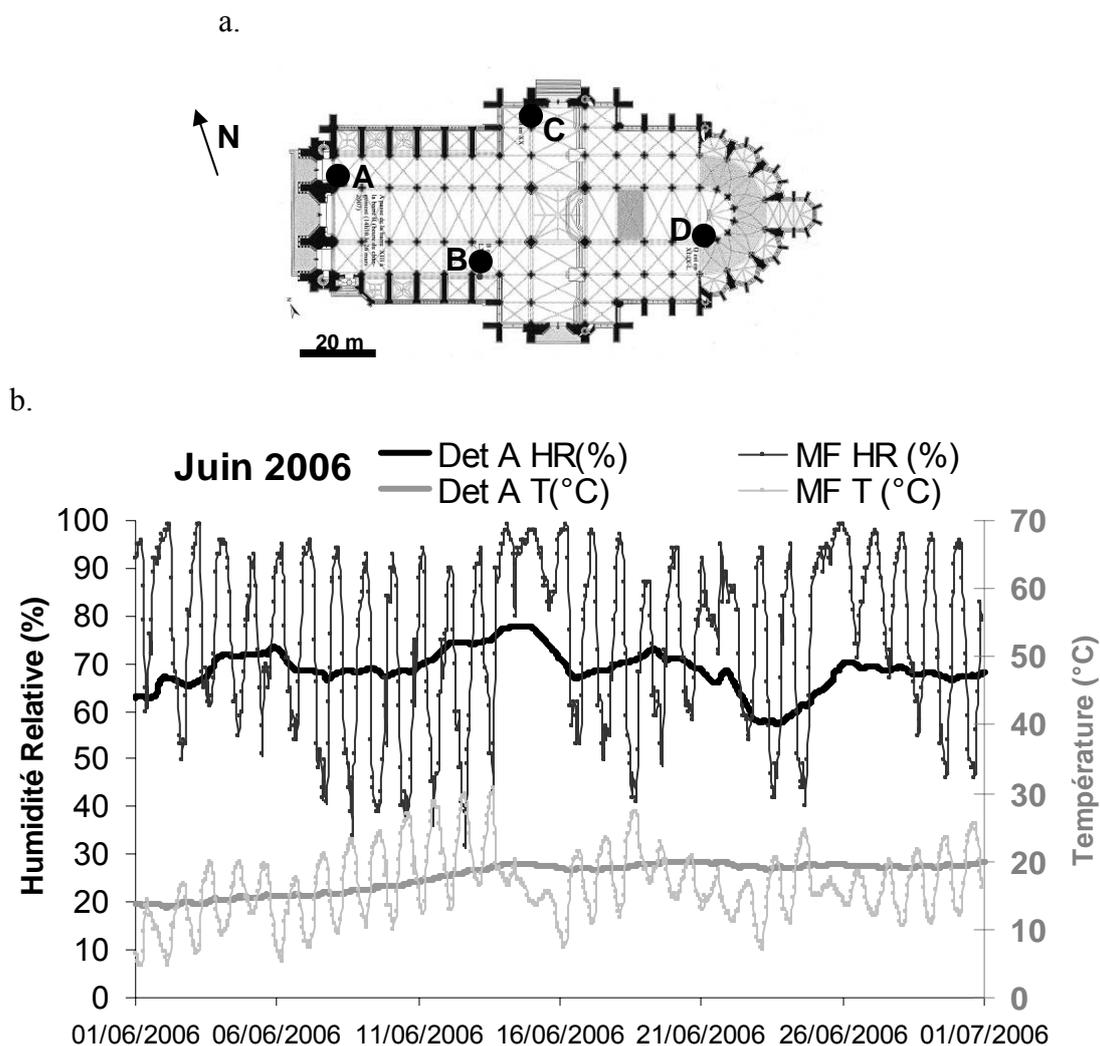


Figure 3.1: a. Plan de l'implantation du chaînage de la cathédrale d'Amiens, avec positionnement des détecteurs d'humidité relative et de température (source du dessin [142] [143]) ; b. Valeurs des relevés de température et d'humidité relative au niveau du détecteur A (Det A), comparés aux valeurs de température (gris) et humidité relative (noir) relevées à Glisy par Météo France (MF) pour un mois d'été.

Les relevés des quatre détecteurs montrent, sur les deux ans et demi d'exposition, une grande homogénéité des valeurs, tant pour l'humidité relative que pour la température (figure 3.2). Ces résultats permettent de considérer la cathédrale comme un ensemble unique.

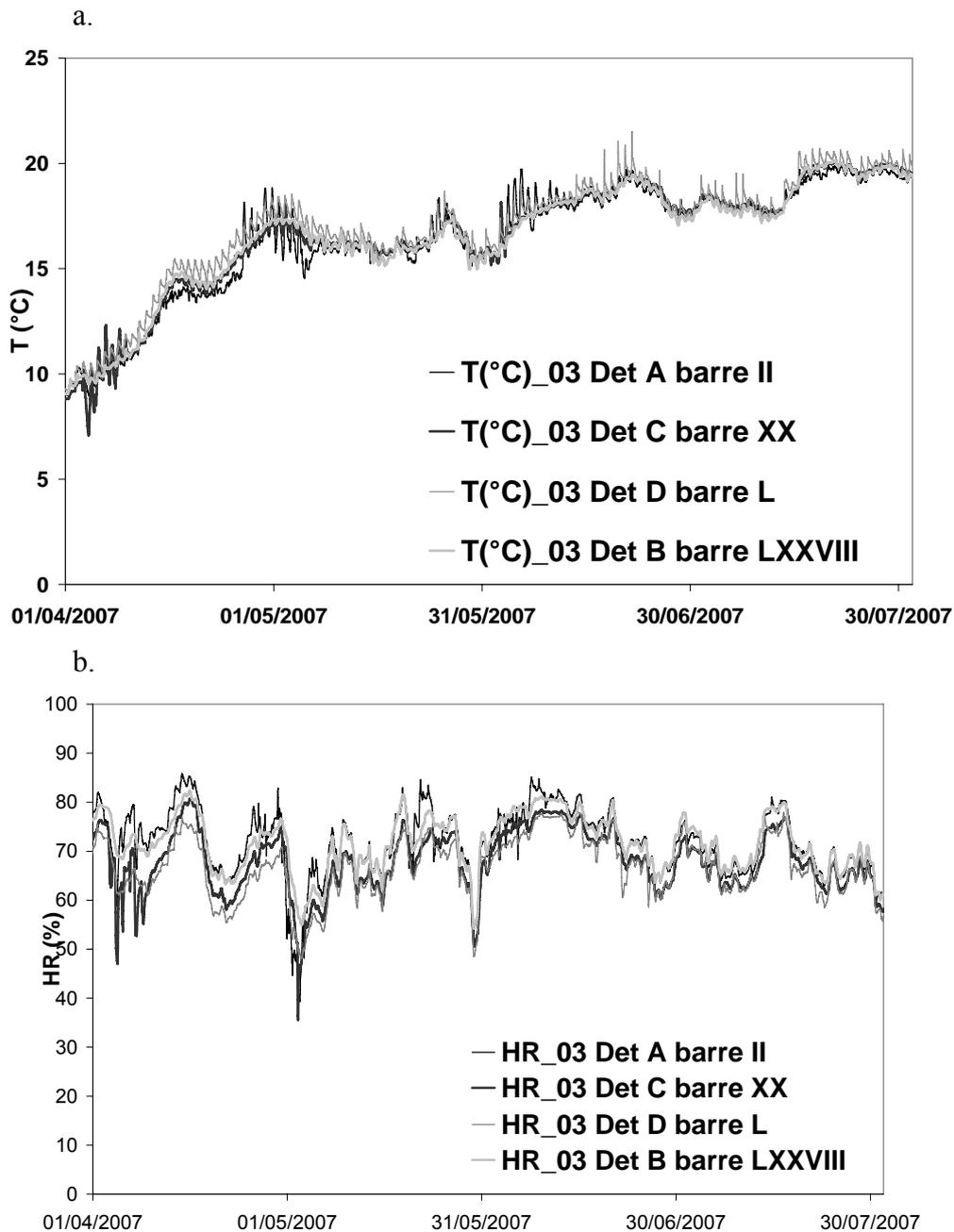


Figure 3.2 : Valeurs des relevés de **a.** température et **b.** humidité relative pour les quatre détecteurs sur une durée de 4 mois (printemps et été 2007).

1.2. Polluants

1.2.1. Polluants atmosphériques

La ville d'Amiens étant située à 80 km de la mer, on ne peut exclure la présence de chlore provenant des embruns marins dans l'atmosphère. De plus, la situation de la cathédrale au cœur de la ville d'Amiens rend probable la présence de polluants issus de la circulation automobile, tels que le soufre, dans l'atmosphère. Dans le cadre de ce travail, des capteurs de polluants n'ont cependant pas été posés pour vérifier ces hypothèses.

1.2.2. Polluants issus de l'environnement proche

On observe à proximité immédiate du chaînage la présence du mur d'enceinte du *triforium*. Ce muret est constitué de pierres calcaires liées entre elles par un mortier à base de sable, sources potentielles des éléments calcium et silicium.

1.3. Synthèse

Les données d'humidité relative et de température permettent de considérer le site de la cathédrale d'Amiens comme un ensemble homogène. De plus, la situation géographique et l'environnement immédiat du chaînage laissent présager la présence de nombreux éléments mineurs, tels que le chlore, le soufre, le calcium ou encore le silicium.

2. Matrice métallique

2.1. Analyses métallographiques

Le chaînage est constitué de barres en fer du XV^e siècle qui présentent des microstructures hétérogènes liées à l'élaboration primaire et à la mise en forme. Afin de caractériser le matériau utilisé pour réaliser ces pièces de fer, deux réactifs d'attaque de la surface polie ont été utilisés, le Nital²³ pour mettre en évidence les zones aciérées et le réactif Oberhoffer²⁴ qui révèle les hétérogénéités de teneur en phosphore. Ces attaques métallographiques indiquent l'existence de deux types de matériaux.

Sur six des 31 échantillons analysés, on identifie des aciers hypoeutectoïdes (%C) < 0,8 %_{mass}) présentant une carburation variable, avec des zones ferritiques et des zones ferrito-perlitique possédant souvent une structure aciculaire de Widmanstätten [5], comme le montrent les micrographies de la figure 3.3. La structure de ces aciers est donc hétérogène, avec, de plus, des tailles de grains très variables et de nombreuses inclusions non métalliques (figure 3.3.a.). L'absence de structures fantômes sur les micrographies optiques réalisées après les attaques Oberhoffer sur ces échantillons indique que la teneur en phosphore dans le substrat métallique est, soit inférieure à 1000 ppm, soit supérieure à 6000 ppm. En effet, c'est dans cette fourchette de composition que ce type de structure, résultant de la coexistence ferrite-austénite à haute température peut apparaître. Cependant, le fait que cet élément ne soit pas détecté par MEB-EDS dans le métal, ce qui aurait été le cas pour des teneurs supérieures à 0,6 %, valide l'hypothèse basse.

Sur les vingt-cinq autres prélèvements massifs, la présence homogène de ferrite montre que l'on est en présence d'aciers hypoeutectoïdes très faiblement carburés. Sur ces échantillons, les « structures fantôme » observées après les attaques Nital et Oberhoffer (figure 3.4) indiquent des teneurs en phosphores comprises entre 0,1 et 0,6 % [114, 115].

²³ Réactif Nital : solution alcoolique à 2 % de HNO₃

²⁴ Composition du réactif Oberhoffer : FeCl₃ 30 g, CuCl₂ 1 g, SnCl₂ 0,5 g, HCl 50 mL, C₂H₅OH 500 mL et H₂O 500 mL

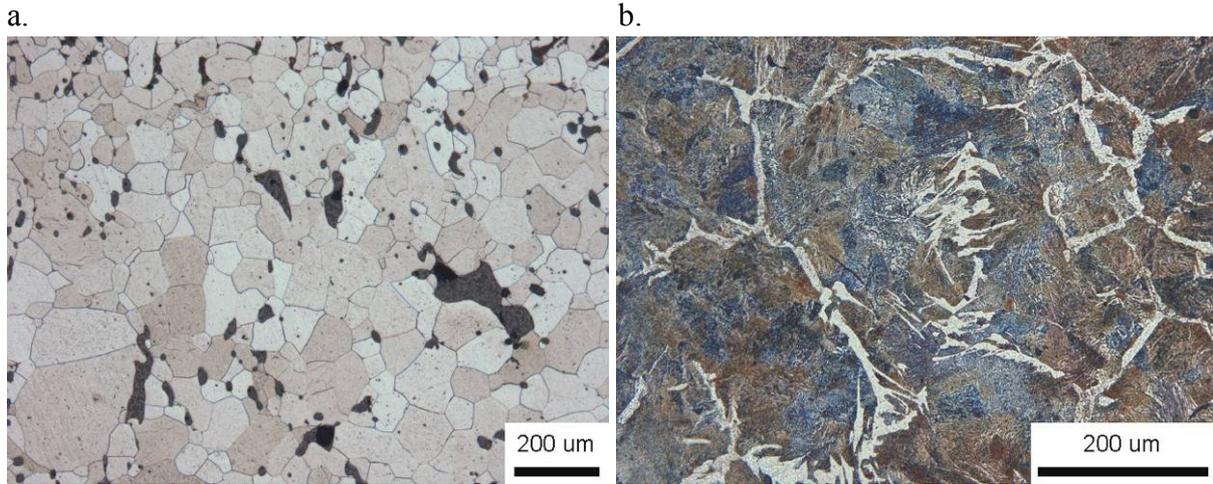


Figure 3.3: Attaque métallographique au Nital montrant les différences de carburation : **a.** Zone ferritique en clair, inclusions en noir et joints de grains (échantillon Am XXVIII patte) **b.** Zone ferrito-perlitique : ferrite aciculaire en clair, perlite fine en sombre caractéristiques d'un forgeage à haute température dans le domaine austénitique suivi d'un refroidissement à l'air (échantillon Am LXIX N).

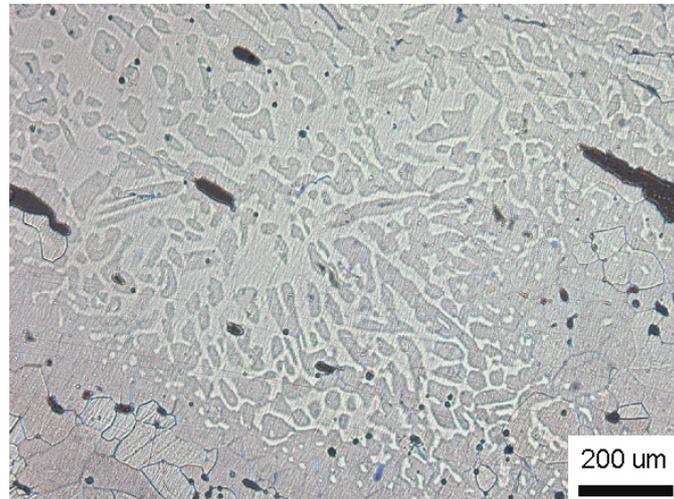


Figure 3.4 : Attaque Oberhoffer montrant les variations de la teneur en phosphore, dites structures fantômes. Elles correspondent à des domaines de composition compris entre 0,1 et 0,6 % de P (échantillon Am XIV W).

2.2. Hétérogénéités de la matrice métallique

Les micrographies optiques des figures 3.3.a, 3.4 et 3.5, permettent de constater la présence de nombreuses inclusions non métalliques au sein du substrat métallique. Des analyses par microspectrométrie Raman (figure 3.5.c) indiquent que ces inclusions correspondent en général à l'eutectique fayalite (Fe_2SiO_4 , gris foncé) - wüstite (FeO , globules clairs)

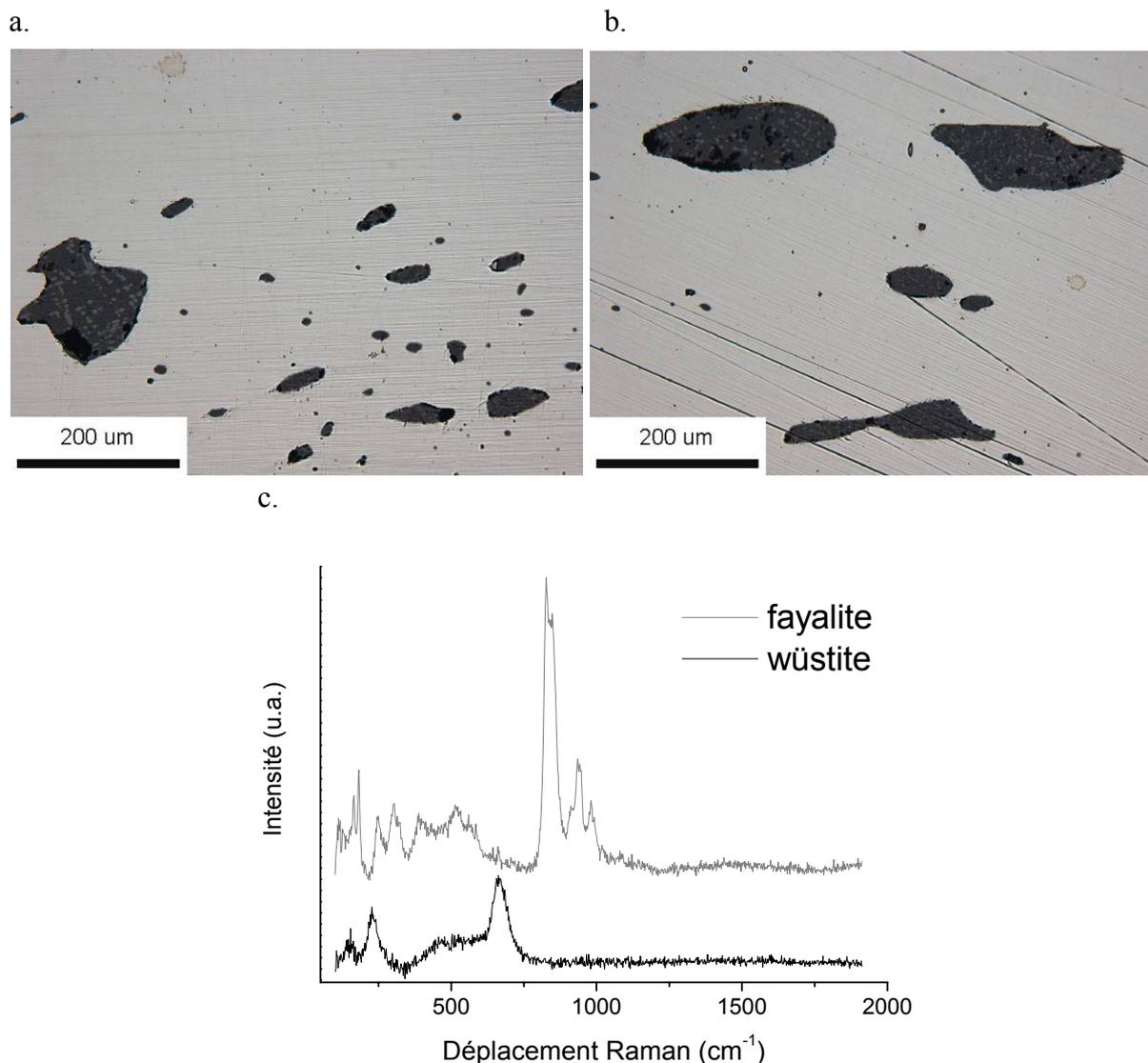


Figure 3.5 : a. et b. Micrographies optiques d'inclusions non métalliques de type fayalite-wüstite dans la matrice ferritique (échantillon Am XXIV S 77). c. Spectres Raman associés. Conditions d'acquisition : 300 secondes, 80 μW, Ø = 3 μm²⁵.

Ces inclusions ont des tailles très variées, pouvant aller de quelques dizaines à plusieurs centaines de micromètres. Les analyses élémentaires de ces inclusions par spectroscopie dispersive en énergie (MEB-EDS) permettent de retrouver les deux groupes d'échantillons (tableau 3.1). Dans le cas des six échantillons de teneur en carbone variable (lignes grisées sur le tableau 3.1), on trouve des teneurs en phosphore assez faibles dans les inclusions (entre 0 et 4 %_{mass}) et des teneurs en potassium et en calcium comprises entre 4 et 10 %_{mass}. Ces deux éléments peuvent être en substitution du fer dans la fayalite, ce qui peut expliquer que l'on ne les ait pas détectées lors des analyses Raman. Pour les autres, totalement ferritiques, la teneur globale en phosphore des inclusions peut varier de quelques pour-cent à 27 %_{mass}. Les interprétations qualitatives faites après l'attaque Oberhoffer sur le métal se voient ainsi confirmées par les analyses quantitatives des inclusions.

²⁵ Pour chacune des analyses présentées en micro-spectrométrie Raman, le temps d'acquisition, la puissance mesurée du laser ainsi que le diamètre du faisceau laser focalisé sur l'échantillon Ø seront précisés.

Tableau 3.1 : Analyses EDS-MEB des inclusions présentes dans le substrat métallique des échantillons prélevés sur le chaînage de la cathédrale d'Amiens (valeurs en pourcentage massique). Les lignes concernant les échantillons avec une faible teneur en phosphore sont grisées²⁶[146].

Nom	MgO*	Al ₂ O ₃ *	SiO ₂ *	P ₂ O ₅ *	SO ₃ *	K ₂ O*	CaO*	TiO ₂ *	V ₂ O ₅ *	Cr ₂ O ₃ *	MnO*	FeO*
Am VI W	0,30	0,34	11,07	1,28	0,22	0,72	3,51	0,19	0,21	0,14	0,50	81,29
Am X W	0,41	0,12	8,67	7,13	0,15	0,59	3,06	0,13	0,15	0,09	0,37	78,23
Am XII E	0,30	0,28	9,79	21,33	0,60	0,27	1,92	0,09	0,10	0,07	0,36	64,44
Am XIV E	0,55	0,42	14,40	2,65	0,29	0,59	3,14	0,11	0,11	0,08	0,19	77,04
Am XIV W	0,34	0,49	18,13	12,32	0,32	0,71	5,04	0,17	0,13	0,09	0,75	61,35
Am XVI N	3,54	15,27	57,16	0,33	0,34	8,45	9,44	0,29	< 0,25	< 0,25	2,25	2,63
Am XVIII N	0,06	0,00	11,86	5,95	0,07	0,33	1,78	0,08	0,05	0,08	0,75	78,80
Am XVIII S	0,16	0,38	19,19	6,23	0,35	0,87	4,85	0,14	0,07	0,04	1,24	66,36
Am XX N	0,84	0,67	18,08	7,32	0,41	1,39	5,76	0,14	0,12	0,10	0,41	64,27
Am XXIV S	0,36	0,27	15,05	14,36	0,58	0,47	2,79	0,10	0,09	0,05	0,72	64,64
Am XXVIII patte	0,06	0,21	11,22	8,16	0,46	0,64	3,10	0,15	0,09	0,09	0,58	75,10
Am XXX N	0,47	0,27	12,05	16,29	0,74	0,43	2,52	0,04	0,10	0,07	0,87	65,75
Am XXXIII E	2,43	7,35	44,92	1,09	0,75	6,07	10,44	< 0,25	< 0,25	< 0,25	3,96	21,91
Am XXXIV patte	0,01	0,06	4,41	3,53	0,21	0,26	1,41	0,15	0,10	0,08	0,32	89,27
Am XXXIV W	< 0,25	0,30	12,45	13,32	0,59	0,36	2,92	0,11	0,08	0,04	0,55	68,50
Am XLII Patte	0,26	0,39	14,73	8,08	0,26	1,16	4,40	0,16	0,12	0,11	0,56	69,52
Am XLVI E	0,24	7,14	21,78	0,58	0,33	4,25	4,94	0,24	0,11	0,08	2,28	57,83
Am XLVII bv	0,27	2,46	22,36	0,46	0,31	2,02	4,84	< 0,25	< 0,25	< 0,25	2,51	64,27
Am XLIX S	< 0,25	0,47	16,57	27,12	1,10	0,38	2,70	< 0,25	< 0,25	< 0,25	0,69	50,07
Am LX Patte	0,13	0,31	15,73	6,69	0,56	1,26	4,14	0,15	0,14	0,09	0,62	70,01
Am LX S	0,00	0,07	8,27	9,50	0,56	0,35	2,10	0,15	0,11	0,08	0,60	78,09
Am LXIII S	0,06	0,12	8,66	4,92	0,28	0,39	1,91	0,15	0,17	0,14	0,34	82,44
Am LXVI S	0,00	0,00	1,84	3,26	0,12	0,06	0,45	0,00	0,05	0,03	0,16	23,46
Am LXIX N	0,95	11,77	31,39	0,89	0,50	5,69	5,25	< 0,25	< 0,25	< 0,25	1,75	40,90
Am LXXV S	1,64	12,12	41,64	2,12	0,61	3,70	6,61	0,33	< 0,25	< 0,25	1,33	29,22
Am LXXVI W	< 0,25	0,28	14,95	10,05	0,46	0,32	2,24	< 0,25	< 0,25	< 0,25	0,54	70,39
Am LXXXI E	< 0,25	0,68	21,41	13,90	0,79	0,57	3,69	< 0,25	< 0,25	< 0,25	0,33	57,65

²⁶ Il est possible de relier les variations observées à l'élaboration primaire des barres constitutives du chaînage de la cathédrale d'Amiens, les unes provenant de la filière directe de réduction (carburation et absence de phosphore), et les autres de la filière indirecte de réduction en extension dans la région à l'époque de la mise en place du chaînage, mais ce point ne sera pas abordé dans le cadre de ce travail. De plus amples informations sur les filières directes et indirectes dans la région Picardie et le nord de l'Europe à la fin du XV^e siècle peuvent être obtenues dans de nombreux ouvrages : 144. L'Heritier, M., Juhin, A., Dillmann, P., Aranda, R. et Benoit, P., *Utilisation des alliages ferreux dans la construction monumentale du Moyen Age. État des lieux de l'avancée des études métallographiques et archéométriques*. La Revue d'Archéométrie, soumis. ; 145.

Dillmann, P. et L'Heritier, M., *Slag inclusion analyses for studying ferrous alloys employed in French medieval buildings: supply of materials and diffusion of smelting processes*. Journal of Archaeological Science, 2007. **34** (11): p. 1810-1823. ; 146. Dillmann, P., *De Soissons à Beauvais : le fer des cathédrales de Picardie, une approche archéométrique*. Dans *L'Homme et la Matière : l'emploi du plomb et du fer dans l'architecture gothique*. , éditeurs A. Timbert. sous presse, Paris: Picard.

2.3. Synthèse

Les analyses métallographiques mettent en évidence deux types de matériaux, une première série possédant une carburation variable, et des teneurs très faibles en phosphore, alors que la seconde série présente une carburation très faible, et une présence de phosphore variant entre 1000 et 5000 ppm. Cette partition du corpus en deux groupes est confirmée par les analyses élémentaires des inclusions non métalliques dispersées dans la matrice.

3. Produits de corrosion

3.1. Approche macroscopique

Dans un premier temps des poudres prélevées sur le chaînage ont été analysées en diffraction des rayons X. Les diffractogrammes obtenus (figure 3.6) révèlent la présence d'oxyhydroxydes de fer tels que la goethite (α -FeOOH), la lépidocrocite (β -FeOOH) et l'akaganéite (γ -FeOOH). Sur certains diagrammes de diffraction, on détecte aussi des pics pouvant correspondre aux distances interréticulaires caractéristiques de la magnétite et/ou de la maghémite (figure 3.7). Cependant, ces deux phases, de structures cristallographiques et de paramètres de maille très voisins, présentent des positions de pics de diffraction très proches. Il est donc impossible de les différencier dans le cas de mélanges complexes de produits de corrosion.

On identifie également la présence de calcite, de quartz et de silicate de calcium, composés liés à la présence des éléments mineurs qui proviennent du milieu extérieur (mur...).

L'ensemble de ces résultats ne donne en revanche aucune information sur la localisation des différentes phases dans les couches de corrosion. Ainsi, même si l'approche macroscopique, souvent employée dans la littérature, fournit des informations sur les phases en présence, elle doit être complétée par des méthodes d'investigation microfocalisées. Ces dernières permettent en effet une description fine de la morphologie globale de la zone corrodée, sur des coupes transverses polies incluant le substrat métallique et les produits de corrosion.

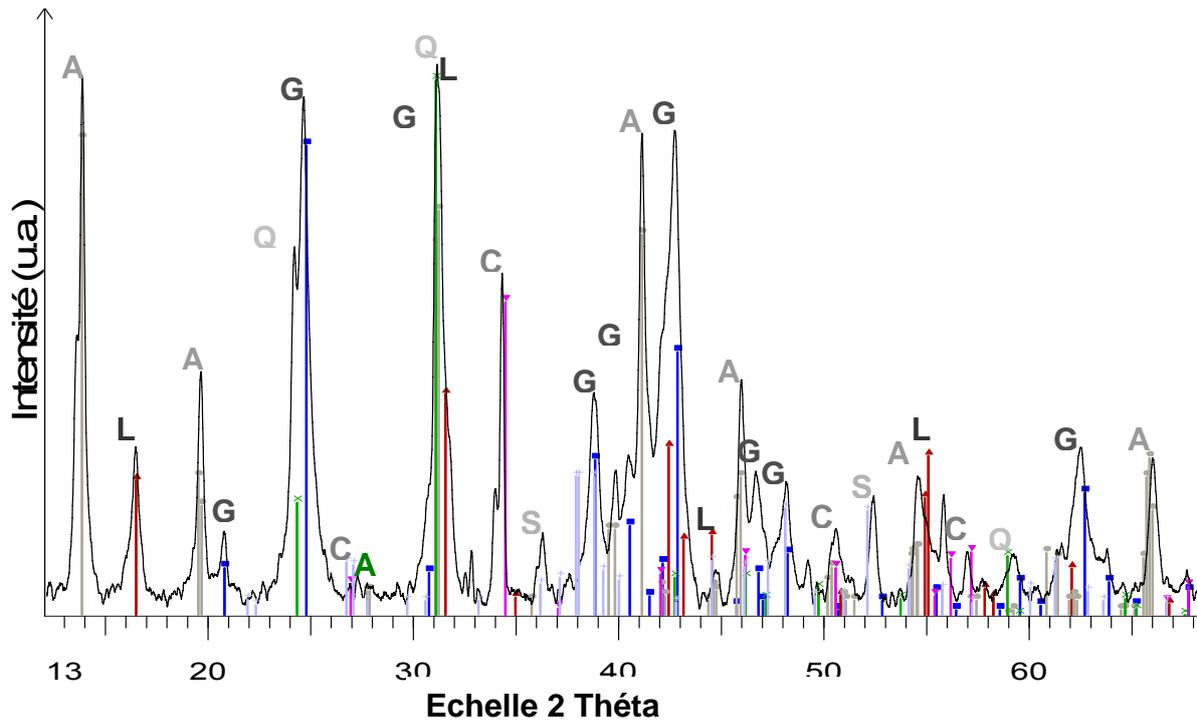


Figure 3.6 : Diagramme de diffraction des rayons X sur une poudre prélevée (Am IV E 110). Positions des pics et intensités relatives de la goéthite (G, JCPDF n°081-0464), de la lépidocrocite (L, JCPDF n°044-1415), de l’akaganéite (A, JCPDF n°080-1770), de la calcite (C, JCPDF n°072-1650), du quartz (Q, JCPDF n°079-1910) et de silicate de calcium (S, JCPDF n° 036-0642).

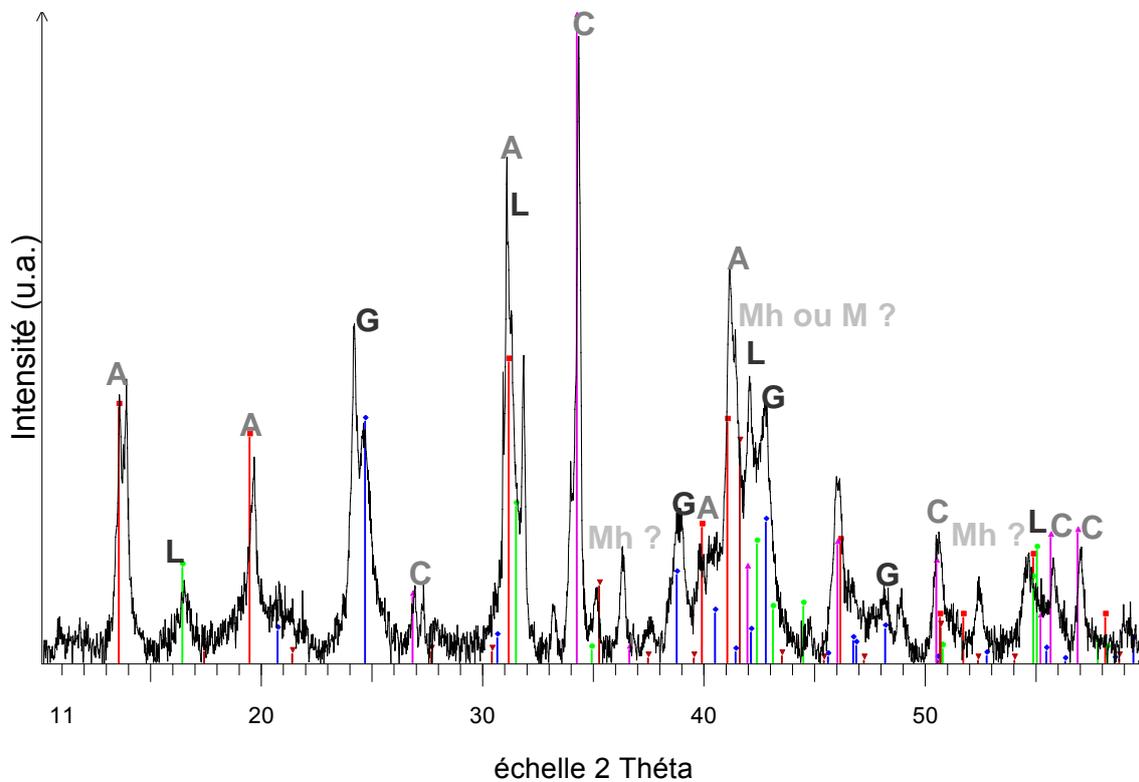


Figure 3.7 : Diagramme de diffraction des rayons X sur une poudre prélevée (Am XXX S 79). Grossissement sur la zone $2\theta = 10-60^\circ$ et positions des pics et intensités relatives de la goéthite (G, JCPDF n°081-0464), de la lépidocrocite (L, JCPDF n°044-1415), de l’akaganéite (A, JCPDF n°080-1770), de la maghémite (Mh ou M ?, JCPDF n° 39-1346) et de la calcite (C, JCPDF n°072-1650).

3.2. Morphologie globale de la zone corrodée

En général, la zone corrodée se divise en deux parties principales, comme le montre les micrographies de la figure 3.8. En partant du métal, on observe une première zone assez dense, traversée de fissures et parfois de marbrures plus claires. En allant vers l'extérieur, une seconde couche est visible sur près de la moitié des échantillons. Cette « surcouche », plus sombre, est plus poreuse et contient parfois des grains noirs. L'image en électrons rétrodiffusés²⁷ (figure 3.3.b) montre clairement la frontière entre la couche dense et la surcouche. De plus, la couleur sombre de la surcouche sur le cliché permet de penser qu'elle contient une plus faible concentration en fer que la couche dense.

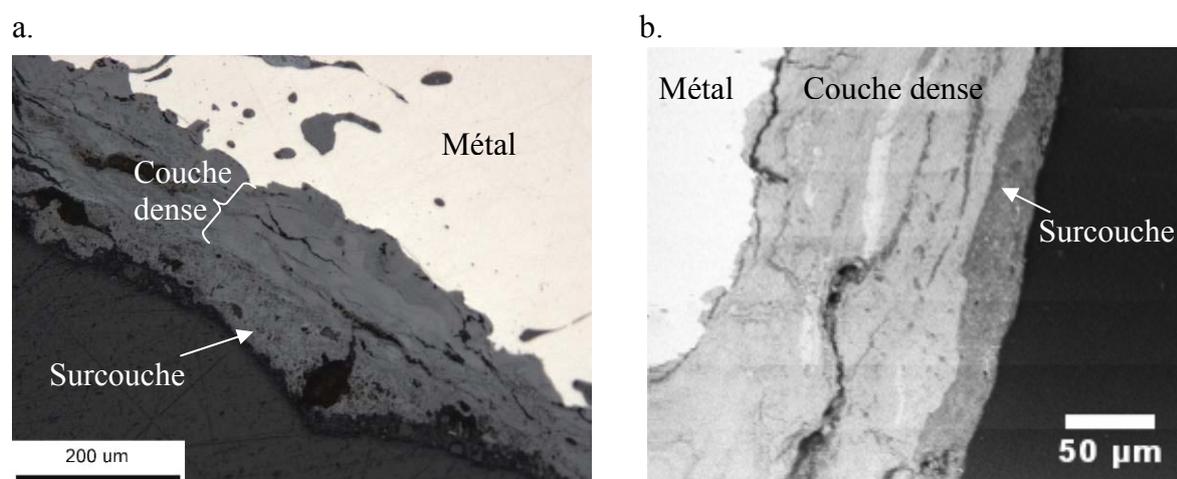


Figure 3.8 : a. Micrographie optique et b. Image en électrons rétrodiffusés présentant la morphologie de la zone corrodée, avec la couche dense et la surcouche présente sur certains échantillons (a. Am LX patte et b. Am XXVIII N 59).

3.2.1. Epaisseur des produits de corrosion

La figure 3.9 présente l'épaisseur moyenne de la couche de produits de corrosion, couche dense et surcouche, formée sur chaque échantillon. Sur chacun des 31 prélèvements, 38 à 80 mesures ont été effectuées. Les barres d'erreur grisées correspondent à l'écart-type des mesures ($\pm \sigma$), et l'intervalle noir aux valeurs extrêmes de l'épaisseur mesurées sur chaque échantillon. Ces paramètres montrent la grande hétérogénéité de l'épaisseur de la couche corrodée, qui peut ainsi varier localement de quelques dizaines à quelques centaines de micromètres, et qui présente une valeur moyenne de 150 micromètres.

L'écart-type de l'ensemble des moyennes est $\sigma = 50 \mu\text{m}$, ce qui indique que 66 % des échantillons ont une épaisseur moyenne comprise entre 100 et 200 μm . Malgré les disparités observées sur chacun des échantillons, la dispersion des moyennes est relativement faible. Par conséquent, il est possible d'exprimer une valeur moyenne de l'épaisseur des produits de corrosion sur le site significative, et l'on retiendra : $\langle e \rangle = 150 \pm 50 \mu\text{m}$.

²⁷ En électrons rétrodiffusés, le contraste est lié au numéro atomique des éléments, les éléments de Z élevé apparaissant en clair.

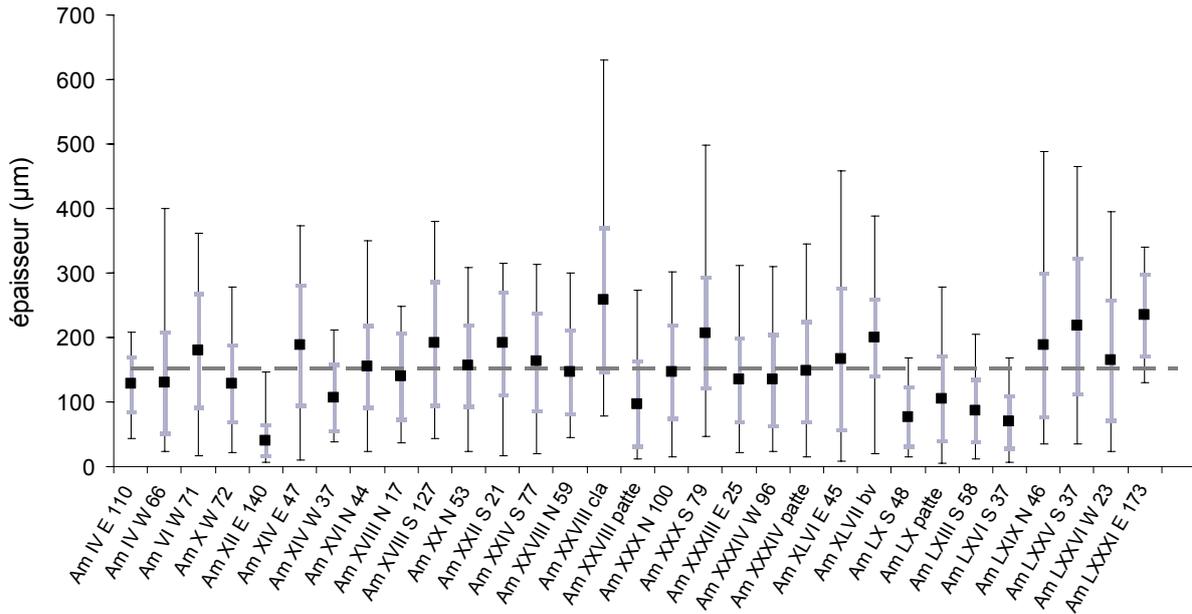


Figure 3.9: Echantillons de la cathédrale d’Amiens : valeurs des épaisseurs moyennes des couches de produits de corrosion sur chaque échantillon (carrés noirs). Les barres d’erreur grises représentent l’écart-type des mesures sur chaque échantillon, et les intervalles noirs les valeurs extrêmes. La ligne en pointillés correspond à la moyenne des épaisseurs moyennes de tous les échantillons.

3.2.2. Fissures

De nombreuses fissures de largeur variable (de quelques micromètres à quelques dizaines de micromètres) sont présentes dans les couches de produits de corrosion. Ces fissures sont, le plus souvent, parallèles à l’interface métal/oxyde mais peuvent également être perpendiculaires à celle-ci. Elles sont vraisemblablement dues aux contraintes générées par la croissance de la couche de produits de corrosion. En effet, ceux-ci sont moins denses que le métal dont ils sont issus et souvent peu adhérents. La croissance de la couche d’oxydes vers l’intérieur du métal entraîne donc une augmentation de volume qui génère, lorsqu’elle devient épaisse, des contraintes de compression dans les produits de corrosion et de tension dans le métal et peut conduire à la formation de fissures. Cependant, ces fissures peuvent également être liées au prélèvement, malgré les précautions prises.

Afin de vérifier ce point, sur un échantillon entier (Am XXVIII clavette), une extrémité a été enrobée dans une résine époxy fluide. Cette dernière polymérisée, la coupe a été effectuée, et l’échantillon observé en microscopie optique après polissage (figure 3.10). Les fissures apparaissant en gris clair sur le schéma de la figure 3.10.b sont comblées par la résine. Elles sont donc préexistantes au découpage, et sont sans doute dues à la croissance de la couche. Les fissures apparaissant en noir ne sont pas comblées par la résine. Elles peuvent donc être apparues soit lors du découpage, soit à cause du retrait de la résine (notamment pour les fissures en bordure). Il est également possible que des fissures non débouchantes n’aient pas pu être comblées par la résine. Les observations montrent que la grande majorité des fissures de taille importante, supérieures à une dizaine de micromètres de large, semble être formées par la croissance même de la couche.

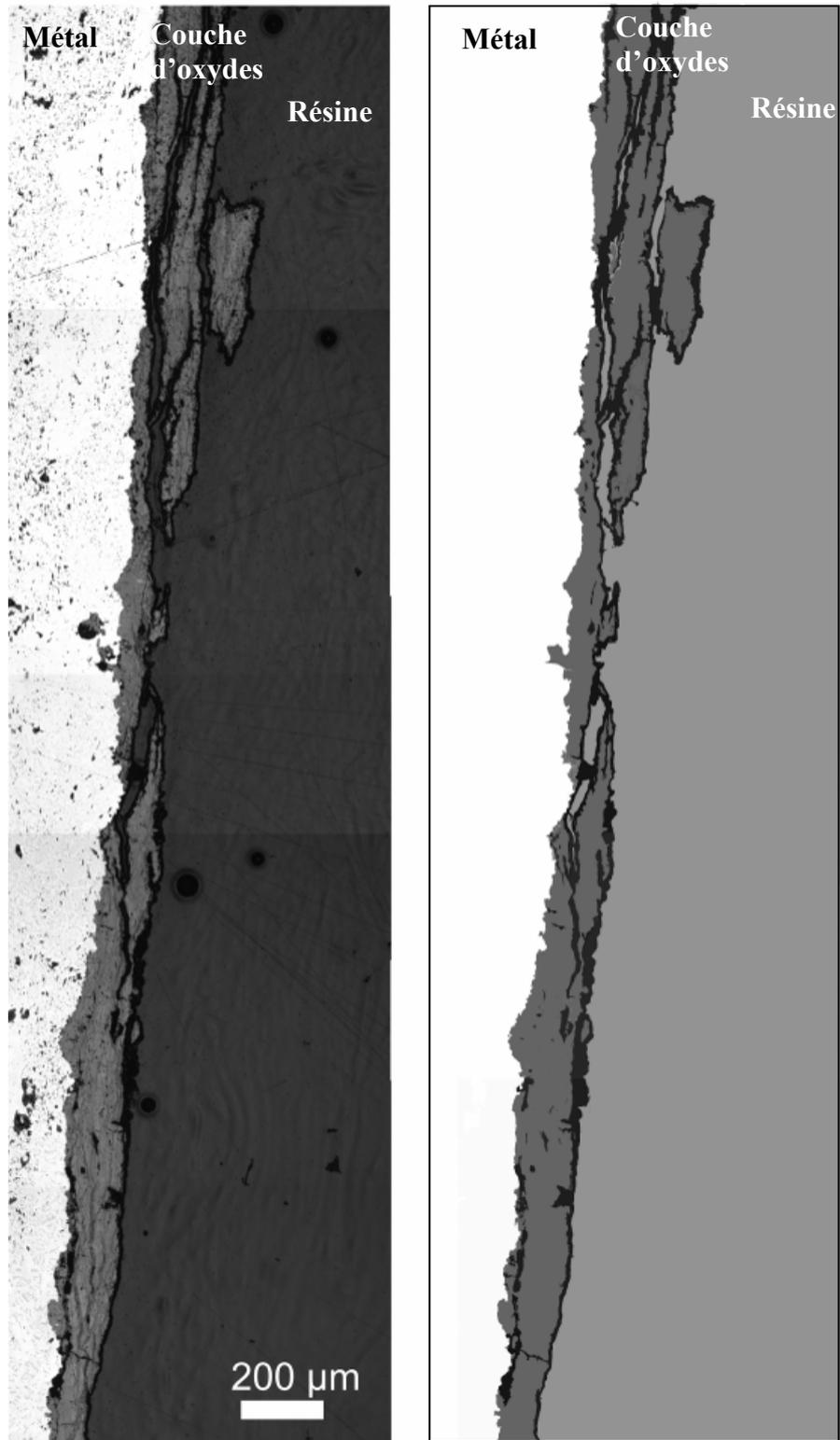


Figure 3.10 : Micrographie et schématisation d'une couche de produits de corrosion mise en résine avant découpe, afin d'observer la part de fissuration due à la découpe (échantillon Am XXVIII cla).

Les fissures ont également été observées par microtomographie des rayons X²⁸. La figure 3.12 présente ainsi plusieurs images obtenues sur différentes sections consécutives de la couche de produits de corrosion, perpendiculairement à l'interface métal/produits de corrosion et à la direction x, selon le schéma de la figure 3.11.

Sur chacune des coupes présentées, la section droite des produits de corrosion a été représentée en noir. Les fissures de taille supérieure à une dizaine de micromètres sont ainsi imagées en gris clair sur les différentes sections. Ces fissures apparaissent connectées sur certaines images. Il semble donc qu'il existe dans la couche de produits de corrosion des fissures pouvant atteindre une longueur de plusieurs centaines de micromètres, dues à la croissance des produits de corrosion et formant un « réseau primaire » susceptible d'avoir une influence dans les mécanismes de transport.

Cependant, sur d'autres coupes transversales, aucune connexion n'est notée. On peut donc supposer que ce réseau de fissures primaire n'assure pas seul le transport des espèces à travers les produits de corrosion. Il est probable qu'un second réseau, regroupant les fissures de quelques micromètres de diamètre, et un troisième réseau regroupant les pores nanométriques [73], non visibles ici, jouent aussi un rôle dans les mécanismes de transport de l'électrolyte.

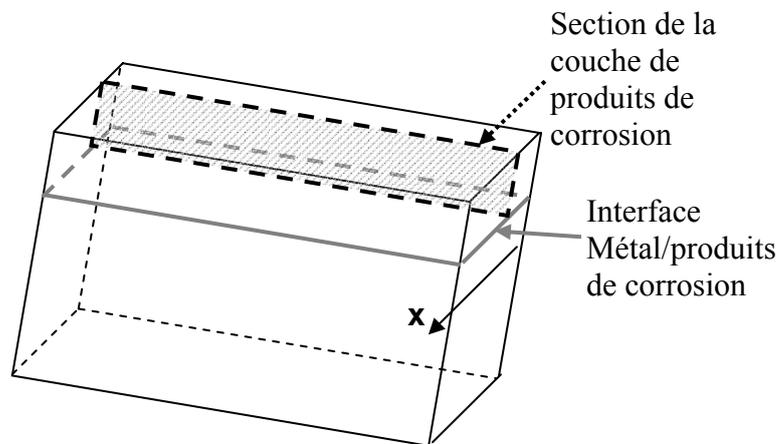


Figure 3.11 : Schéma des coupes transversales en tomographie des rayons X.

²⁸ Collaboration A. Chirazi, TOMOMAT : cellule de transfert CNRS basée à l'Institut de Chimie de la Matière Condensée de Bordeaux.

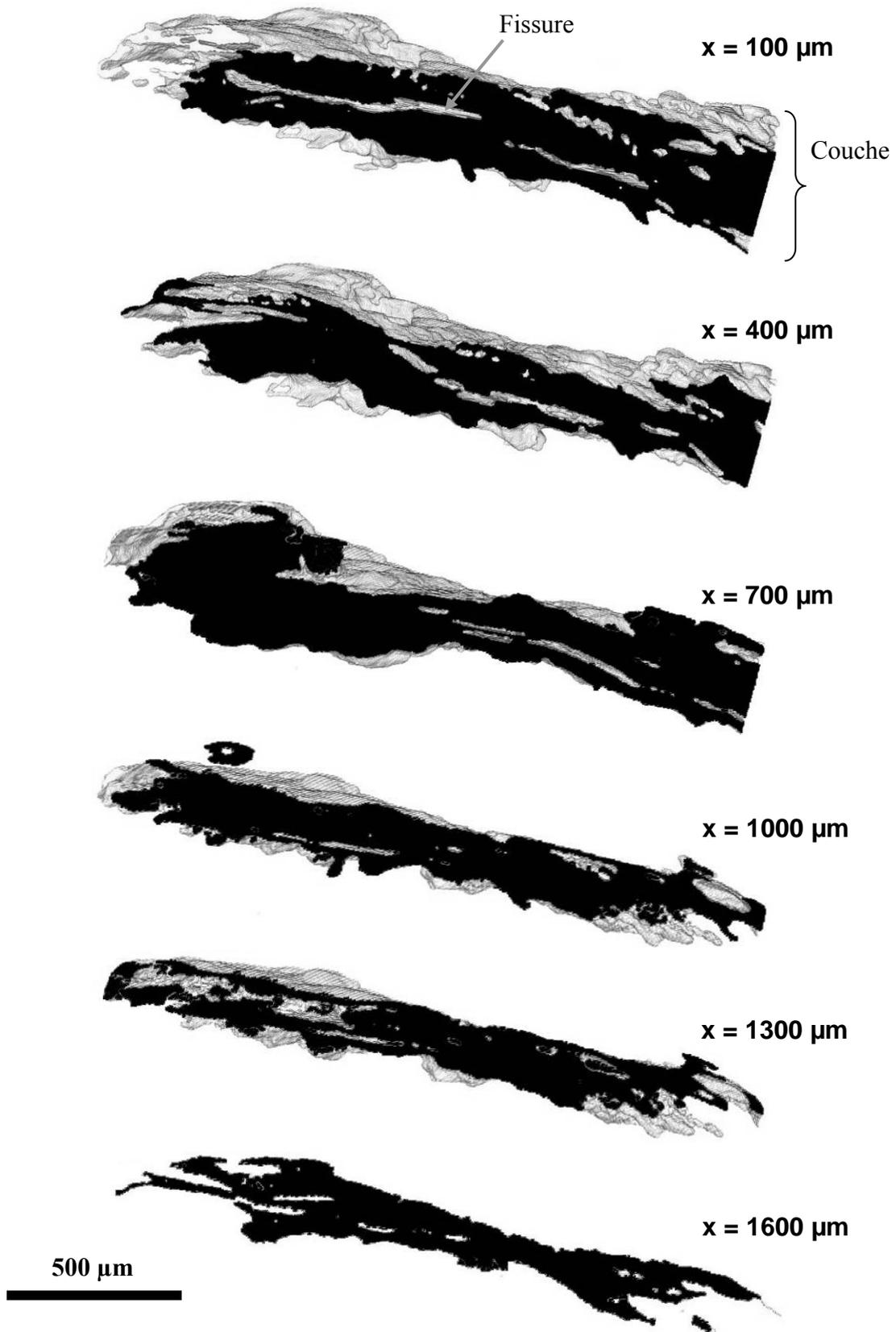


Figure 3.12 : Coupes transverses de la couche dense obtenues en microtomographie des rayons X présentant la répartition des fissures microscopiques (en gris) sur une section (en noir) (échantillon Am XLVII bv)

3.2.3. Hétérogénéités de la couche dense de produits de corrosion

Les microscopies optique et électronique à balayage mettent en évidence la présence de plusieurs types d'hétérogénéités au sein de la zone corrodée, tant en partie externe qu'en partie interne.

3.2.3.1. Inclusions non métalliques

Les micrographies optiques de la figure 3.13 montrent que les inclusions non métalliques composées de l'eutectique fayalite - wüstite (Fe_2SiO_4 - FeO) observées dans le métal se retrouvent aussi dans les produits de corrosion. Ces inclusions biphasées sont plus fréquemment proches du métal (figure 3.13.a) mais peuvent localement occuper toute la largeur de la couche de produits de corrosion (figure 3.13.b). Lorsqu'elles sont situées à l'interface métal/couche dense, elles sont en général entourées de produits de corrosion qui peuvent alors former des avancées locales d'oxydation du métal, allant jusqu'à plusieurs centaines de micromètres. Dans certains cas, ces inclusions peuvent avoir été altérées par les processus de corrosion, comme c'est le cas sur la figure 3.13.c où l'on observe une altération partielle de la fayalite.

Afin de s'affranchir d'éventuelles modifications des mécanismes de corrosion liées à une forte densité d'inclusions, les zones pauvres en défauts ont été sélectionnées pour caractériser le système de corrosion.

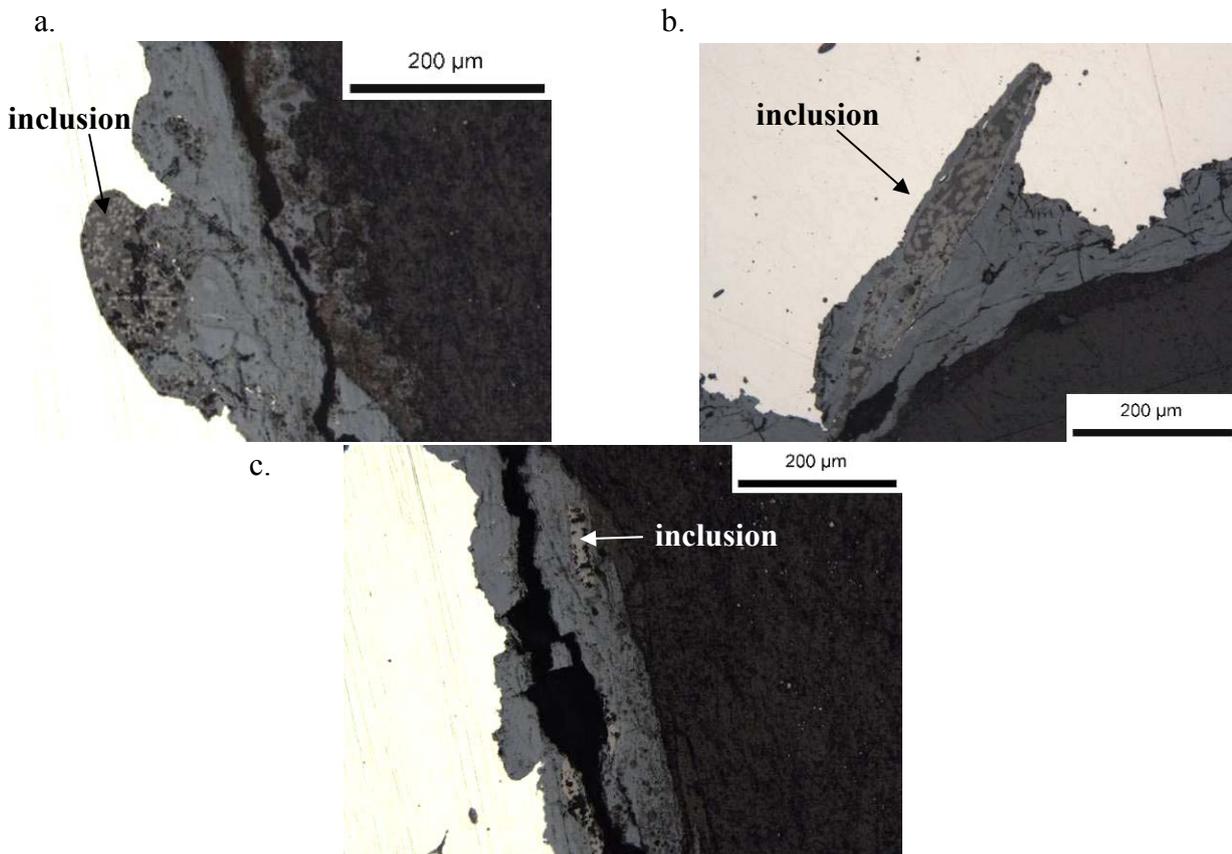


Figure 3.13 : Micrographies optiques d'inclusions dans la couche de produits de corrosion ; **a et b.** Inclusions non métalliques biphasées de type fayalite-wüstite (échantillon Am XXIV S 77); **c.** Inclusion altérée (échantillon Am LXVI S 37).

3.2.3.2. Résidus d'oxydation à chaud

La micrographie de la figure 3.14.a présente un faciès spécifique observé sur quatre échantillons. Une longue bande claire traverse les produits de corrosion, parallèlement au métal. Les analyses Raman de ces zones montrent que la bande claire est constituée de magnétite (figure 3.14.b). Les phases d'hématite ($\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$) et de wüstite (FeO) peuvent également être observées dans ces zones. La présence de wüstite indique vraisemblablement un travail à haute température, car cette phase n'est pas thermodynamiquement stable en dessous de 570°C et ne peut, par conséquent, avoir été formée lors de la phase de corrosion atmosphérique [147]. Ces zones, probablement dues à une oxydation à chaud lors de la mise en forme des barres, seront écartées dans la suite de l'étude.

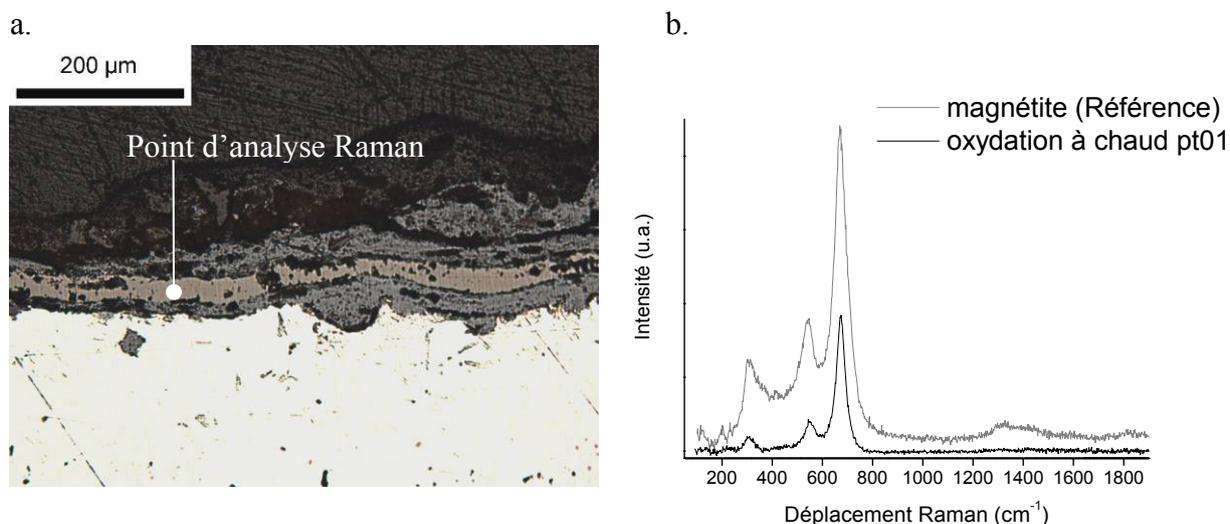


Figure 3.14 : **a.** Micrographie optique d'une couche d'oxydation à haute température (échantillon Am XXIV S 77) ; **b.** Spectre Raman acquis sur la couche d'oxydation à chaud (échantillon Am XXIV S 77) et comparaison à un spectre de référence de magnétite. Conditions d'acquisition : 300 secondes, 80 μW, Ø = 3μm.

3.2.3.3. Zones métalliques dans les produits de corrosion

Sur quelques objets, en général fortement carburés, comme le montre l'attaque métallographique de la figure 3.15.b, des zones de métal non corrodé sont visibles au sein des produits de corrosion (figure 3.15). La morphologie des lamelles résiduelles et l'importante teneur en carbone du substrat laisse penser qu'il s'agit de lamelles de cémentite (Fe_3C) du constituant perlitique initial.

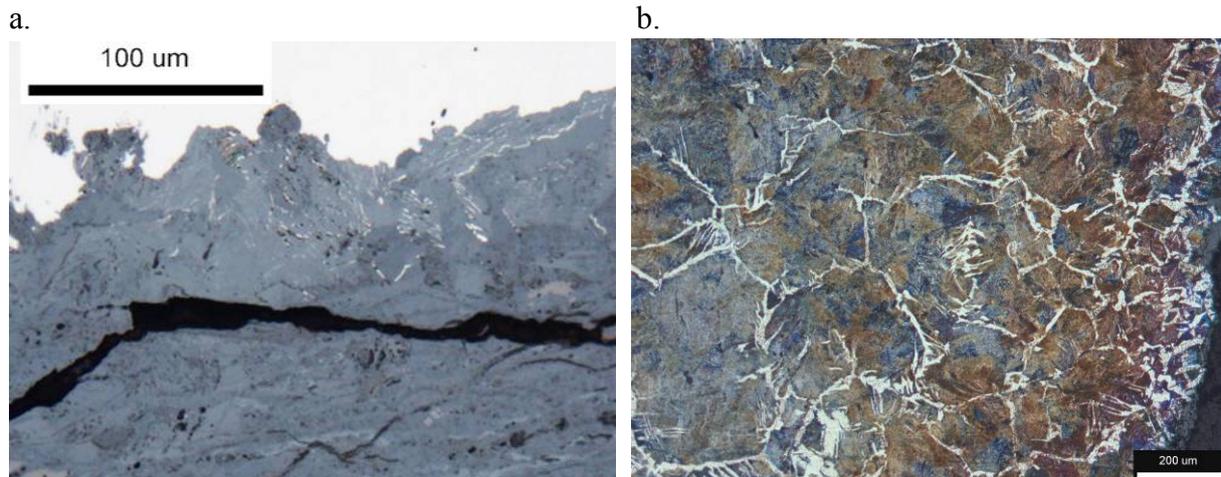


Figure 3.15 : **a.** Micrographie optique montrant une zone de métal non corrodé dans la couche de produits de corrosion et **b.** Micrographie optique après une attaque Nital sur le substrat métallique du même échantillon (échantillon Am LXIII S 58).

3.2.3.4. Synthèse

Les hétérogénéités au sein de la couche donnent quelques indications quant aux mécanismes de corrosion. D'une part, la présence au sein des produits de corrosion d'inclusions non métalliques, ainsi que les zones de métal non corrodé dans la couche, indiquent que la corrosion progresse en partie de l'extérieur vers l'intérieur du métal. D'autre part, sur la micrographie de la figure 3.14 la croissance des produits de corrosion a eu lieu de part et d'autre de la bande résiduelle de magnétite marquant la frontière initiale entre le métal et le milieu extérieur. La croissance de la couche de produits de corrosion se fait donc aussi en partie vers l'extérieur.

3.3. Caractérisation morphologique, élémentaire et structurale de la couche de produits de corrosion dense

Comme cela a été mis en évidence dans la partie 3.2, la couche corrodée est divisée en deux zones. En partant du métal, on observe d'abord une couche dense traversée de marbrures plus claires, puis une « surcouche » sombre et plus poreuse. La caractérisation des produits de corrosion s'articulera ainsi suivant deux grandes parties, qui reprendront cette partition en deux zones. Il est à noter que pour les analyses structurales, les zones choisies sont toujours celles présentant le moins de fissures, afin de limiter leur influence.

3.3.1. Observations morphologiques et élémentaires

3.3.1.1. Microscopie optique

Les micrographies optiques de la figure 3.16 présentent le faciès classique d'une couche de produits de corrosion dense, avec une matrice grise, traversée de marbrures plus claires. Ces marbrures peuvent être connectées ou non au métal et peuvent présenter sur un même échantillon des nuances de coloration (figure 3.16.d), liées à la présence de différentes phases, ou à des hétérogénéités d'épaisseur ou de concentration.

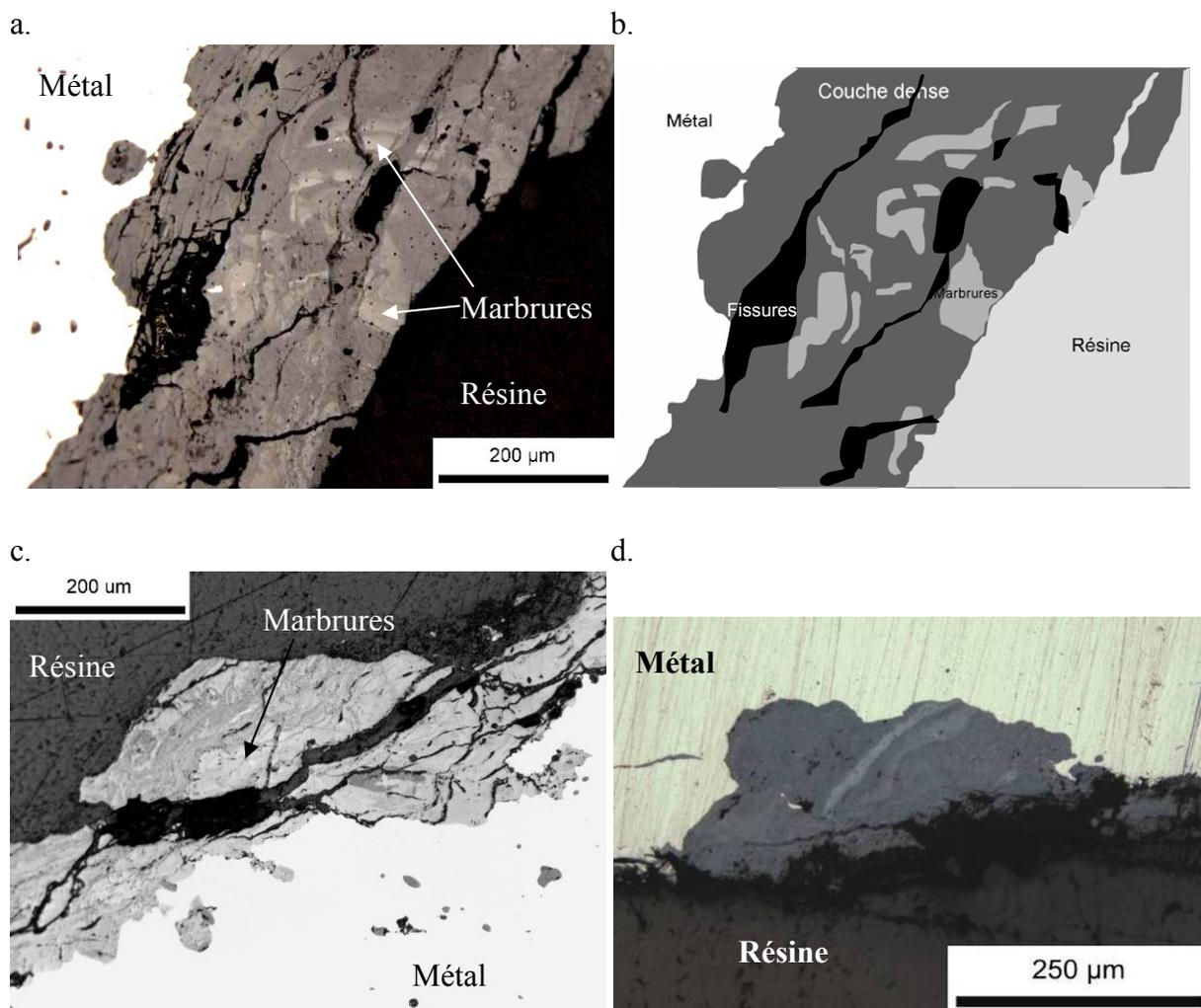


Figure 3.16 : Micrographies optiques présentant les variations de teinte au sein des produits de corrosion, caractéristiques de la présence de plusieurs phases ; **a.** et **c.** Marbrures au sein de la couche de produits de corrosion (Am IV E 110 et Am LXXVI W 23) ; **b.** Schématisation des marbrures de l'échantillon Am LXXVI W 23 et **d.** Marbrures connectées au métal (Am XXVIII cla).

3.3.1.2. Analyse élémentaire

Les analyses MEB-EDS indiquent la présence majoritaire de fer et d'oxygène dans les couches de corrosion. Les rapports Fe/O analysés, moyennés sur quelques échantillons, sont présentés dans le tableau 3.2. Comparés aux valeurs des rapports Fe/O pour différentes stœchiométries d'oxydes ou oxyhydroxydes de fer, on constate qu'ils sont compatibles avec la stœchiométrie des oxyhydroxydes de fer de formule stœchiométrique FeOOH .

Tableau 3.2 : Pourcentages massiques relatifs moyennés et rapports Fe/O mesurés en MEB-EDS sur quelques échantillons d'Amiens et rapports des pourcentages massiques pour les produits de corrosion du fer de stœchiométries FeOOH, Fe₂O₃ et Fe₃O₄ (tension 15 keV).

Echantillon	% _{mass} Fe moyenné	% _{mass} O moyenné	Rapport % _{mass} Fe / % _{mass} O
Am XXX N 100 (23 analyses)	63 ± 2	34 ± 1	1,82 ± 0,15
Am XXIV S 77 (17 analyses)	62 ± 2	37 ± 2	1,67 ± 0,15
Am XXXIV W 96 (50 analyses)	59 ± 2	34 ± 2	1,74 ± 0,15
FeOOH	62,9	36,0	1,745
Fe ₂ O ₃	66,9	30,1	2,327
Fe ₃ O ₄	72,4	27,6	2,618

Les mesures obtenues en MEB-EDS mettent également en évidence la présence de quelques éléments mineurs au sein des couches de corrosion. Ainsi, la figure 3.17 présente un profil de concentration, depuis le métal vers l'extérieur, des éléments majeurs fer et oxygène, et des éléments mineurs calcium, soufre, silicium et chlore sur l'échantillon Am XXX N 100. La surcouche est marquée par une légère augmentation de la teneur relative en oxygène et une forte diminution du pourcentage de fer (figure 3.17.a).

Les profils de concentration du calcium et du soufre sont très proches. Les teneurs de ces deux éléments sont en général inférieures à 0,5 %_{mass} dans la couche de corrosion, mais peuvent cependant atteindre plusieurs pour-cent massiques dans les fissures, plus précisément sur les parois de celles-ci, et dans la surcouche.

Le silicium, quant à lui, n'est présent que dans la zone externe de la surcouche et correspond à un apport extérieur qui ne participe pas ou peu aux mécanismes de dégradation. En revanche, le chlore est présent en plus grandes quantités dans la couche dense. Si sa proportion reste faible au voisinage du métal, avec des teneurs autour de 0,8 %_{mass}, elle augmente dans la zone externe de la couche dense pour atteindre une teneur de 4 %_{mass}.

Ces quatre éléments mineurs ne sont pas présents initialement dans la matrice métallique. On peut donc supposer qu'ils ont une provenance exogène. Le soufre et le chlore sont probablement des polluants atmosphériques, dissous dans l'électrolyte et ainsi transportés dans le système de corrosion. L'environnement immédiat du chaînage étant constitué d'un muret de pierres calcaires liées par du mortier qui contient du quartz, on peut penser que le calcium et le silicium en sont issus. Cependant, seul le chlore, dans le cas de la figure 3.17, se trouve en quantités notables dans la zone externe de la couche dense et peut donc former des composés spécifiques avec les oxydes de fer, le soufre et le calcium restant au niveau des fissures et de la surcouche.

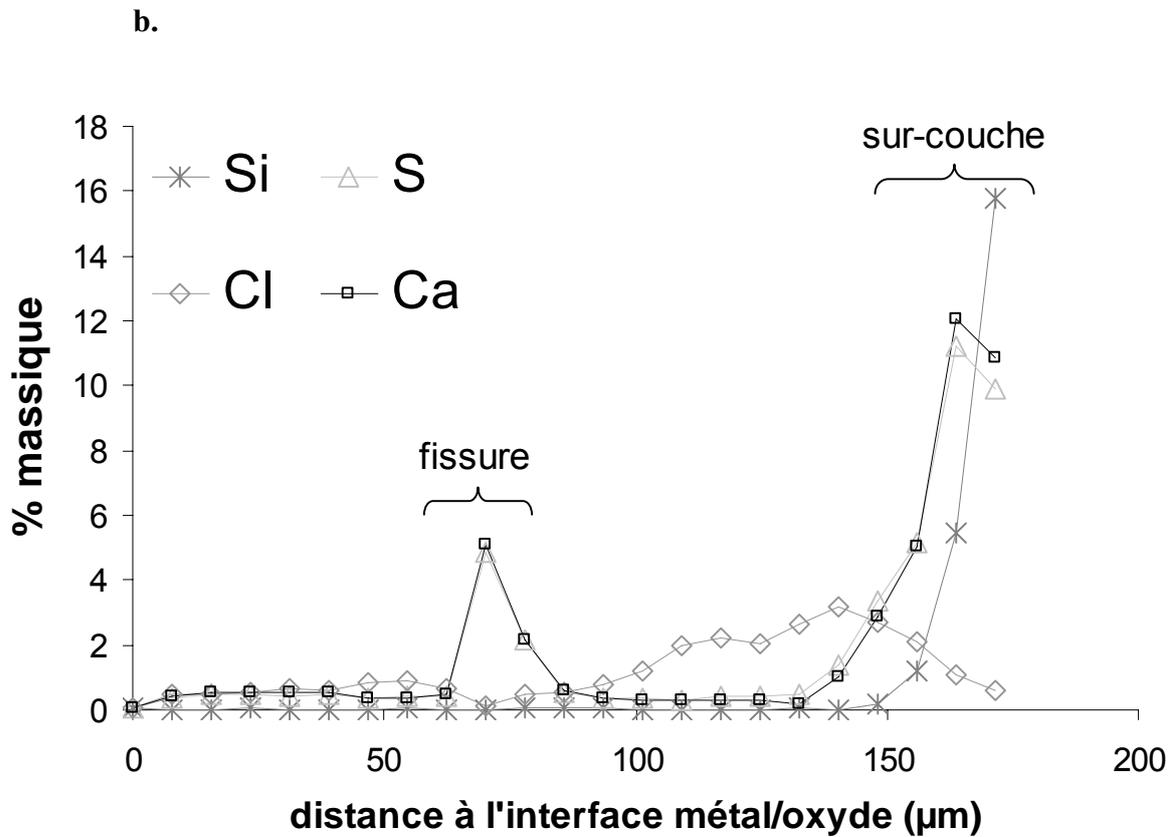
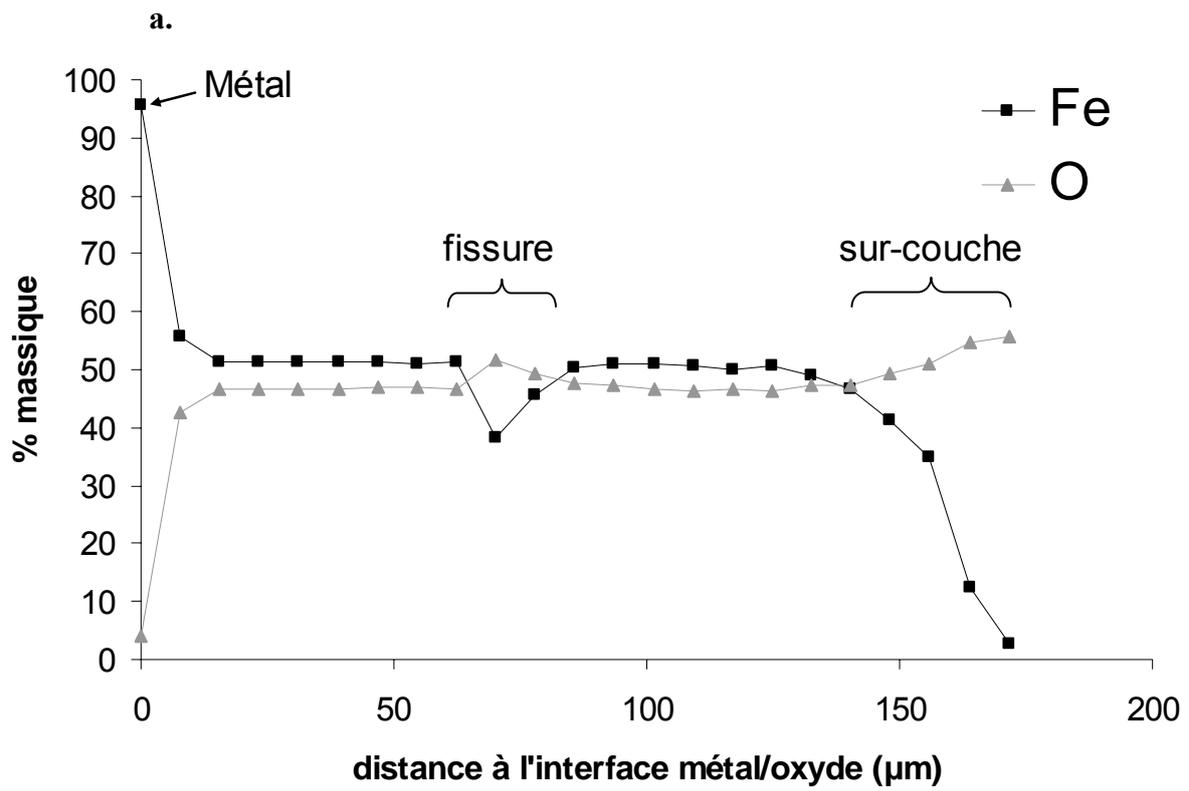


Figure 3.17 : **a.** Profil du fer et de l'oxygène et **b.** Profil du calcium, du soufre, du chlore et du silicium mesurés en MEB-EDS sur l'échantillon Am XXX N 100 en fonction de la distance par rapport à l'interface métal/produits de corrosion.

3.3.2. Etude structurale des produits de corrosion ferreux dans la couche dense

3.3.2.1. Zone gris sombre (matrice)

3.3.2.1.1. Goethite α -FeOOH

La microdiffraction des rayons X, avec une taille de faisceau de $30 \times 50 \mu\text{m}^2$, a tout d'abord été utilisée. Une série de clichés de diffraction a été réalisée, depuis le métal vers l'extérieur de la couche. Les diffractogrammes obtenus sont rarement ceux d'une phase unique, mais plutôt d'un mélange de phases à l'échelle du volume analysé, comme le montre l'exemple de la figure 3.18. Sur ce diagramme de diffraction, enregistré près de l'interface métal/oxyde, on peut identifier les raies caractéristiques de la goethite et de la lépidocrocite. La goethite se retrouve sur tous les diffractogrammes et est donc présente dans l'ensemble de la zone dense. Sa localisation exacte dans la couche dense a été étudiée au moyen de cartographies spectrales en microspectrométrie Raman, qui seront détaillées dans le paragraphe 3.3.2.3.

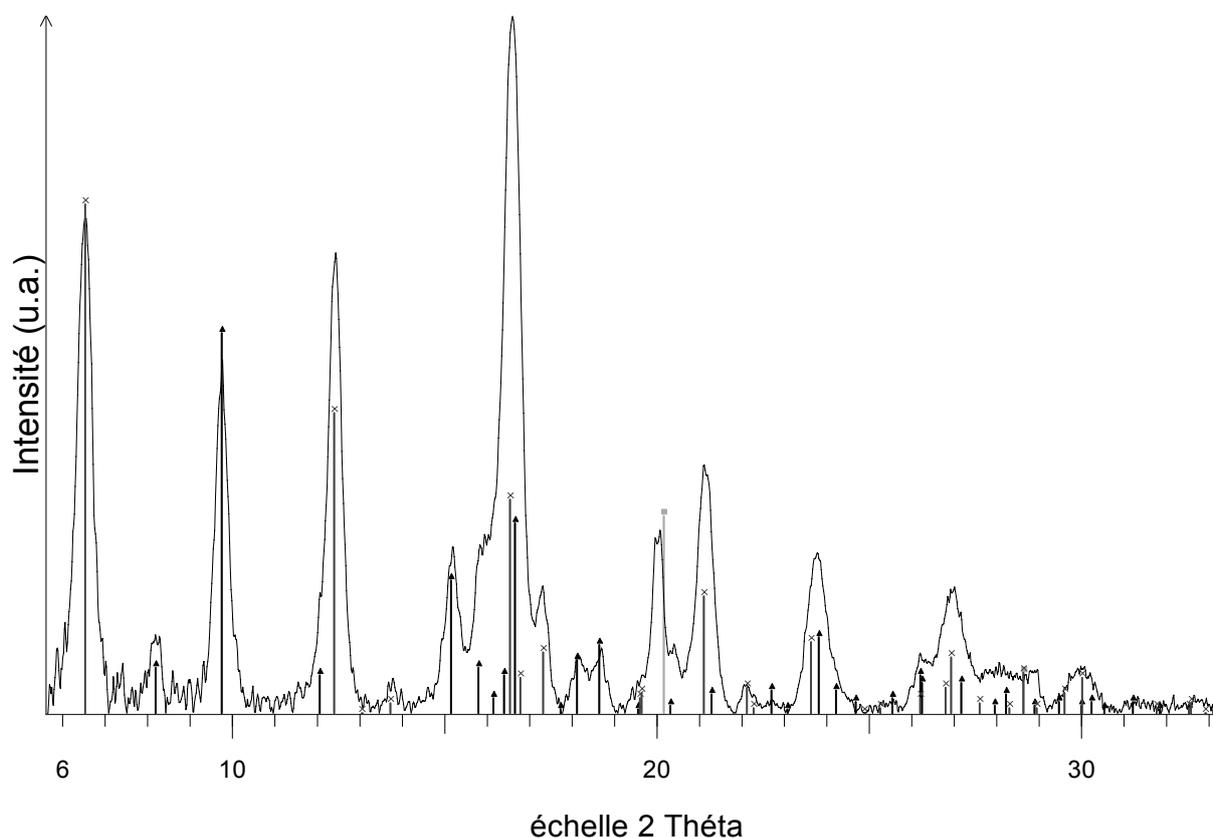


Figure 3.18 : Diagramme de microdiffraction des rayons X enregistré près de l'interface Métal/produits de corrosion sur l'échantillon Am XXX S79. Identification de la Goethite (triangles noirs, JCPDF n°081-0464), de la lépidocrocite (croix gris foncé, JCPDF n° 074-1877) et du métal fer (carré gris clair, JCPDF n°006-0696).

Par ailleurs, des analyses ponctuelles (diamètre du faisceau $3 \mu\text{m}$) réalisés en microspectrométrie Raman mettent en évidence plusieurs différences. En effet, si les spectres enregistrés sur cette phase présentent toujours les pics caractéristiques de la goethite, leurs intensités relatives peuvent varier d'un point à l'autre, de même que les largeurs à mi-hauteur des pics (figure 3.19). Ainsi, pour les mêmes conditions analytiques, on observe un signal

beaucoup plus intense pour le pointé Am VI W71 pt01 enregistré dans la zone interne de la couche dense qui présente par ailleurs des largeurs à mi-hauteur plus faibles pour les pic à 387 et 685 cm^{-1} . Le pic autour de 1300 cm^{-1} , sensible à la taille des cristallites, est également plus marqué sur ce pointé.

Si on compare ces données aux spectres de référence des goethites G12 et G3, synthétisées en laboratoire, et respectivement bien et moins cristallisées (annexe 2), on constate que le spectre obtenu au point Am VI W71 pt01 correspond à celui d'une goethite bien cristallisée, et ceux obtenus aux points Am VI W71 pt02, 13 et 22 enregistrés près de fissures ou en zone externe, à ceux de goethites plus faiblement cristallisées.

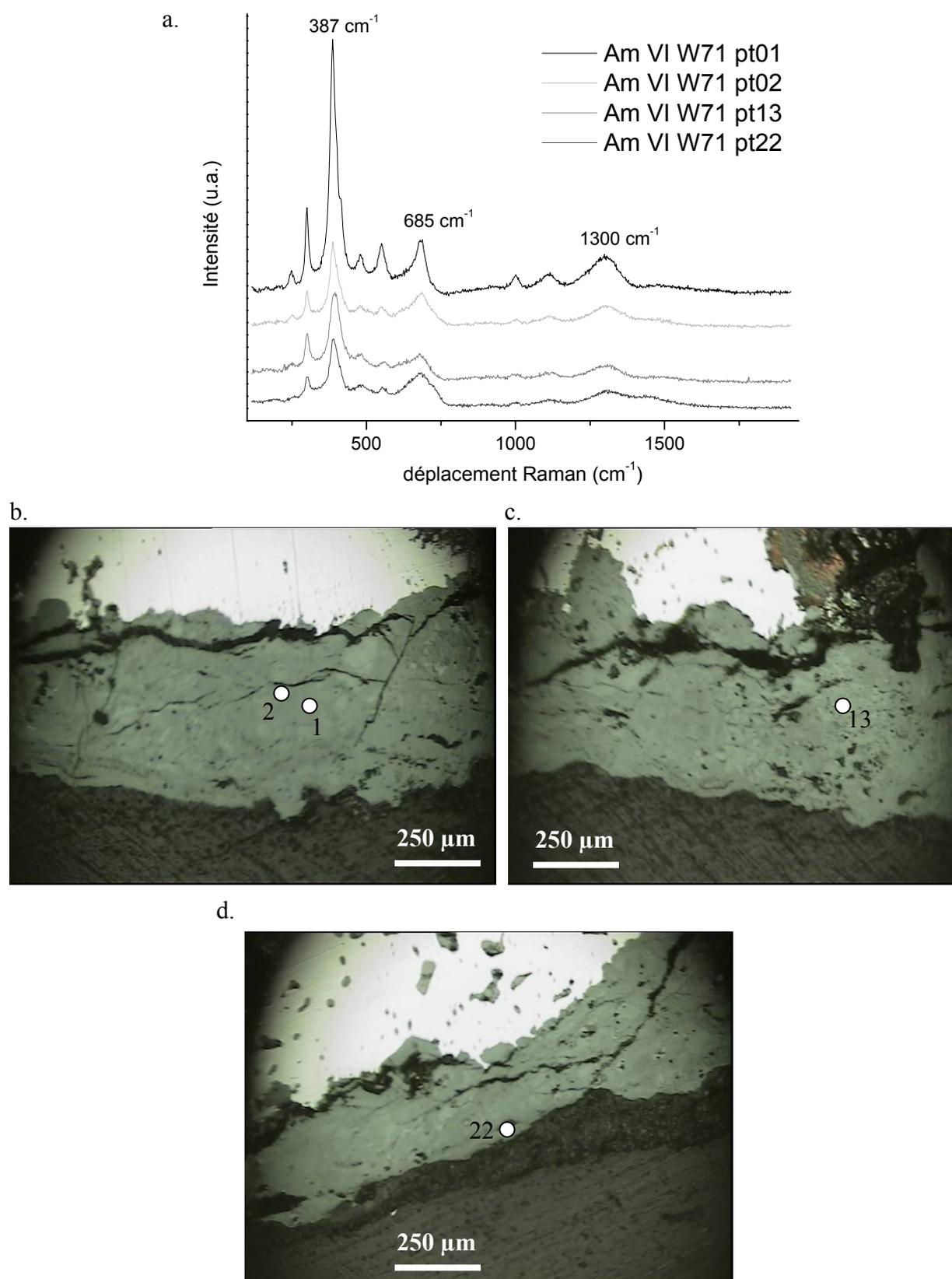


Figure 3.19 : a. Spectres de goéthite obtenus en microspectrométrie Raman sur un échantillon préparé en coupe transversale (Am VI W 71). Conditions d'acquisition : 150 secondes, 94 μW , $\varnothing = 3 \mu\text{m}$. b. c. et d. Micrographies optiques associées indiquant la localisation des analyses ponctuelles dans la couche dense.

La microscopie électronique en transmission a également été mise en œuvre pour l'étude de la goethite présente dans la couche dense, afin d'obtenir des images à l'échelle nanométrique.

Dans un premier temps, l'utilisation de la diffraction des électrons, de la spectroscopie dispersive en énergie et de la spectroscopie de perte d'énergie des électrons (EELS), détaillées en annexe 1, a permis de s'assurer de la nature de la phase étudiée, ici la goethite.

Dans un second temps, des observations ont permis d'obtenir des images des colonnes atomiques de plusieurs cristallites voisins et des joints de grains entre les cristallites. On peut ainsi en déduire la taille des cristaux en position de diffraction dans la zone étudiée. Afin d'améliorer la visibilité de ces cristallites, il est possible de filtrer par transformée de Fourier l'image enregistrée, et de reproduire une image en couleurs arbitraires. Les images en mode haute résolution présentées sur la figure 3.21 révèlent des tailles de cristallites dispersées, entre 10 nm et 70 nm de diamètre. La figure 3.20 montre que la majorité des grains de goethite présente une taille inférieure à 40 nm. Ces mesures permettent d'estimer, malgré un écart-type très élevé, une longueur moyenne des cristallites : $\langle d \rangle = 17 \pm 12$ nm.

Cette différence de taille de grain pourrait expliquer l'évolution des largeurs à mi-hauteur sur les spectres de microspectrométrie Raman et de μ XRD, mais pose également la question de l'influence de la taille des cristallites sur la réactivité de cette phase. En effet, la goethite bien cristallisée présente une faible réactivité en réduction [27, 28], qui augmente lorsque la taille des cristallites diminue.

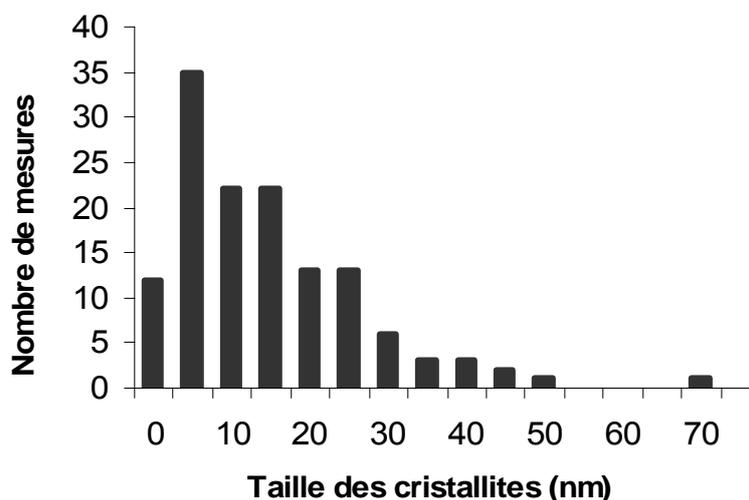


Figure 3.20 : Histogramme présentant la distribution des tailles de cristallites de goethite déterminées à partir des mesures en mode haute résolution.

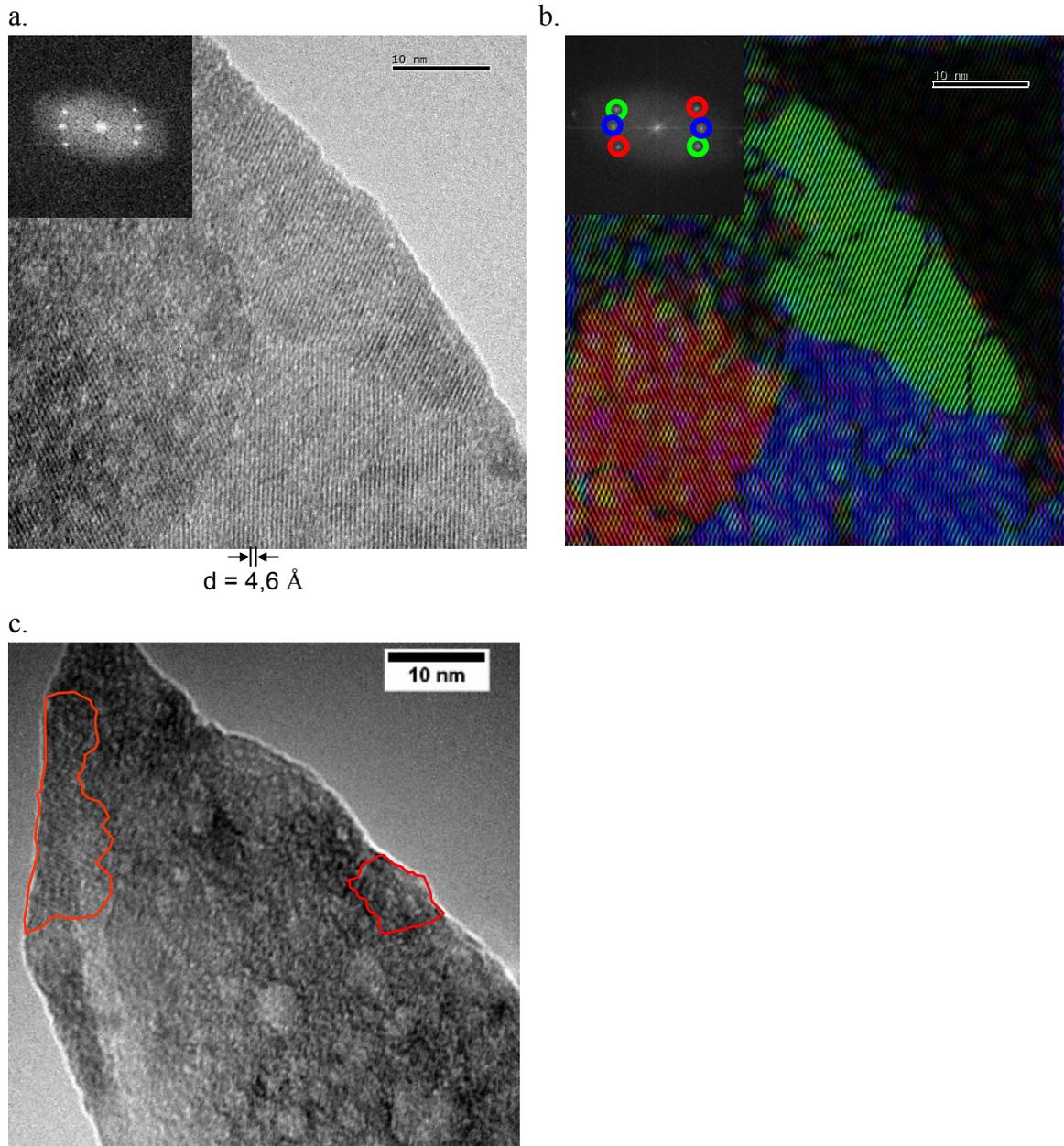


Figure 3.21 : Images haute résolution (a et c) et filtrée (b) en microscopie électronique en transmission présentant les tailles de cristallites de goéthite (échantillon Am XLVII bv).

3.3.2.1.2. Lépidocrocite γ -FeOOH

Comme le montre le diffractogramme 3.18, la présence de lépidocrocite est observée sur de nombreux clichés de microdiffraction des rayons X. Afin de localiser plus précisément cette phase dans la couche dense, des pointés et des cartographies de microspectrométrie Raman ont été effectués. Les cartographies qui seront détaillées dans le paragraphe 3.3.2.3 montrent que cette phase est présente dans l'ensemble de la couche dense mais toujours localement. Elle ne devient majoritaire que dans la zone externe. Ces analyses montrent par ailleurs qu'à l'échelle de la zone analysée ($\varnothing = 3 \mu\text{m}$), la lépidocrocite est le plus souvent associée à d'autres phases (figure 3.22). Les spectres Raman où cette phase est identifiée étant souvent localisés en bordure des fissures, le signal peut aussi être en partie masqué par une fluorescence (limitée dans le cas du pointé Am XXII S pt32, figure 3.22).

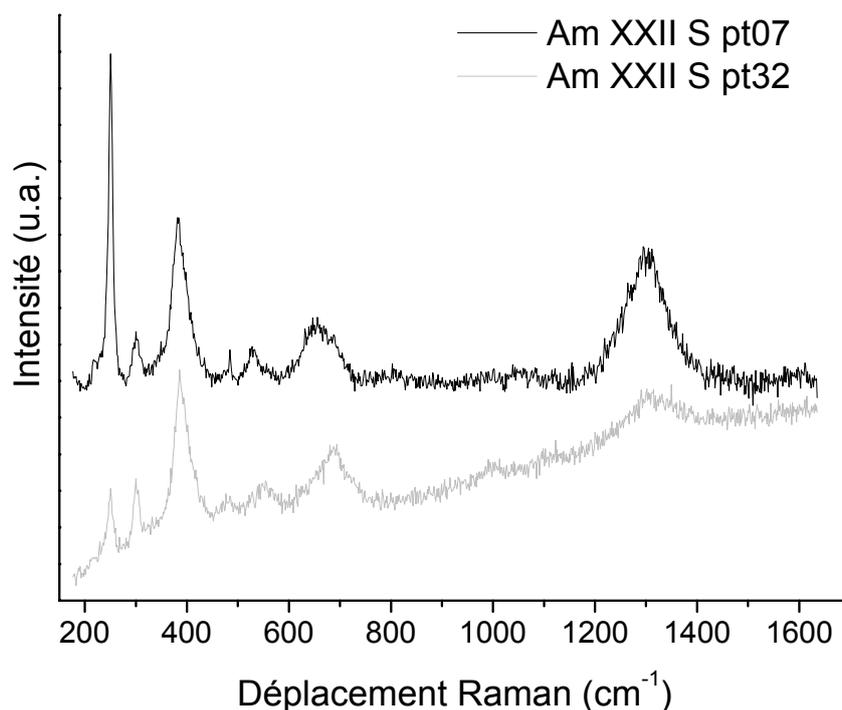


Figure 3.22 : Spectres micro-Raman de la lépidocrocite dans un échantillon ancien (échantillon Am XXII S 21). Conditions d'acquisition : 300 secondes, 80 μ W, $\varnothing = 3 \mu$ m.

3.3.2.1.3. Akaganéite β -FeOOH

L'akaganéite a été identifiée sur les pointés de microdiffraction des rayons X réalisés dans la zone externe de la couche dense (figure 3.23). Ce résultat est en bon accord avec les analyses élémentaires MEB-EDS (figure 3.17. b, p. 116) qui indiquent aussi que le chlore se trouve de préférence dans la zone externe de la couche dense.

Les variations d'intensité relative et de largeur à mi-hauteur des raies obtenues lors des analyses ponctuelles en microspectrométrie Raman (figure 3.24) pourraient être liées à des modifications de la structure qui résultent en partie de sa teneur en chlore, Réguer ayant montré que la structure de l'akaganéite varie légèrement en fonction du taux de chlore disponible [32, 122]. On peut donc supposer que l'akaganéite se forme localement, là où le chlore provenant du milieu extérieur et dissous dans l'électrolyte est en concentration suffisante.

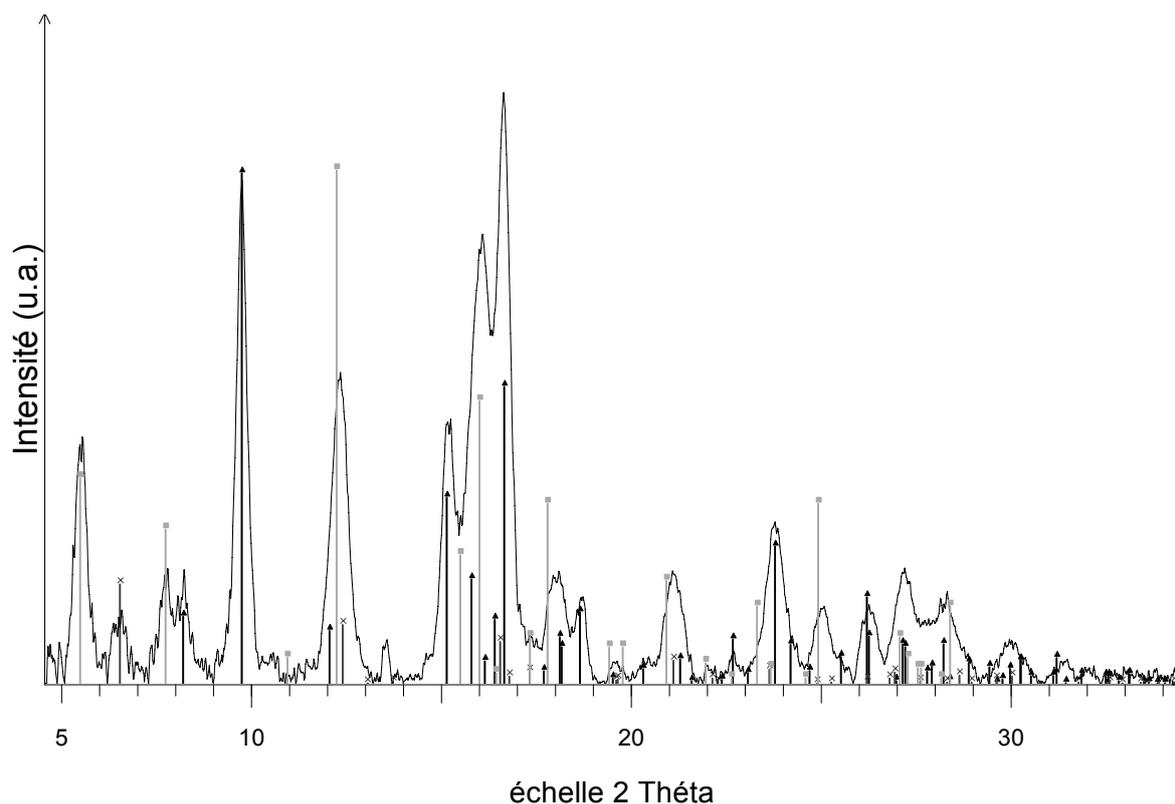


Figure 3.23 : Diagramme de microdiffraction des rayons X enregisté dans la zone externe des produits de corrosion sur l'échantillon Am XXX S79. Identification de l'akaganéite (carré gris clair, JCPDF n°080-1770), de la goéthite (triangles noirs, JCPDF n°081-0464) et de la lépidocrocite (croix gris foncé, JCPDF n°074-1877).

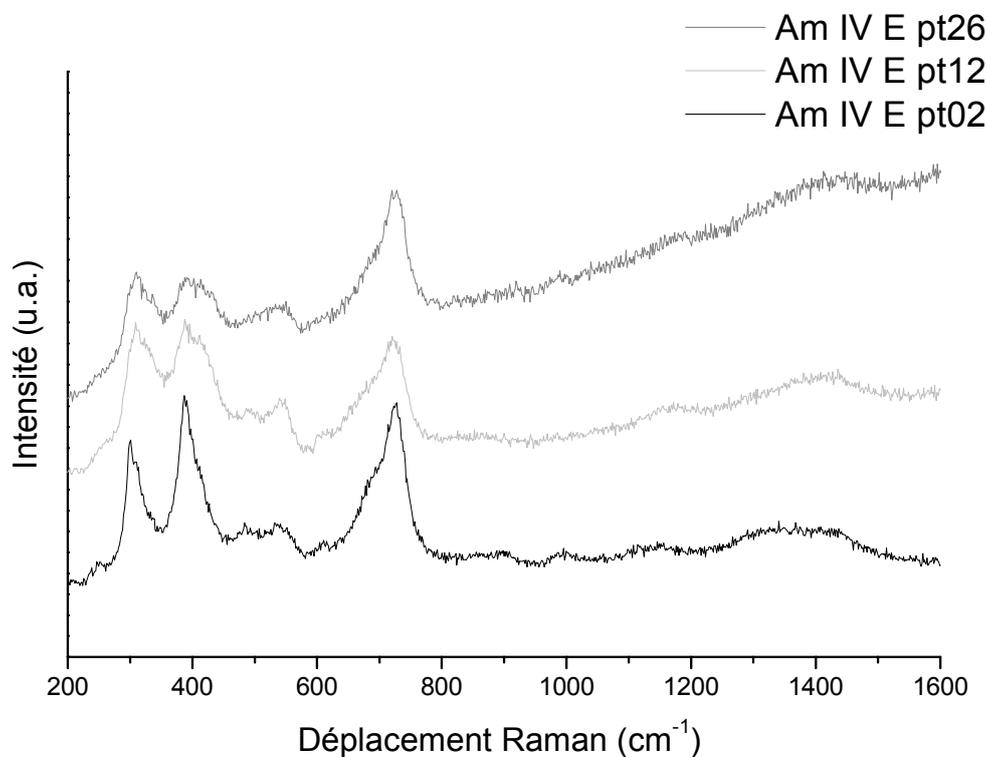


Figure 3.24 : Spectres micro-Raman de l'akaganéite dans un échantillon ancien (Am IV E 110). Conditions d'acquisition : 300 secondes, 80 μ W, $\varnothing = 3 \mu$ m.

3.3.2.2. *Marbrures*

Sur quelques lames minces, il a été possible de sélectionner une zone apparaissant claire en microscopie optique afin de réaliser des clichés de microdiffraction des rayons X. Un exemple de diffractogramme est présenté sur la figure 3.25. La phase claire n'est pas isolée sur ce cliché car on y détecte la présence minoritaire des raies caractéristiques de la goéthite et de la lépidocrocite. Les pics de diffraction qui ne sont pas attribués à ces deux phases sont listés dans le tableau 3.3. Les deux pics de diffraction marqués d'une étoile dans le tableau 3.3 contiennent une contribution des phases goéthite et lépidocrocite. Cependant, si on considère que les rapports des intensités relatives pour ces deux phases correspondent à ceux des fiches JCPDF, une part non négligeable de la surface de ces deux pics est due à la contribution de la phase claire.

La comparaison avec les diffractogrammes de plusieurs phases de référence montre que la phase la plus proche est la ferrihydrite 6 raies. Cependant, le décalage au niveau du pic proche de $2\theta = 20^\circ$ empêche toute certitude (figure 3.25 et tableau 3.3).

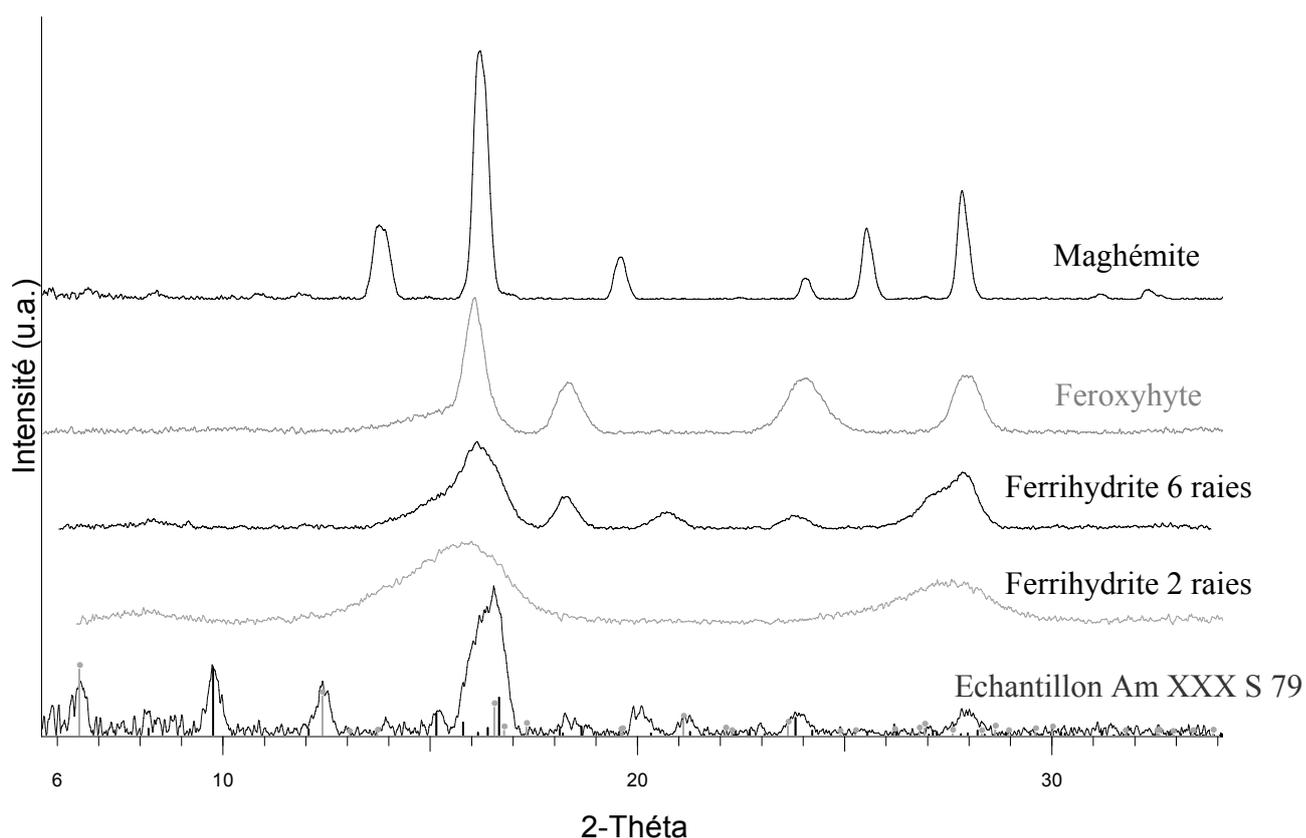


Figure 3.25 : Diagramme de diffraction sur une zone claire d'un échantillon ancien (Am XXX S 79, en noir, traits noirs pour la phase de goéthite (JCPDF n°081-0464), traits gris pour la phase de lépidocrocite (PDF n° 74-1877)) comparé aux diagrammes de diffraction de poudres de référence ferrihydrite 2 raies, ferrihydrite 6 raies et feroxyhyte. Conditions d'acquisition : 2h30 de pose pour les références, 1h30 de pose sur l'échantillon ancien.

Tableau 3.3 : Pics de diffraction (2θ et d) associés à la phase claire et à la ferrihydrite 6 raies.

Valeur 2θ (°)	Phase claire	Ferrihydrite 6 raies
	Distance interréticulaire d (nm)	Valeur d (nm)
16,416*	0,2484	0,2532
18,330	0,2227	0,2238
19,990	0,2043	0,1972
23,841*	0,1717	0,1722
27,922	0,1470	0,1474

Afin d'obtenir d'autres informations pouvant conduire à l'identification de cette phase, la microspectrométrie Raman a été mise en œuvre. Les spectres Raman des différentes phases de référence susceptibles d'être présentes dans ces marbrures claires sont présentés sur la figure 3.26. On peut distinguer trois groupes. Le premier correspondant à la magnétite, qui présente un pic fin vers 670 cm^{-1} , le second à la maghémite, qui présente une large bande autour de 700 cm^{-1} marquée par une double bosse à 670 et 720 cm^{-1} . Enfin le troisième groupe, qui présente une large bande autour de 700 cm^{-1} sans sommets marqués, contient la ferrihydrite 2 raies, la ferrihydrite 6 raies et la feroxyhyte, qui ont des spectres de référence très proches qu'il est difficile de distinguer.

Ces spectres de référence sont comparés sur la figure 3.26 à deux spectres Raman acquis avec des temps de pose longs (2×900 secondes) sur les marbrures claires d'un échantillon ancien. Ces deux spectres correspondent aux cas extrêmes des analyses micro-Raman menées sur l'ensemble des marbrures des couches denses. Le premier spectre (Am XLVI E pt03) est formé d'un pic asymétrique avec un maximum à 710 cm^{-1} , ce qui permet de le rapprocher du groupe des phases de type ferrihydrite/feroxyhyte. Sur le second spectre (Am XLVI E pt05), le dédoublement à 670 et 720 cm^{-1} s'apparente à celui de la maghémite. Les spectres obtenus n'ayant jamais généré une bande principale fine centrée autour de 670 cm^{-1} , la magnétite pure n'a donc jamais été identifiée dans les marbrures claires (hors corrosion à chaud, paragraphe 3.2.3.2).

Sur les spectres longs acquis sur les marbrures des échantillons anciens, il semble que deux « extrêmes » puissent être distingués, la maghémite d'une part et la ferrihydrite/feroxyhyte d'autre part. Cependant, la majorité des spectres observés sur les échantillons anciens, acquis sur des temps plus courts (300 secondes) et donc plus bruités, oscillent entre ces deux positions extrêmes et leur interprétation devient difficile. Ces spectres peuvent être constitués de l'un des deux extrêmes « purs », d'un mélange des deux, ou encore être une phase intermédiaire.

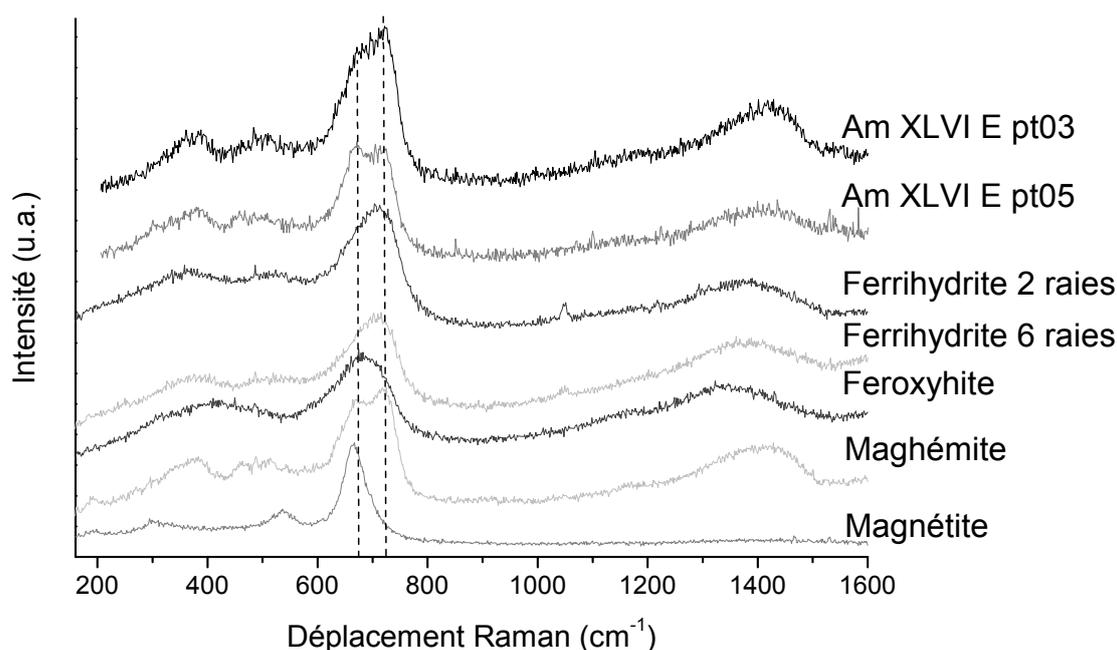


Figure 3.26 : Spectres micro-Raman sur les marbrures claires (échantillon Am XLVI E 46) et comparaison à des spectres acquis sur des poudres de référence (ferrihydrite 2 raies, ferrihydrite 6 raies, feroxyhyte, maghémite et magnétite). Conditions d'acquisition sur les références : 900 secondes, 80 μW , $\varnothing = 6 \mu\text{m}$, sur les échantillons anciens : 2x900 secondes, 70 μW , $\varnothing = 6 \mu\text{m}$.

Afin de préciser la nature structurale de ces marbrures, des analyses en micro-spectroscopie d'absorption des rayons X ont été réalisées, sur la ligne LUCIA (SLS/SOLEIL). Dans un premier temps, les spectres EXAFS des poudres de référence susceptibles d'être présentes au sein des phases claires, c'est-à-dire les phases de maghémite, ferrihydrite 2 raies, ferrihydrite 6 raies et feroxyhyte, ont été acquis. Pour ces poudres de référence, une taille de faisceau d'environ 100 μm de diamètre a été utilisée, afin d'éviter un éventuel effet des tailles de cristallites. Les spectres EXAFS extraits et les transformées de Fourier correspondantes sont présentés sur la figure 3.27.

Les contributions des différents voisins sur les transformées de Fourier permettent de différencier deux groupes. Si on note A la contribution des premiers voisins et B la contribution des seconds voisins, et en considérant que les phases étudiées ont des cristallinités du même ordre de grandeur, on peut supposer que :

- Si la contribution A est plus intense que la contribution B, l'une des trois phases, ferrihydrite 2 raies, ferrihydrite 6 raies ou feroxyhyte, peut être identifiée.
- Si la contribution A est moins intense que la contribution B, on est en présence de maghémite.

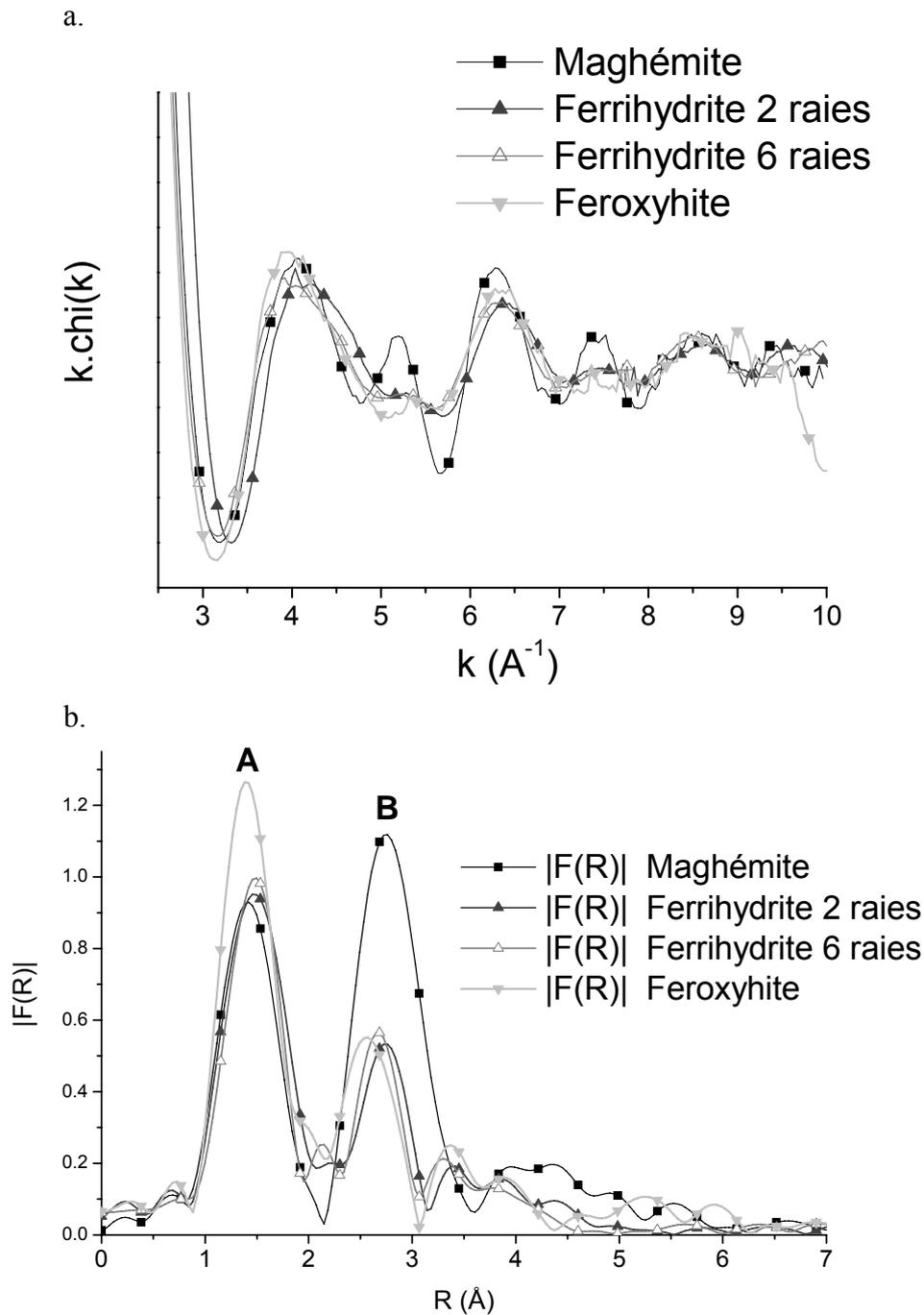


Figure 3.27 : a. Spectres μ -EXAFS et b. Transformées de Fourier filtrées des poudres de référence ferrihydrite 2 raies, ferrihydrite 6 raies, feroxyhyte et maghémite.

Dans un second temps, le faisceau de rayons X a été micro-focalisé afin d'enregistrer des spectres d'absorption dans le domaine EXAFS des marbrures claires des échantillons anciens. Pour ces acquisitions, trois zones claires mesurant quelques dizaines de micromètres ont été sélectionnées sur trois échantillons distincts. La dimension des zones a été choisie afin que la phase étudiée ne soit pas mélangée avec la matrice de goéthite. Sur l'un des trois échantillons, (figure 3.28.a), la transformée de Fourier de la zone claire est compatible avec la présence de maghémite. Des acquisitions EXAFS menées en deux points de la marbrure conduisent à la même transformée de Fourier, donc cette phase semble relativement homogène.

Sur les deux autres zones claires (figure 3.28.b et .c), les transformées de Fourier indiquent la présence d'une phase de type ferrihydrite ou feroxyhyte car la contribution A est plus intense que la contribution B. Cependant, on constate que des acquisitions différentes ne conduisent pas à des transformées de Fourier identiques, ce qui semble indiquer une certaine hétérogénéité d'épaisseur ou de cristallinité dans ces marbrures ou encore un mélange de ferrihydrite et de feroxyhyte.

Si on compare les analyses EXAFS avec des spectres micro-Raman acquis sur les mêmes zones, on constate une bonne cohérence entre ces deux techniques de caractérisation. En effet, dans le cas de l'échantillon Am LXXV où les transformées de Fourier indiquent la présence de maghémite, on retrouve en microspectrométrie Raman la présence d'une bande large avec une double bosse marquée à 670 et 710 cm^{-1} (figure 3.28.a) A l'inverse, pour les deux échantillons où les transformées de Fourier indiquent la présence de ferrihydrite/feroxyhyte, les spectres Raman présentent une bande large autour de 700 cm^{-1} (figure 3.28.b et .c). Du fait de cette cohérence, la suite du travail s'appuiera sur la microspectrométrie Raman, plus facile à mettre en œuvre et qui présente des temps d'acquisition et de traitement plus rapides.

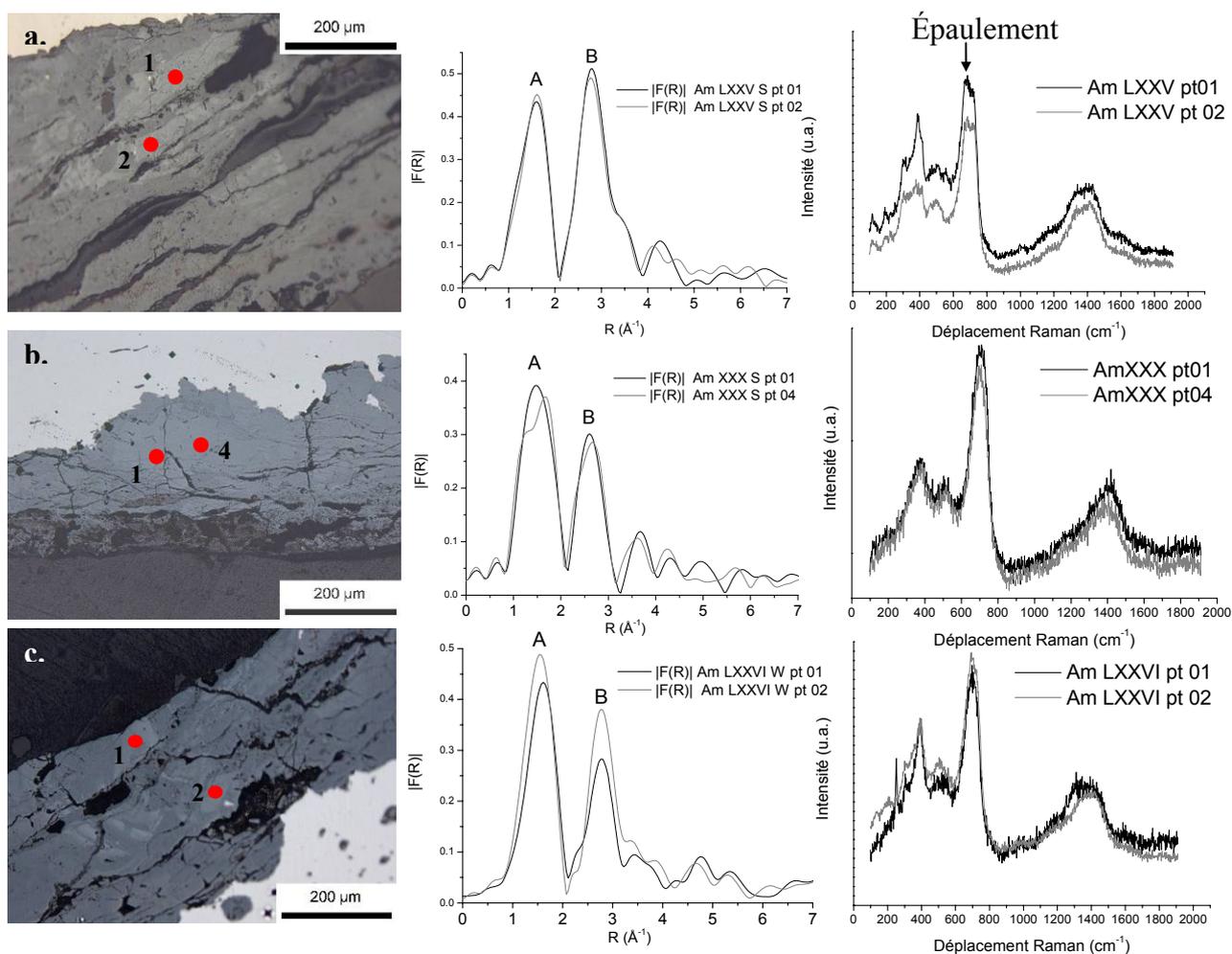


Figure 3.28 : Transformées de Fourier et spectres micro-Raman sur les échantillons anciens **a.** Am LXXV S 37 ; **b.** Am XXX S 100 et **c.** Am LXXVI W 23. Conditions d'acquisition Raman : 300 secondes, 80 μW , $\varnothing = 3 \mu\text{m}$. Les pics à 400 cm^{-1} (spectres Raman a et c) et à 250 cm^{-1} (spectre Raman c.) sont liés à la présence respectivement de goéthite et de lépidocrocite dans la zone d'analyse.

3.3.2.3. Répartition des phases dans la couche dense

Les cartographies spectrales réalisées en microspectrométrie Raman permettent, par la sélection de régions d'intérêt [75] d'étudier de manière qualitative la répartition des différentes phases identifiées au sein du système de corrosion.

Un exemple de cartographie est donné sur la figure 3.29. La goethite est présente dans l'ensemble de la couche dense, et peut donc être considérée comme la matrice de cette couche. La lépidocrocite est présente de manière assez localisée, principalement en zone externe, tout comme l'akaganéite qui est confinée en extérieur de la couche dense, en général près des fissures.

La localisation des phases de type ferrihydrite/feroxyhyte ou maghémite est également possible. Lorsque ces phases sont présentes sous la forme de marbrures claires étendues dans la couche dense, la discrimination est possible entre les deux groupes de phases car les spectres obtenus sont ceux de phases pures. On note dans ce cas la présence majoritaire de la phase de type ferrihydrite/feroxyhyte par rapport à la maghémite. Cependant, dans la plupart des cas, les spectres obtenus semblent être des mélanges de plusieurs phases, et la similitude des spectres, ainsi que le mauvais rapport signal sur bruit au niveau de la bande à 700 cm^{-1} ne permettent généralement pas une identification formelle de la nature de la phase présente. Ainsi, lors du traitement des cartographies spectrales, la maghémite et les phases de type ferrihydrite/feroxyhyte ne seront pas distinguées et seront groupées sous le terme "oxy(hydroxy)de de fer III". Ces zones peuvent se retrouver, par ailleurs, diversement situées dans le système de corrosion, connectées ou non au métal.

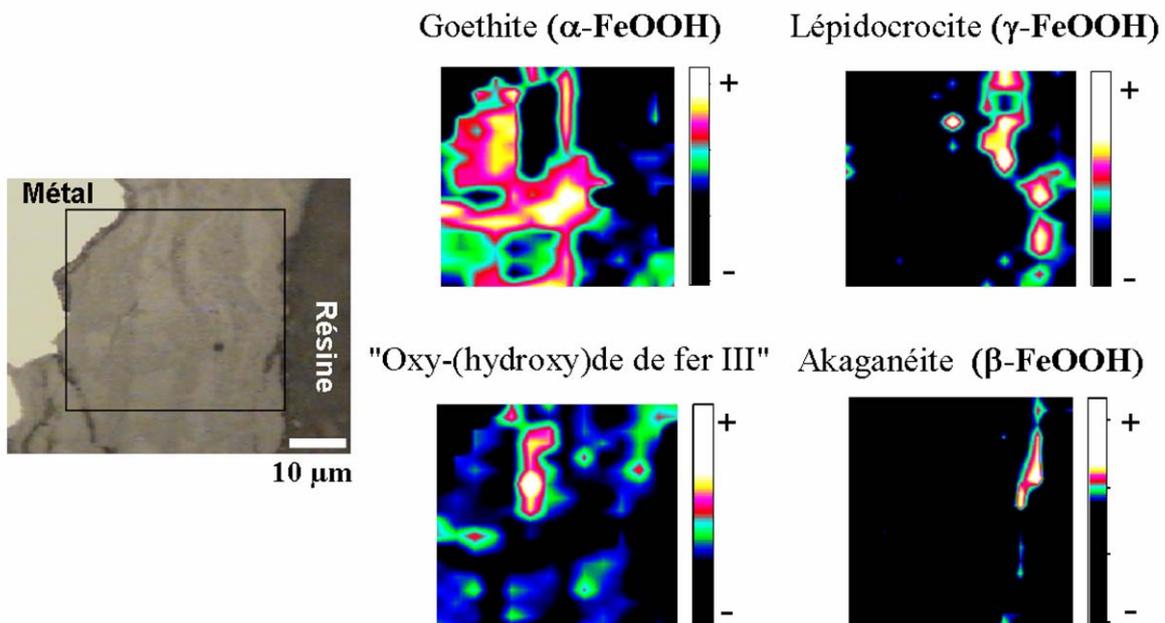


Figure 3.29 : Cartographies qualitatives de répartition des phases goethite, lépidocrocite, akaganéite, maghémite et/ou ferrihydrite/feroxyhyte réalisées en microspectrométrie Raman et micrographie optique associée (échantillon Am IV E 110, C9). Conditions d'acquisition : 300 secondes, $80\text{ }\mu\text{W}$, 18×14 points, $\varnothing = 3\text{ }\mu\text{m}$, pas $3.2 \times 3.2\text{ }\mu\text{m}^2$.

3.3.3. Caractérisation des éléments mineurs dans la couche dense

3.3.3.1. Eléments mineurs dans les fissures

En plus des constituants majeurs de la couche dense, une série d'éléments mineurs peuvent également être présents au sein des produits de corrosion. Il convient de les caractériser au mieux, car leur présence peut avoir des effets notables sur les mécanismes de corrosion.

Les profils réalisés en MEB-EDS (figure 3.17, p. 116) ont montré que les fissures de la couche dense peuvent contenir certaines quantités de calcium et de soufre. Dans certaines de ces fissures, la microspectrométrie Raman, malgré une fluorescence, qui peut être forte en particulier à cause de la résine, permet d'identifier le pic caractéristique de la calcite (CaCO_3) vers 1080 cm^{-1} . Ces données concordent avec la diffraction macroscopique des poudres (figure 3.30).

Dans l'une des fissures de l'échantillon Am IV E 110, on identifie également un pic principal à 1011 cm^{-1} qui correspond au signal Raman du gypse CaSO_4 (figure 3.31), résultat en accord avec les analyses MEB-EDS.

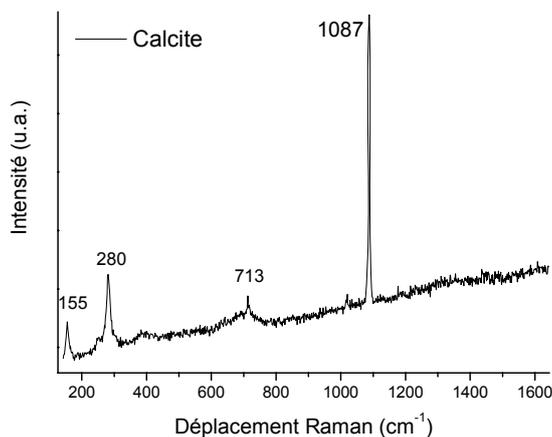


Figure 3.30 : Spectre micro-Raman de la calcite identifiée dans une fissure et micrographie optique associée (échantillon Am IV E 110). Conditions d'acquisition : 300 secondes, $80 \mu\text{W}$, $\varnothing = 3 \mu\text{m}$.

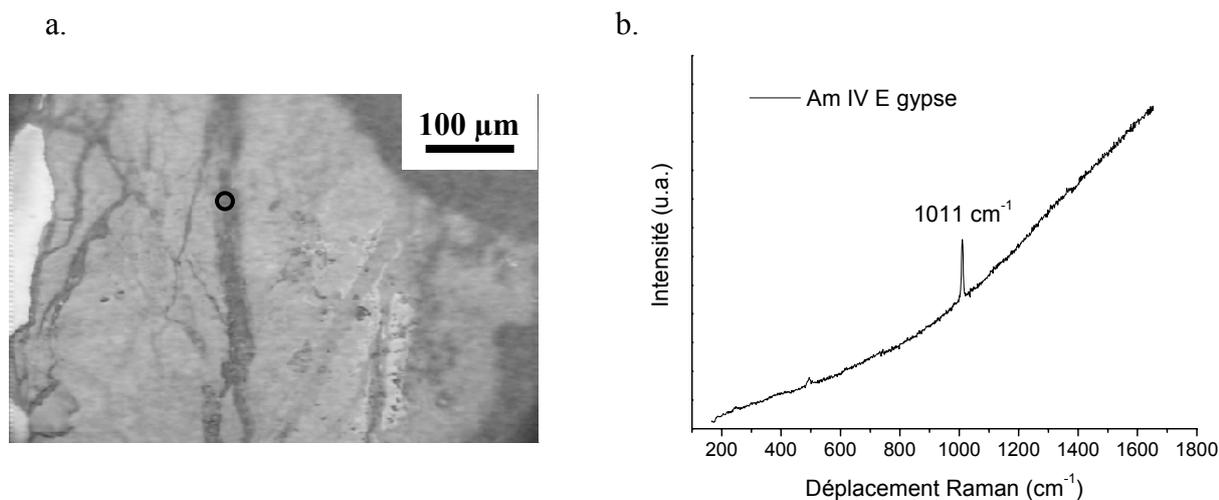


Figure 3.31 : Spectre micro-Raman du sulfate de calcium (gypse) identifié dans une fissure et micrographie optique associée (échantillon Am IV E 110). Conditions d'acquisition : 300 secondes, $80 \mu\text{W}$, pas $3 \mu\text{m}$.

3.3.3.2. Eléments mineurs au sein des produits de corrosion

Les analyses MEB-EDS ont montré la présence de chlore, de soufre et de calcium dans la couche de produits de corrosion. Cependant, cette technique ne permet cependant pas de détecter de très faibles teneurs, inférieures à 0,5 %_{mass}. Afin de compléter ces résultats, des cartographies de microfluorescence des rayons X ont été réalisées à l'aide du rayonnement synchrotron sous le seuil K du fer sur quelques échantillons. Ces analyses ont, entre autre, porté sur une zone présentant une large marbrure claire constituée de ferrihydrite/feroxyhyte, identifiées en micro-EXAFS (échantillon Am XXX S 79, figure 3.32). La microfluorescence X (Sy-XRF), qui possède une limite de détection bien plus faible que la sonde MEB-EDS, a permis de confirmer la présence de calcium, chlore et soufre, mais aussi de potassium et de phosphore à des teneurs de quelques dizaines à quelques centaines de ppm dans la couche de produits de corrosion.

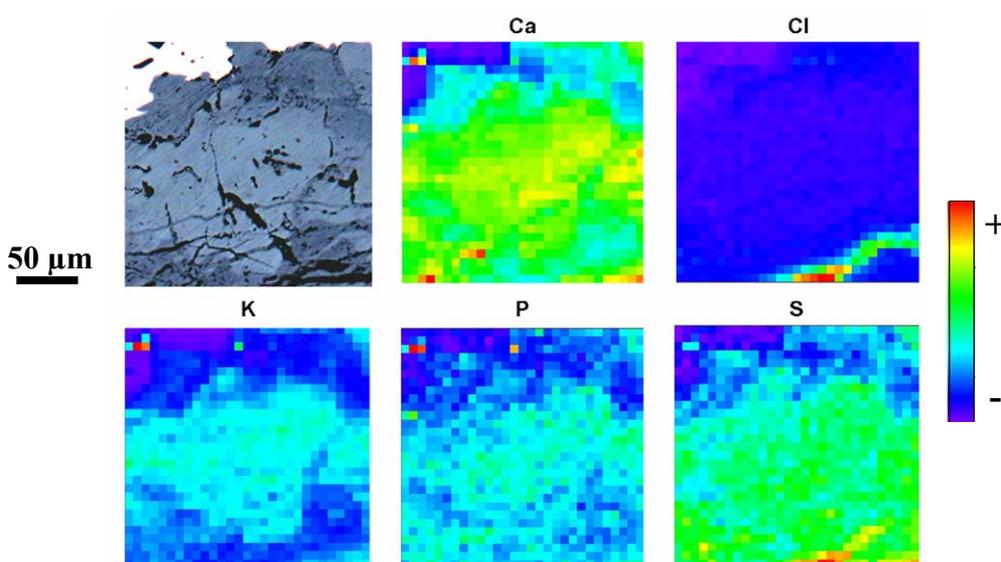


Figure 3.32 : Micrographie optique et cartographies de microfluorescence X associées montrant la répartition des éléments mineurs au sein des produits de corrosion (échantillon Am XXX S 79).

La comparaison des cartographies élémentaires et de la micrographie optique montre une nette corrélation entre le potassium et la zone claire de ferrihydrite/feroxyhyte. Cette observation est moins nette pour les autres éléments. En revanche, il est possible de tracer des diagrammes de corrélation entre le potassium et chacun des autres éléments (figure 3.33), diagrammes qui indiquent que le phosphore est corrélé au potassium. Il est donc lui aussi pour partie lié aux phases présentes dans les zones claires.

Pour le calcium et le soufre, on observe deux comportements. Une partie des points semble montrer une corrélation nette avec le potassium, alors que les mesures entourées en pointillés représentent les points non corrélés, en grand nombre pour le soufre notamment. Afin de comprendre ces observations, il faut se référer aux profils réalisés en MEB-EDS, qui montrent une augmentation de la concentration des éléments calcium et soufre dans les fissures, augmentation qui pourrait expliquer les mesures non corrélées des diagrammes de la figure 3.33. En revanche, les points pour lesquels la corrélation avec le potassium est excellente

indiquent que ces éléments, lorsqu'ils pénètrent au sein des produits de corrosion, sont préférentiellement localisés au niveau des zones claires.

Enfin, l'absence de corrélation entre le potassium et le chlore indique que ce dernier n'est pas présent dans les zones claires, ce qui est cohérent avec sa localisation dans les fissures et à la présence d'akaganéite dans la zone externe de la couche dense, mise en évidence par les cartographies de microspectrométrie Raman.

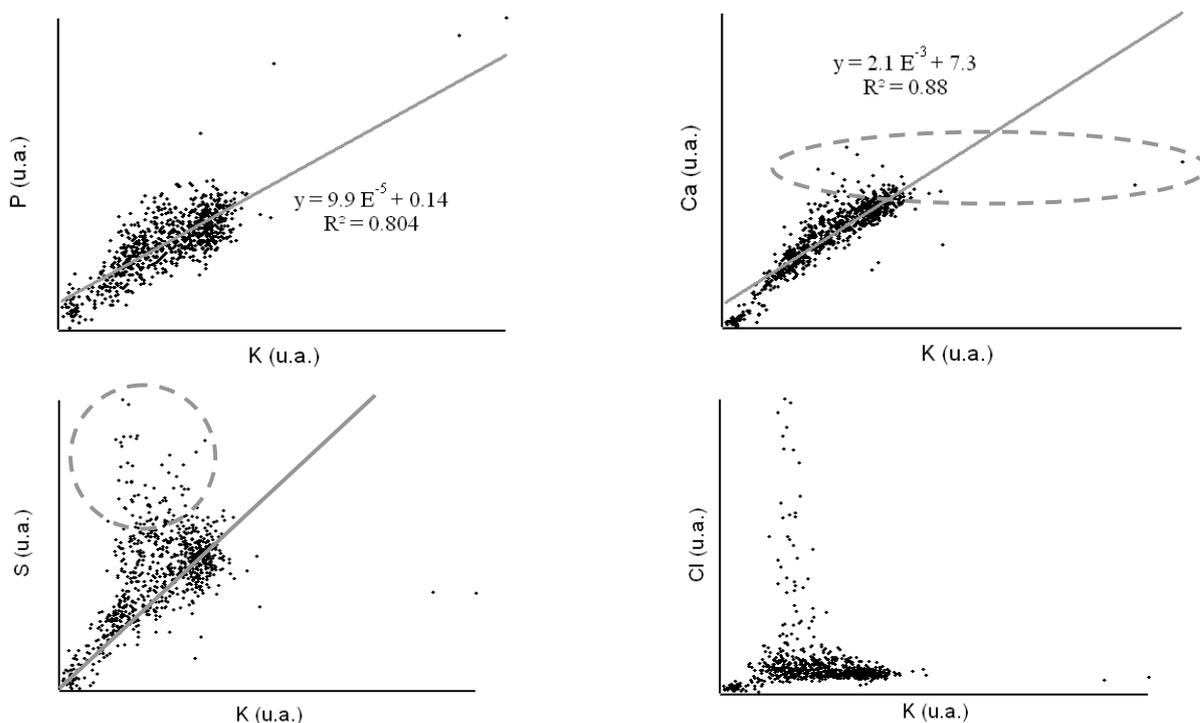


Figure 3.33 : Diagrammes de corrélation entre le Potassium et **a.** le Phosphore, **b.** le Calcium, **c.** le Soufre et **d.** le Chlore. Les pointillés gris indiquent les points non corrélés.

La présence de potassium et de phosphore dans les couches oxydées est probablement d'origine endogène. En effet, le potassium est présent principalement dans les inclusions non métalliques, tandis que le phosphore a probablement pour origine la matrice métallique (figure 3.4, page 101). Le chlore, le soufre et le calcium, quant à eux, proviennent vraisemblablement du milieu extérieur, constitué par l'atmosphère et le bâtiment.

3.3.3.3. Spéciation des éléments mineurs dans les marbrures claires

Les éléments mineurs phosphore, potassium, soufre et calcium, lorsqu'ils sont présents dans la couche dense, semblent concentrés principalement au niveau des phases peu cristallisées de type ferrihydrite/feroxyhyte. Afin de déterminer la nature des interactions entre ces éléments mineurs et les phases peu cristallisées, des spectres du domaine XANES aux seuils K du soufre et du phosphore ont été enregistrés sur un échantillon (Am XXX S 79) possédant une large zone de ferrihydrite/feroxyhyte.

La figure 3.34 présente les spectres XANES normalisés enregistrés au seuil du soufre. Ils révèlent pour tous les points analysés la présence de plusieurs espèces sulfurées. Le pic le plus intense à 2481,8 eV, associé au soufre S^{+VI} , est probablement à relier à la présence de sulfates [148]. Le soufre S^{-II} (2473 eV) quant à lui devrait correspondre à une faible présence de sulfures [148]. En revanche, le pic intermédiaire à 2478 eV lié à l'espèce intermédiaire S^{+IV} peut apparaître au cours de l'analyse par un phénomène de photoréduction de l'espèce S^{+VI} par le faisceau de rayons X [149], et la présence d'espèces S^{+IV} dans la couche dense n'est donc pas prouvée.

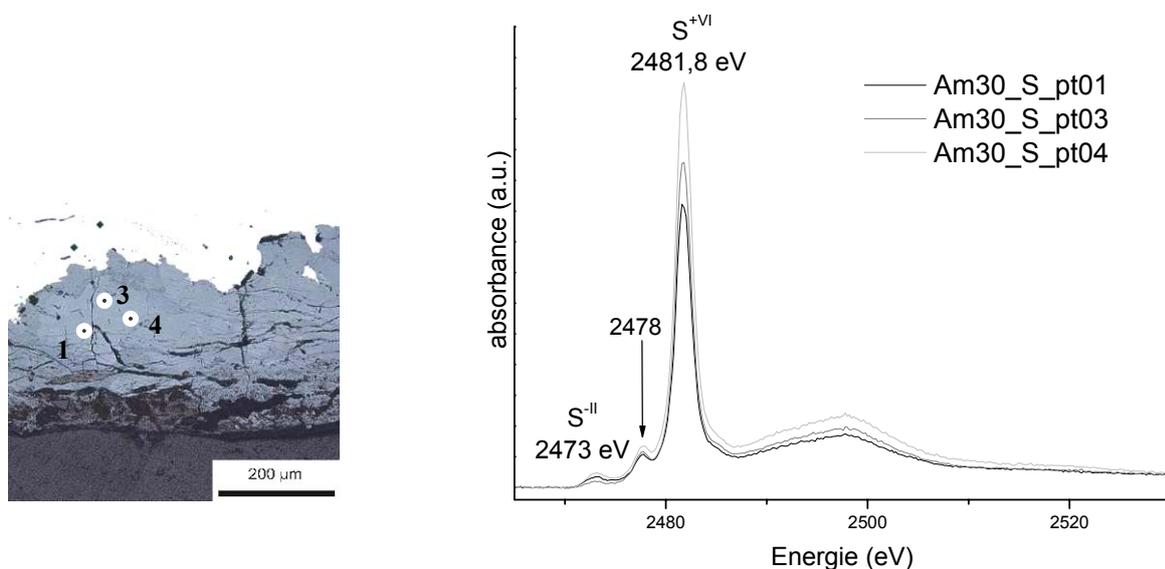


Figure 3.34 : Domaine XANES enregistré au seuil du soufre sur trois points d'une large plage claire de type ferrihydrite/feroxyhyte et microscopie optique pour la localisation des pointés (échantillon Am XXX S 79).

La figure 3.35 présente les spectres XANES normalisés enregistrés au seuil du phosphore sur les mêmes points. L'allure générale des spectres, avec une raie blanche intense à 2152,6 eV et une oscillation vers 2169 eV correspond à la présence d'ions phosphate PO_4^{3-} [150].

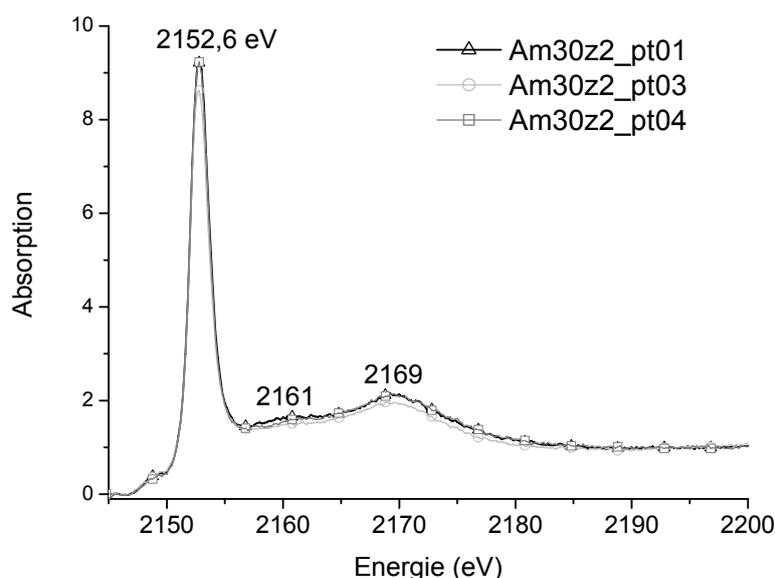


Figure 3.35 : a. Domaine XANES enregistré au seuil du phosphore sur trois points d'une large plage claire de type ferrihydrite/feroxyhyte (échantillon Am XXX S 79, même localisation que les pointés au seuil du soufre).

Les épaulements supplémentaires, dont le prépic à 2149 eV et le pic large vers 2161 eV, indiquent la présence d'un second voisin. On est donc en présence d'un phosphate soit adsorbé soit précipité [151]. Il faut donc identifier la nature des seconds voisins, et leur degré de liaison avec les groupements phosphates.

Le prépic indique que le second voisin possède une couche électronique 3d incomplète, c'est-à-dire qu'il s'agit d'un des métaux de transition (Me) entre le scandium ($Z = 21$) et le nickel ($Z = 28$) [152-154]. La présence de ce pré-seuil indique en effet des liaisons covalentes Me-O-P, possibles du fait de la couche 3d incomplète de Me. On a alors une hybridation des orbitales de valence Me 3d, O 2p et P 3p, ce qui donne un caractère d à l'orbitale 3p de P et donc autorise la transition $P 1s \rightarrow P 3p$, autrement interdite. Le système contenant une forte proportion de fer sous forme de ferrihydrite, ce second voisin est selon toute probabilité du fer.

La forme du préseuil indique aussi qu'il ne s'agit pas d'un précipité de phosphate de fer cristallisé [151]. En effet, dans le cas des phosphates de fer, on a un préseuil très marqué qui croît avec la cristallinité de la phase [155], comme on peut l'observer sur le signal de la strengite $FePO_4$ enregistré au cours des expériences (figure 3.36). Les phosphates sont donc complexés à la ferrihydrite/feroxyhyte, et peuvent être présents sous deux formes :

- Soit les ions phosphates sont co-précipités avec la ferrihydrite, ce qui signifie que les cristallites de phosphate sont insérés dans la structure de la ferrihydrite/feroxyhyte.
- Soit les ions phosphates sont adsorbés en surface de la ferrihydrite.

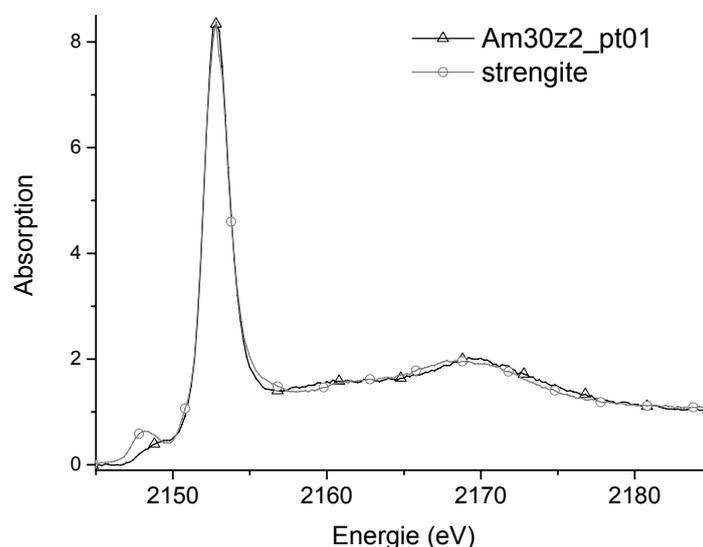


Figure 3.36 : Comparaison de la zone du préseuil et du seuil du P entre un spectre enregistré sur l'échantillon Am XXX S 79 et un spectre de référence d'un phosphate de fer, la strengite $FePO_4$. Acquisitions sur la ligne LUCIA.

Cependant, cette ambiguïté ne peut pas être levée par l'observation du signal XANES au seuil du phosphore, car si on compare le signal au seuil du phosphore d'une ferrihydrite avec des ions phosphates adsorbés et une ferrihydrite co-précipitée avec du phosphate, on obtient des signaux identiques (Figure 3.37).

Le spectre au seuil du fer sur la même zone pourrait permettre de lever l'ambiguïté, car en fonction du degré de co-précipitation du phosphore et du fer, une contribution devrait apparaître après le seuil de ce dernier. Dans le cas de l'échantillon Am XXX S 79, cette contribution n'apparaît pas, ce qui irait dans le sens de l'adsorption des ions phosphates en surface. Cependant la très faible quantité de phosphore présente dans le système ne permet là encore aucune certitude, car une influence sur le seuil K du fer est en général relevée pour des teneurs d'au moins 20% en FePO_4 .

Si l'on s'intéresse à la chronologie de la formation de la phase analysée, c'est-à-dire du moment de l'introduction du phosphore par rapport à la précipitation de la ferrihydrite, deux hypothèses sont là encore possibles. Si la ferrihydrite est formée avant l'introduction du phosphore dans le système, il est probable que celui-ci soit adsorbé à sa surface. En revanche, si les phosphates étaient présents au moment où la ferrihydrite s'est formée, il est possible, si les conditions thermodynamiques sont favorables (produits de solubilité K_s notamment), qu'ils soient imbriqués dans la structure de la ferrihydrite. Dans le cas de la métallurgie médiévale, dont le fer présente parfois des teneurs en phosphore très importantes (de 1 à 3 %_{mass}), il est probable que la seconde hypothèse soit à privilégier.

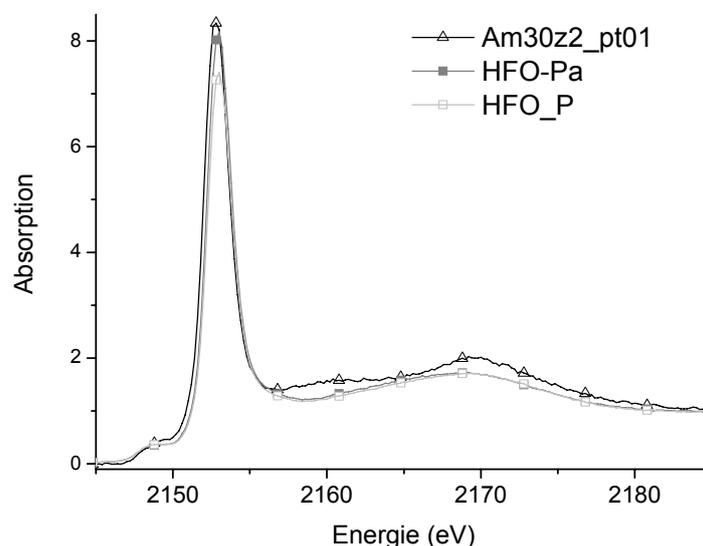


Figure 3.37 : Comparaison de la zone du préseuil et du seuil entre un spectre enregistré sur l'échantillon Am XXX S100 et deux spectres de référence de phosphate adsorbé sur de la ferrihydrite (HFO_Pa) et de phosphate co-précipité dans la structure de la ferrihydrite (HFO_P). Synthèse des poudres par A. Hofmann (PBDS²⁹) et analyses effectuées par Delphine Vantelon (Synchrotron Soleil) sur la ligne LUCIA.

²⁹ PBDS : Processus et Bilans des Domaines Sédimentaires, UMR 8110 CNRS-Université Lille 1, Fédération de Recherche FR1818. Bâtiment SN5, 59655 Villeneuve d'Ascq cedex.

De plus, on peut également noter que le signal du prépic est un peu moins marqué que celui des références de phosphate adsorbés ou précipités dans la ferrihydrite. Ce point est surprenant, dans la mesure où l'on a très peu de phosphate dans le système et donc un ratio fer sur phosphore très important, ce qui devrait entraîner un prépic intense. Cette atténuation du prépic semble donc indiquer que tous les phosphates n'ont pas le fer comme second voisin.

De plus, les deux pics à 2161 eV et 2169 eV, dus à la diffusion multiple, respectivement des seconds et premiers voisins, présentent des variations par rapport aux références. L'épaule du spectre vers 2161 eV plus marquée que sur les références et l'oscillation à 2169 eV est légèrement décalée vers les plus hautes énergies et plus marquée elle aussi que sur les références. On peut donc supposer la présence d'un second voisin autre que du fer.

Ce second voisin peut être un élément d'une surface sur laquelle les phosphates peuvent s'adsorber, créant ainsi une compétition à l'adsorption des phosphates sur la ferrihydrite. Il peut aussi s'agir d'une ferrihydrite impure, c'est-à-dire où des atomes différents du fer occupent la place des atomes de fer dans la structure. Ainsi, lors de l'adsorption du phosphate sur la ferrihydrite, il peut avoir comme second voisin le fer, ou cet élément en substitution.

En considérant les éléments détectés en microfluorescence des rayons X dans cette zone, ce second voisin pourrait être du calcium, du potassium, du soufre ou du phosphore.

La présence de calcium en tant que second voisin est très peu probable, car cet élément crée dans la grande majorité des cas un épaulement dans la partie descendante de la raie blanche, comme on peut le voir sur le spectre de l'apatite ($\text{Ca}_5(\text{PO}_4)_3(\text{OH}, \text{Cl}, \text{F})$) de la figure 3.38 [152, 154]. De même, la présence de potassium crée un épaulement similaire, non détecté dans notre cas. Là encore il ne s'agit probablement pas de cet élément [150].

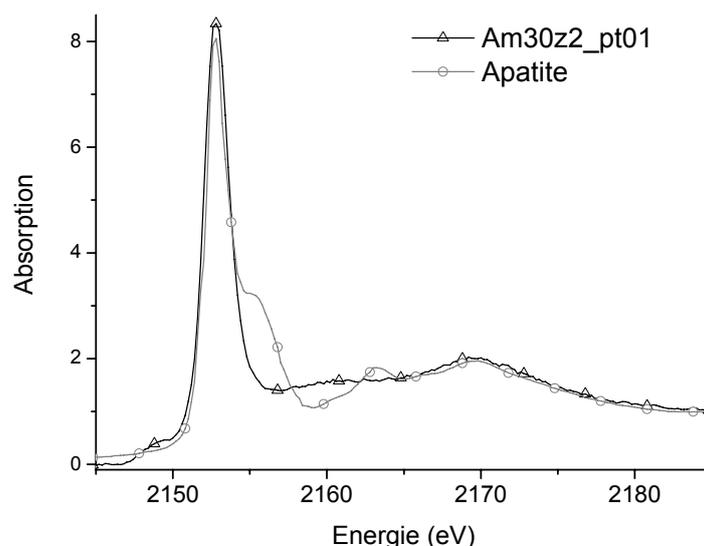


Figure 3.38 : Comparaison de la zone du préseuil et du seuil du P entre un spectre enregistré sur l'échantillon Am XXX S100 et un spectre de référence d'apatite. Acquisitions sur la ligne LUCIA.

La détection du soufre est due à la présence de sulfates. On peut imaginer une compétition d'adsorption entre les phosphates et cette espèce, mais il est très peu probable que le soufre prenne la place d'un atome de fer dans la structure de la ferrihydrite et qu'il y ait une adsorption de phosphate sur celui-ci. Il est également peu probable que l'on forme des polymères phosphates-sulfates.

L'explication la plus probable reste donc la présence de phosphore comme second voisin, c'est-à-dire la présence de phosphates agglomérés sous forme de polyphosphates. Dans ce cas, on aurait des liaisons P-O-Fe et des liaisons P-O-P et si l'on compare le spectre d'un tri-polyphosphate [150] (figure 3.39) à celui de la figure 3.37, on constate qu'il présente lui aussi un pic à 2170 eV plus marqué. Malheureusement l'acquisition d'un spectre de polyphosphate adsorbé sur de la ferrihydrite n'a pas pu être réalisé pour conforter cette hypothèse.

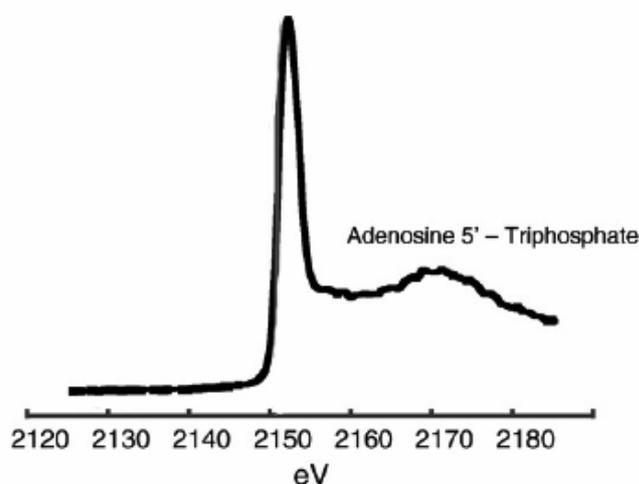


Figure 3.39 : Spectre XANES d'un tri-polyphosphate (adénosine tri-polyphosphate, $C_{10}H_{14}N_5Na_2O_{13}P_3$) [150].

3.4. Caractérisation de la surcouche

Rappelons que la surcouche apparaît en microscopie optique, sur quelques uns des échantillons observés, comme une zone plus sombre et très poreuse, en zone externe du système de corrosion. Les profils MEB-EDS (Figure 3.17. b, p.116) semblent indiquer, dans cette zone, un appauvrissement en fer et de fortes teneurs en calcium, soufre, silicium et oxygène, le chlore étant quant à lui absent.

Les cartographies MEB-EDS de la répartition des éléments fer, oxygène, calcium, soufre, chlore et silicium réalisées sur les raies $K\alpha$ ainsi que l'image en électrons rétrodiffusés (BSE) de l'échantillon Am XXX S 79 sont présentées sur la figure 3.40. Les frontières entre la surcouche et la couche dense d'une part et le milieu extérieur d'autre part ont été délimitées sur l'image BSE et sont reportées sur chacune des cartographies.

Ces cartes de répartition confirment les faibles teneurs en fer et la quasi-absence de chlore dans la surcouche, ce dernier restant confiné dans la zone externe de la couche dense. Le silicium est présent sous forme de cristaux géométriques. La microspectrométrie Raman

permet d'affirmer que ces cristaux correspondent au quartz identifié lors des analyses de diffraction macroscopique sur poudre (figure 3.41).

Les localisations du calcium et du soufre semblent corrélées et ces éléments se situent plutôt dans la zone externe de la surcouche. On peut donc poser l'hypothèse de l'existence d'une zone de transition mixte entre la zone externe de la couche dense et la surcouche, où seraient présents à la fois un peu de fer, d'oxygène, de calcium et de soufre, tandis que la zone externe de la surcouche ne contient plus du tout de fer mais seulement du calcium et du soufre, donc des dépôts exogènes de gypse ($\text{CaSO}_4, 2 \text{H}_2\text{O}$)

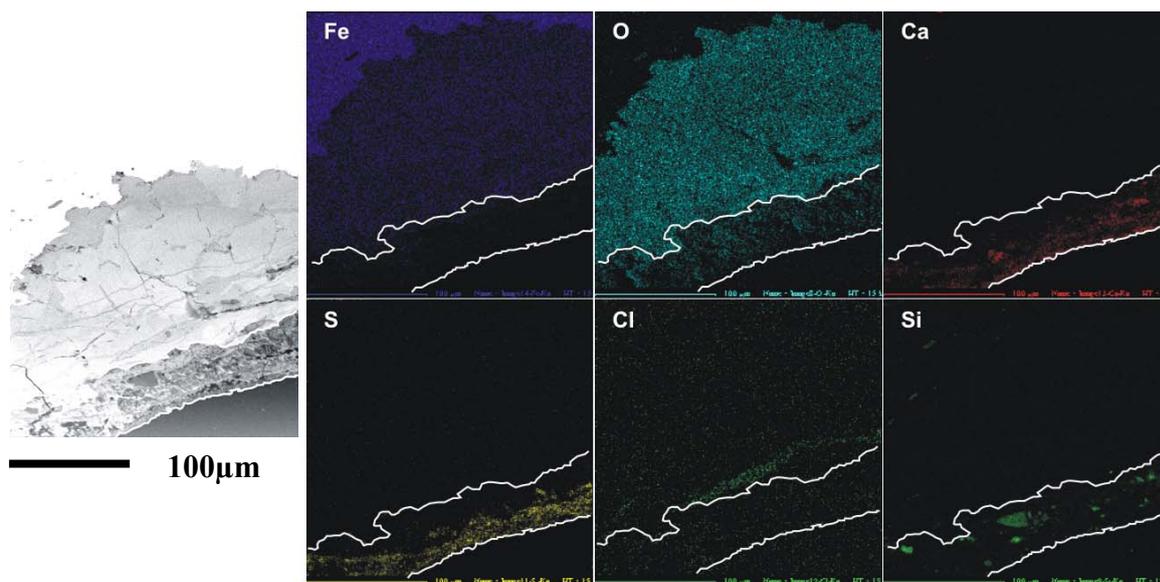


Figure 3.40 : Image en électrons rétrodiffusés et cartographies X de la répartition du fer, de l'oxygène et des éléments mineurs Ca, S, Cl et Si réalisées sur les raies $K\alpha$ et délimitations (traits blancs) de la surcouche (échantillon Am XXX S 100).

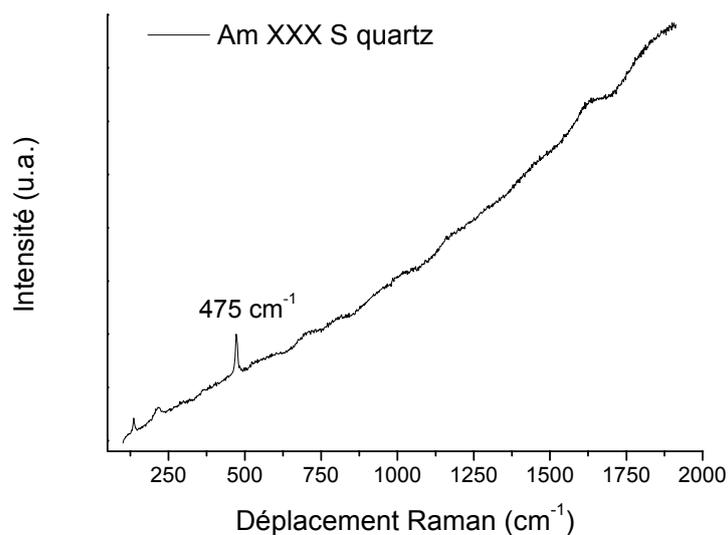


Figure 3.41 : Spectre micro-Raman sur un grain de quartz situé dans la surcouche (échantillon Am XXX S 79). Conditions d'acquisition : 300 secondes, 80 μW , pas 3 μm .

3.5. Synthèse : présentation d'un modèle de couche de corrosion

Les analyses multi-échelle effectuées ont permis de caractériser finement les couches de produits de corrosion développés sur le site d'Amiens, d'un point de vue morphologique, élémentaire et structural.

La zone corrodée présente des épaisseurs très variables, allant de 10 à 630 μm avec une moyenne de $150 \pm 50 \mu\text{m}$. Elle se divise en deux parties, une couche dense composée principalement de produits de corrosion du fer, et une surcouche incluant les polluants exogènes. L'interface du métal et de la couche dense est sinueuse et l'on note la présence d'inclusions et de métal résiduel, indiquant une progression du front de corrosion vers l'intérieur du métal. La couche dense est traversée de nombreuses fissures micrométriques le plus souvent parallèles à l'interface, mais aussi perpendiculaires et qui concentrent les éléments exogènes.

Comme l'indique la figure 3.42, la couche de produits de corrosion est composée d'une matrice de goethite, traversée de marbrures claires, composées de phases peu cristallisées de type ferrihydrite/feroxyhyte, et, plus occasionnellement, de maghémite. Ces marbrures peuvent être connectées au métal ou présentes de façon dispersée dans la couche de produits de corrosion. Il semble qu'aux marbrures de type ferrihydrite/feroxyhyte soient associée la présence d'éléments mineurs tels que le phosphore, le potassium, le calcium et le soufre à des teneurs pouvant monter jusqu'à quelques centaines de ppm. Deux autres phases peuvent être présentes ponctuellement dans la couche de produits de corrosion. La première, la lépidocrocite, localisée principalement en zone externe et la seconde, l'akaganéite, située exclusivement en zone externe et près des fissures. La taille des cristallites de goethite, bien que très dispersées, est toujours nanométrique ($\langle d \rangle = 17 \pm 12 \text{ nm}$). Cette couche de produits de corrosion dense peut ainsi être qualifiée de *matériau multiphasé nanocristallisé*.

On peut définir plusieurs schémas types de morphologie de la couche de corrosion dense, en fonction de la présence de marbrures connectées ou non au métal, et de la présence de fissures, décrits dans la figure 3.42.

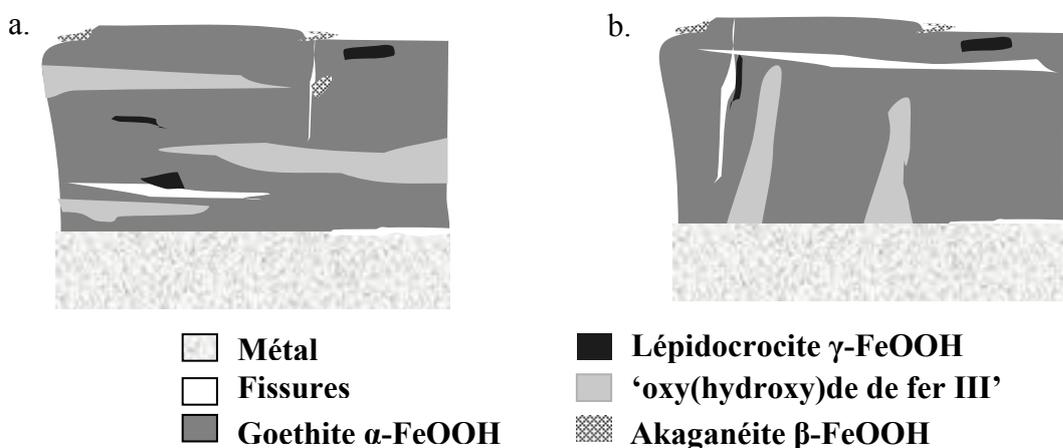


Figure 3.42 : Modélisation schématique de la morphologie de la couche de produits de corrosion développée sur le chaînage de la cathédrale d'Amiens. **a.** Dans le cas de marbrures de ferrihydrite/feroxyhyte et/ou maghémite non connectées au métal. **b.** Dans le cas de marbrures connectées au métal.

4. Proportion des phases dans le système de corrosion

Comme cela a été précisé dans le premier chapitre, la réactivité des différentes phases qui viennent d'être identifiées est variable. Ainsi, afin de pouvoir appréhender pleinement leur rôle dans les mécanismes de corrosion, il est souhaitable de connaître, en plus de leur localisation, leurs proportions dans le système de corrosion, donc de les quantifier. Cette quantification a été réalisée au moyen de différentes approches, en fonction du but recherché : proportion des différents oxydes ou oxyhydroxydes de fer ou proportion des polluants.

4.1. Proportions des produits de corrosion du fer dans la couche dense : programme CorAtmos

Le choix de la microspectrométrie Raman pour la semi-quantification des phases dans les produits de corrosion s'est trouvé justifié par la bonne identification de l'ensemble des phases, et en particulier des phases peu cristallisées (ferrihydrites et maghémite) par cette méthode. Un programme de semi-quantification des oxydes de fer basé sur l'acquisition de cartographies spectrales en microspectrométrie et leur ajustement par des combinaisons linéaires de spectres de référence a ainsi été développé (cf chapitre 2, partie 2.3.2).

4.1.1. Semi-quantification sur un échantillon

Sur un même échantillon, les diagrammes en secteurs des différentes zones cartographiées peuvent présenter des divergences, comme pour l'échantillon Am XXXIV patte par exemple (figure 3.43). Sur cet échantillon, le pourcentage des phases de type ferrihydrite/feroxyhyte et/ou maghémite est équivalente sur trois des cartographies, mais supérieure de 15 % sur la quatrième. A l'inverse, la proportion de goethite varie de près de 20 % sur l'ensemble des zones étudiées. Ainsi, en fonction de la proportion de cette phase, les quantités de lépidocrocite et d'akaganéite vont varier. Ces phases sont présentes à des taux inférieurs à 11 % dans trois des cartographies et la teneur en akaganéite reste constante, mais la teneur en lépidocrocite varie de 1 à 21 %.

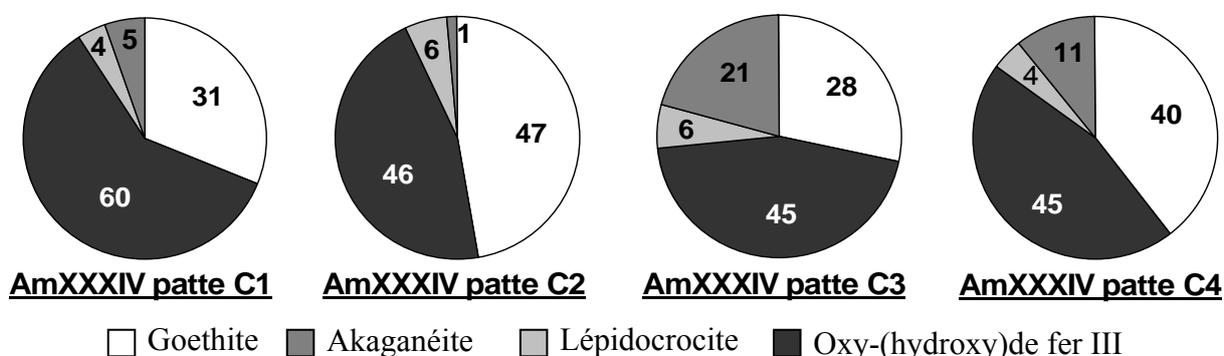


Figure 3.43 : Diagrammes en secteur présentant la proportion de chaque phase pour les différentes cartographies enregistrées sur l'échantillon Am XXXIV patte.

De même, l'une des cinq cartographies de l'échantillon Am VI W 71 présente des taux de lépidocrocite et d'akaganéite respectivement de 15 % et 26 %, soit plus du double des valeurs observées sur le reste de l'échantillon. Sur cette cartographie, les taux de goethite et de phases peu cristallisées chutent d'environ 10 %. En revanche, sur les quatre autres cartographies les teneurs en goethite et en ferrihydroxyde/feroxyhyte et/ou maghémite sont proches.

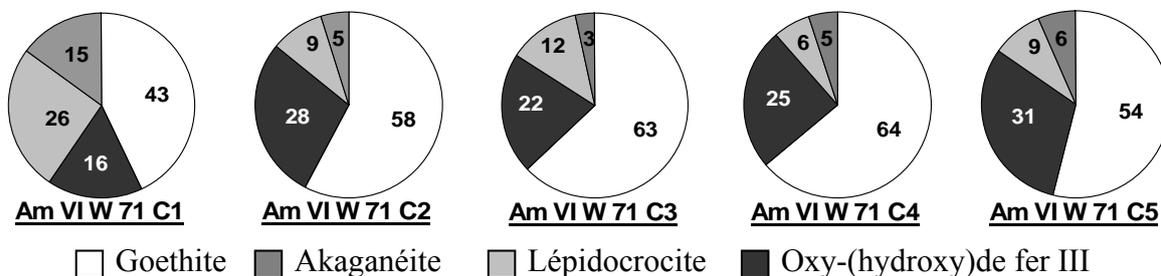


Figure 3.44 : Diagrammes en secteur présentant la proportion de chaque phase pour les différentes cartographies enregistrées sur l'échantillon Am VI W 71.

Les exemples donnés par ces deux échantillons montrent l'importance de réaliser plusieurs cartographies sur un même échantillon, afin d'obtenir une moyenne représentative de la couche dense et ainsi d'éviter une focalisation sur une zone particulière. La conservation ou le rejet d'une cartographie différente alors que les autres sont très proches, comme dans le cas de l'échantillon Am VI W 71, peut se poser. Il a cependant été décidé de garder l'ensemble des données afin d'englober, dans la moyenne, toutes les variations locales. Il faudra cependant, lors de l'exploitation des diagrammes représentant les moyennes des cartographies, prendre en compte la dispersion.

4.1.2. Composition globale des couches sur le site d'Amiens

La figure 3.45 présente la composition de la couche de produits de corrosion pour différents échantillons autour du chaînage de la cathédrale d'Amiens. Les données mentionnées pour chaque diagramme en secteur résultent de la moyenne pondérée par la surface analysée de plusieurs cartographies (entre 4 et 10 par échantillon). Cette moyenne pondérée ne se différencie que peu de la moyenne, comme on peut le voir sur le tableau 3.4, qui indique aussi les valeurs d'écart-type ainsi que les valeurs extrêmes obtenues pour chaque échantillon.

La proportion de goethite sur l'ensemble des échantillons varie de 20 à 58 %. Celle de l'oxyhydroxyde ferrique de 26 à 65 %. Ces deux phases sont majoritaires dans l'ensemble des cas étudiés. Les deux autres phases présentes sont la lépidocrocite et l'akaganéite. Leurs teneurs varient respectivement de 2 à 19 % et de 5 à 13 %. Si l'on considère l'erreur sur la mesure évaluée à environ une dizaine de pour-cent, on peut considérer que ces deux phases sont à une teneur à peu près stable sur l'ensemble du bâtiment. Cette constatation est toutefois plus difficile pour les phases de goethite et d'oxyhydroxyde ferrique hydraté, notamment si on compare les échantillons Am LXXXI E 173 (20 % de goethite) et Am VI W 71 (58 % de goethite)

Les diagrammes en secteur de la figure 3.45 montrent que les variations de proportion des phases oxydées ne dépendent pas de la teneur en phosphore. En effet, les deux échantillons Am XXVIII clavette et Am LXIX N 46 sont issus du procédé direct (bas P) alors que les autres ont été élaborés par le procédé indirect (haut P) et on ne peut noter de grande différence dans la répartition des phases entre ces deux groupes.

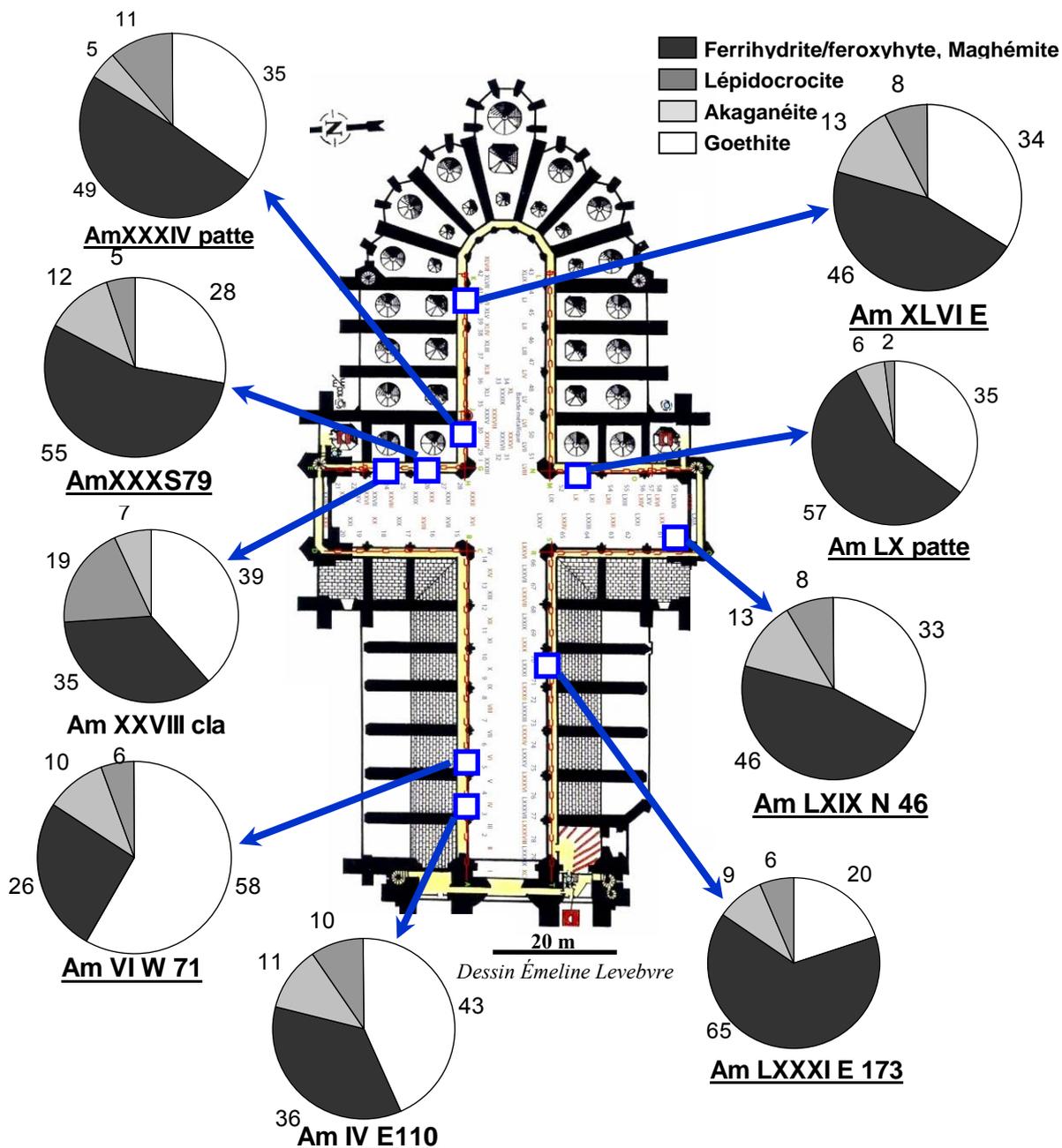


Figure 3.45 : Diagrammes en secteur présentant la répartition moyenne des différentes phases pour divers échantillons autour du chaînage de la cathédrale d'Amiens.

Tableau 3.4 : Tableau bilan des quantifications avec la moyenne (<m>), la moyenne pondérée par la surface (<m>/s), l'écart type (σ) et les valeurs extrêmes minimum (min) et maximum (max), pour chaque échantillon. La colonne « global » indique ces valeurs moyennées sur l'ensemble des échantillons analysés.

	Am IV E	Am VI W	Am XXVIII da	Am XXX S	Am XXXIV patte	Am XLVI E	Am LX patte	Am LXIX N	Am LXXXI E	Global	
Goethite	<m>	43,9	56,2	37,6	27,7	36,5	33,4	35,9	34,7	38,7	
	<m>/s	43,2	58,1	38,7	27,9	35,4	33,9	35,2	32,9	38,9	
	σ	15,4	8,4	4,1	5,8	8,6	12,3	32,6	11,3	12,4	
	min	14,7	42,9	31,9	22,0	28,2	20,1	3,7	25,0	14,4	
	max	56,0	63,8	42,6	37,4	47,1	53,1	72,2	55,6	37,8	
	<m>	37,8	24,3	35,4	54,9	49,0	45,9	56,5	47,0	62,6	
	<m>/s	35,8	26,1	35,1	54,8	48,7	45,6	57,1	46,0	64,8	
	σ	13,4	5,6	12,9	8,8	7,1	10,0	30,6	7,4	6,1	
	min	20,7	16,5	23,2	41,7	45,1	37,6	23,5	36,8	54,0	
	max	69,2	30,9	56,7	64,1	59,6	63,1	88,2	56,5	70,2	
	oxy-(hydroxy)de de fer III hydraté	<m>	11,0	12,5	19,3	12,1	4,8	10,5	5,4	10,6	8,2
		<m>/s	11,4	10,1	19,2	12,3	4,5	13,0	5,7	12,7	8,7
σ		7,1	7,6	7,0	5,4	1,0	8,0	2,6	5,8	2,8	
min		2,0	6,5	9,7	6,2	3,9	1,1	2,0	1,4	5,4	
max		17,2	25,5	29,1	19,4	5,7	19,4	7,8	16,7	13,0	
<m>		7,4	6,9	7,7	5,2	9,7	10,2	2,2	7,8	6,1	
<m>/s		9,6	5,7	7,0	5,0	11,5	7,5	1,9	8,4	6,5	
σ		7,8	4,7	4,8	2,3	8,4	6,9	2,0	4,3	2,3	
min		0,5	3,3	0,0	1,6	1,5	2,8	0,4	3,6	2,8	
max		13,6	15,1	13,5	7,1	20,9	21,5	5,9	14,7	9,9	
Lépidocrocite		<m>	7,4	6,9	7,7	5,2	9,7	10,2	2,2	7,8	6,1
		<m>/s	9,6	5,7	7,0	5,0	11,5	7,5	1,9	8,4	6,5
	σ	7,8	4,7	4,8	2,3	8,4	6,9	2,0	4,3	2,3	
	min	0,5	3,3	0,0	1,6	1,5	2,8	0,4	3,6	2,8	
	max	13,6	15,1	13,5	7,1	20,9	21,5	5,9	14,7	9,9	
	<m>	7,4	6,9	7,7	5,2	9,7	10,2	2,2	7,8	6,1	
	<m>/s	9,6	5,7	7,0	5,0	11,5	7,5	1,9	8,4	6,5	
	σ	7,8	4,7	4,8	2,3	8,4	6,9	2,0	4,3	2,3	
	min	0,5	3,3	0,0	1,6	1,5	2,8	0,4	3,6	2,8	
	max	13,6	15,1	13,5	7,1	20,9	21,5	5,9	14,7	9,9	
	<m>	7,4	6,9	7,7	5,2	9,7	10,2	2,2	7,8	6,1	
	<m>/s	9,6	5,7	7,0	5,0	11,5	7,5	1,9	8,4	6,5	
σ	7,8	4,7	4,8	2,3	8,4	6,9	2,0	4,3	2,3		
min	0,5	3,3	0,0	1,6	1,5	2,8	0,4	3,6	2,8		
max	13,6	15,1	13,5	7,1	20,9	21,5	5,9	14,7	9,9		
Global										13,9	

4.2. Proportion des polluants

4.2.1. Quantification élémentaire par MEB-EDS

L'analyse MEB-EDS des poudres prélevées sur le chaînage permet d'obtenir rapidement une quantification élémentaire, présentée sur la figure 3.46. La somme des teneurs en éléments mineurs varie de 7 à 17 %_{mass} sur l'ensemble des échantillons. On constate que l'élément exogène majoritaire est le calcium. Le silicium, le soufre et le chlore sont également présents sur tous les échantillons, avec des teneurs supérieures à 1 %_{mass}. Le phosphore est détecté sur les sept échantillons provenant de la filière de production indirecte, dont le substrat est riche en phosphore, et l'échantillon Am XXVIII clavette dont le métal est exempt de phosphore n'en contient pas non plus dans ses produits de corrosion. Enfin, les pics du potassium et du sodium sont détectés sur les spectres des poudres analysées. Le phosphore provient donc du métal, les teneurs élevées en Ca, Si, S et Cl proviennent de l'extérieur et se trouvent majorées car on gratte principalement la zone externe de la couche de produits de corrosion, justement celle qui contient les polluants. Malgré les précautions prises pour prélever l'ensemble de la couche, on peut donc penser que ce mode de prélèvement entraîne une majoration des polluants dans les poudres analysées.

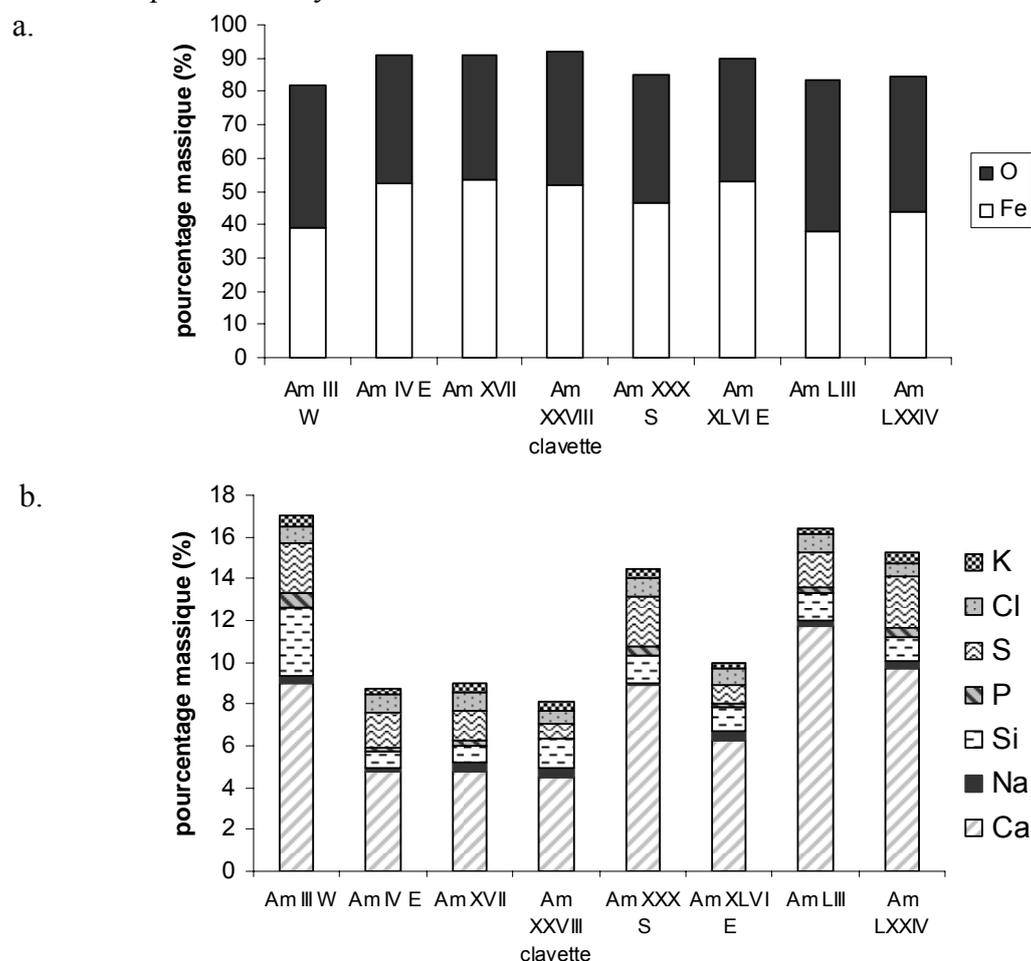


Figure 3.46 : a. Teneurs en fer et oxygène et b. Teneurs des différents éléments mineurs mesurés par analyses MEB-EDS sur des poudres prélevées sur le chaînage d'Amiens.

4.2.2. Quantification des phases exogènes par spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier

4.2.2.1. Spectres infrarouge d'un échantillon prélevé sur le chaînage

La mesure du signal infrarouge sur des poudres permet d'obtenir des informations globales sur la nature des phases exogènes présentes dans le système de corrosion. La figure 3.47 montre le spectre infrarouge enregistré sur une poudre prélevée sur le chaînage de la cathédrale d'Amiens. La comparaison de ce spectre infrarouge avec ceux des phases de référence de composés du fer et de polluants divers permet d'attribuer la majorité des bandes observées sur ces échantillons anciens. On note la présence systématique de goéthite (885, 795 et 640 cm^{-1}). En revanche, les bandes de vibration de la lépidocrocite ne peuvent pas être mis en évidence de manière concluante. Ceci peut indiquer soit une absence, soit une faible quantité de cette phase, le pic le plus intense à 1020 cm^{-1} étant noyé dans le massif autour de 1030-1080 cm^{-1} . La présence de ferrihydrite peut être envisagée, compte tenu de la forme du spectre entre 400 et 1000 cm^{-1} . En revanche, l'akaganéite n'est pas détectée.

Les pics supplémentaires traduisent la présence de phases exogènes. Les deux pics très intenses à 1430 et 1120-1135 cm^{-1} sont relatifs aux vibrations C-O et S-O de groupements carbonate et sulfate provenant probablement de carbonate de calcium et de sulfate de calcium, c'est-à-dire de la chaux carbonatée et du plâtre présents dans l'environnement du chaînage. La bande large vers 1080 cm^{-1} peut soit correspondre à la vibration de liaisons Si-O de la silice, soit à la vibration de liaisons P-O de phosphates. L'ensemble de ces interprétations est regroupé dans le tableau 3.5.

Tableau 3.5 : Fréquences infrarouge des pics observés sur le spectre infrarouge mesuré sur l'échantillon Am III ouest, mode de vibration et composés attribués.

Fréquence infrarouge (cm^{-1})	Mode de vibration	Composé attribué
3405	Mode de vibration ν -OH	$\text{CaSO}_4, 2 \text{H}_2\text{O}$
3240	Mode de vibration ν -OH	α -FeOOH
1620	$\delta(\text{H}_2\text{O})$	$\text{H}_2\text{O} / \text{CaSO}_4, 2 \text{H}_2\text{O}$
1430	C-O	CaCO_3
1120-1145	S-O	$\text{CaSO}_4, 2 \text{H}_2\text{O}$
1030-1080	Si-O	SiO_2
890	Mode de déformation Fe-OH Mode de déformation ?	$\text{CaSO}_4, 2 \text{H}_2\text{O} / \alpha$ -FeOOH
875		CaCO_3
795		α -FeOOH
670	Mode de vibration $\nu_4(\text{SO}_4)$	$\text{CaSO}_4, 2 \text{H}_2\text{O}$
600	Mode de vibration $\nu_4(\text{SO}_4)$	$\text{CaSO}_4, 2 \text{H}_2\text{O}$

4.2.2.2. Modélisation du spectre infrarouge d'un échantillon ancien par un mélange de phases de référence

Par des mélanges de poudres de référence synthétiques, il est possible de reconstituer le spectre obtenu sur un échantillon ancien, afin de réaliser une mesure quantitative, comme le présente la figure 3.47 pour l'échantillon Am III W. Ces mélanges se basent sur l'observation du signal infrarouge de l'échantillon ancien, qui indique quelles phases sont présentes, et sur les résultats élémentaires MEB-EDS, qui indiquent la teneur en fer total de l'échantillon, et la teneur des différents polluants. Différents mélanges sont ainsi effectués, dont les proportions sont présentées dans le tableau 3.6. Les phases d'éléments exogènes prises en compte sont le sulfate de calcium, le carbonate de calcium et le gel de silice.

Le mélange 5 présente un spectre infrarouge très comparable à celui de l'échantillon Am III W. Pour ce mélange, les pourcentages élémentaires des différents constituants sont présentés dans le tableau 3.7. Ils sont proches des valeurs déterminées sur l'échantillon Am III par MEB-EDS. La teneur en polluants s'élève donc à environ 22 % sur cet échantillon, avec une part majeure de sulfate de calcium.

Ce résultat permet de montrer combien la prise en compte des polluants est importante pour une bonne modélisation des spectres infrarouge acquis sur des échantillons anciens. Par ailleurs, des expériences menées en électrochimie ont montré que ces polluants devaient également être considérés lors de la simulation du comportement électrochimique des couches corrodées par des mélanges synthétiques (annexe 5).

Tableau 3.6 : Composition des différents mélanges réalisés pour modéliser le spectre infrarouge obtenu sur l'échantillon Am III W.

Composé	Mélange 1 (%)	Mélange 2 (%)	Mélange 3 (%)	Mélange 4 (%)	Mélange 5 (%)
Goethite	70	63	55	58	55
CaSO₄,2H₂O	25	19	17	17	17
CaCO₃	5	4	5.8	5	6
Ferrihydrite	0	0	0	10	5
Lépidocrocite	0	0	10	10	8
Gel de silice	0	14	12.2	0	9
Total	100	100	100	100	100

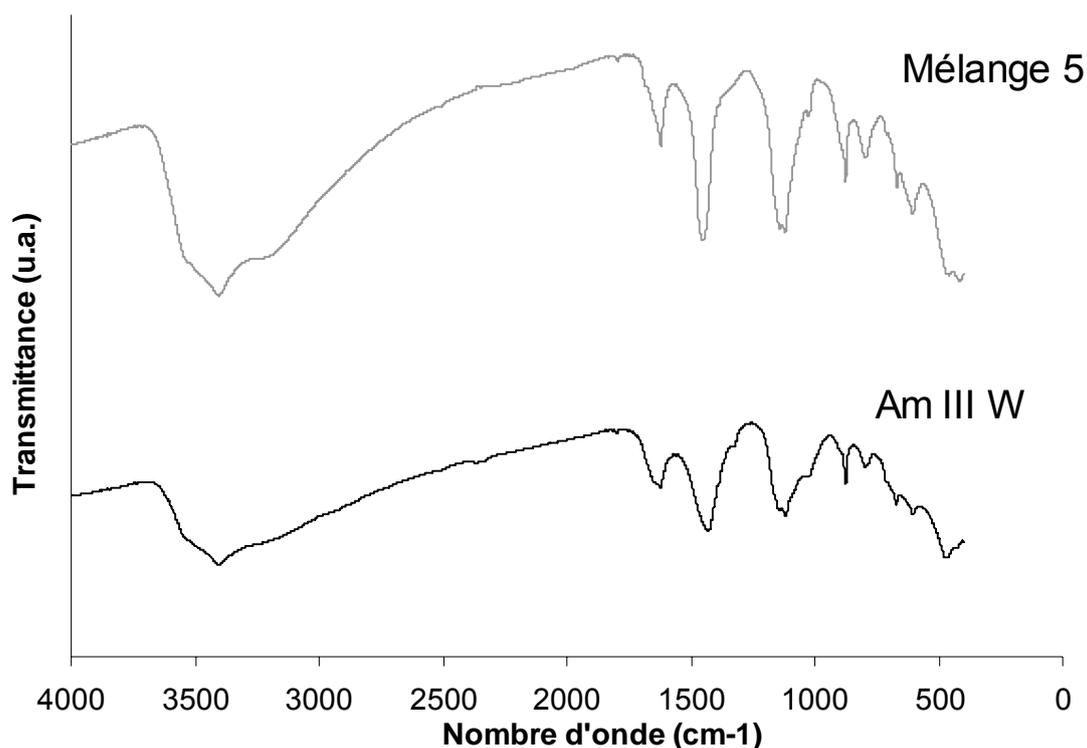


Figure 3.47 : Spectre infrarouge obtenu en transmission sur un échantillon ancien sous forme de poudre (Am III W), et sur le mélange synthétique 5 permettant de quantifier la teneur en polluants.

Tableau 3.7 : Teneurs élémentaires pour le mélange 5 calculées à partir du mélange de poudres de références, comparées aux teneurs élémentaires mesurées en MEB-EDS sur l'échantillon Am III W.

Eléments	Teneurs élémentaires dans le mélange 5 (% _{mass})	Teneurs élémentaires dans l'échantillon Am III ouest (% _{mass})
Fe	38	40
O	46	44
Ca	7	9
S	4	2
Si	4	3
P	Ø	1
Total	100	100

5. Synthèse

Les analyses morphologiques, élémentaires et structurales développées dans ce chapitre ont permis de caractériser le système de corrosion développé sur le site de la cathédrale d'Amiens, incluant le substrat métallique, les couches de produits de corrosion et le milieu extérieur.

Les températures et les humidités relatives du milieu environnant sont relativement homogènes pour l'ensemble des échantillons. La présence dans l'atmosphère de polluants, tels

que le chlore et le soufre, est probable, tout comme celle de calcium et de silicium issus des murets du *Triforium*. Tous ces éléments se retrouvent dans la surcouche présente sur environ la moitié des échantillons.

Les analyses métallographiques permettent de différencier deux types de substrat tous deux contenant de nombreuses inclusions non métalliques principalement constituées d'eutectique fayalite-wüstite. Le groupe principal (25 échantillons) est composé d'acier hypoeutectoïde à très faible teneur en carbone et contenant du phosphore, et le second groupe constitué de six échantillons correspond à un acier hypoeutectoïde avec une carburation variable et une absence de phosphore.

La zone corrodée, d'épaisseur variable ($\langle m \rangle = 150 \pm 50 \mu\text{m}$) se divise en deux parties, une couche dense composée principalement de produits de corrosion du fer, et une surcouche incluant les polluants exogènes. La couche dense est traversée de nombreuses fissures pouvant mesurer de quelques micromètres à plusieurs dizaines de micromètres, qui concentrent les éléments exogènes.

Les couches denses développées sont composées d'une matrice de goethite, constituée de cristallites nanométriques, traversée de marbrures claires. Le couplage de la microspectroscopie d'absorption des rayons X (EXAFS) et de la microspectrométrie Raman permet d'affirmer que ces marbrures sont majoritairement composées d'une phase peu cristallisée de type ferrihydrite/feroxyhyte et, plus occasionnellement, de maghémite. Les marbrures de type ferrihydrite/feroxyhyte semblent concentrer dans leur structure désordonnée les éléments mineurs ayant migrés dans la couche dense (phosphore, potassium, calcium et soufre). Deux autres phases sont présentes localement dans la couche de produits de corrosion, la lépidocrocite, principalement en zone externe, et l'akaganéite, exclusivement en zone externe et près des fissures.

La distribution des fissures dans le système de corrosion ainsi que la morphologie des marbrures de type ferrihydrite/feroxyhyte, qui peuvent être connectées au métal ou présentes de façon dispersée dans la couche de produits de corrosion, entraînent plusieurs schématisations possibles du système de corrosion (figure 3.42).

Afin de mieux appréhender l'influence des différentes phases sur les mécanismes de corrosion, le programme CorAtmos basé sur la microspectrométrie Raman et permettant une semi-quantification dans les couches de corrosion a été développé. Le jeu de phase de référence retenu semble bien adapté, dans la mesure où il décrit correctement les mélanges de phases présents dans les échantillons. Les phases ont ensuite été quantifiées et leurs répartitions imagées ce qui permet d'évaluer les proportions de chacune d'entre elles dans l'échantillon. Compte-tenu de la dispersion des mesures, on peut considérer globalement que les variations de teneurs des différentes phases sont relativement faibles autour du chaînage, ce qui semble indiquer globalement un même comportement face à l'environnement de corrosion atmosphérique sous abri. Les teneurs moyennes sur l'ensemble des échantillons analysés sont 39 % de goethite, 43 % d'oxy-(hydroxy)de de fer III hydraté, 7 % de lépidocrocite et 11 % d'akaganéite.

Chapitre 4 :

Propriétés du système et compréhension des mécanismes

Chapitre 4 :

Propriétés du système et compréhension des mécanismes

La caractérisation du système de corrosion a permis de mettre en évidence la présence de plusieurs phases, pouvant jouer un rôle dans les processus de corrosion qui interviennent en atmosphère sous abri, dans le cas d'un substrat métallique couvert d'une couche corrodée épaisse. Ce chapitre a pour objectif de déterminer ce rôle.

Comme cela a été souligné dans la revue bibliographique (chapitre 1), les mécanismes de corrosion d'un substrat métallique couvert d'une couche corrodée sont gouvernés par le cycle humidification-séchage. Au cours du cyclage en humidité, les phases réactives sont susceptibles de se réduire, puis de servir de zone cathodique à la réduction de l'oxygène et enfin de se réoxyder. Afin de comprendre les mécanismes qui interviennent dans le cas où la couche corrodée est formée sur plusieurs centaines d'années, plusieurs expérimentations ont été mises en œuvre. La première partie de ce chapitre sera ainsi dédiée aux essais de remise en corrosion en milieu marqué afin de localiser les sites de réduction de l'oxygène. La seconde partie de ce chapitre sera consacrée à l'étude des propriétés électrochimiques du système de corrosion et des poudres de référence.

1. Localisation des sites de réduction de l'oxygène dans le système de corrosion

Afin de déterminer la localisation des sites cathodiques de réduction de l'oxygène dans la couche d'oxyde, ou à l'interface métal/oxyde, un montage spécifique en atmosphère marquée à l'oxygène ^{18}O a été mis en œuvre. Ses particularités, et notamment la reproduction du cycle humidification-séchage assurant une corrosion en milieu non saturé en eau, ont été présentées dans la partie 3.1.1 du chapitre 2.

Plusieurs échantillons ont été introduits dans le montage, des témoins, provenant d'une clavette de la cathédrale d'Amiens (Am XXVIII cla), préalablement polis afin de retirer la couche d'oxydes initiale, et des prélèvements du chaînage dont la face exposée conserve la couche d'oxydes décrite dans le chapitre 3. Les durées d'exposition dans l'enceinte sont de un, deux, trois et six mois. A chaque stade, les témoins ont été analysés sans préparation préalable et les échantillons possédant une couche corrodée ont été, eux, préparés en coupes transverse. Les différentes sections ont été observées et analysées, suivant les cas, à l'aide d'une microsonde nucléaire (analyse en volume sur quelques micromètres de profondeur) ou d'une microsonde ionique (micro-SIMS - analyse d'extrême surface sur quelques nanomètres de profondeur) afin de localiser l'isotope ^{18}O . Lors des analyses sur coupe transverse, plusieurs cas sont observés en fonction de la morphologie des échantillons. Ils seront présentés successivement, après les résultats obtenus sur le témoin.

1.1. Témoins de fer poli corrodés en atmosphère marquée

1.1.1. Observation en microscopie optique

La présence de piqûres de corrosion a été observée en microscopie optique sur les témoins (figure 4.1). Il est donc possible de provoquer un processus de corrosion atmosphérique à l'aide de ce montage, dans les conditions de cyclage imposées et pour un état de surface défini.

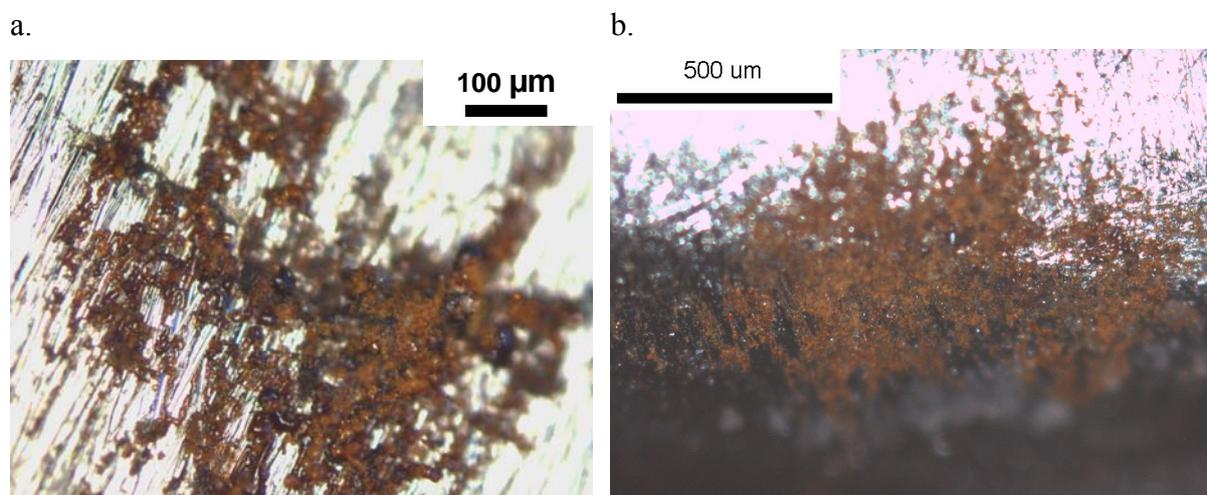


Figure 4.1 : Micrographies optique sur des échantillons témoins de fer poli au grain 800 et exposés respectivement un (a.) et trois (b.) mois en atmosphère marquée (échantillons Am cla 4-1 et Am cla 4-6).

1.1.2. Analyse par réaction nucléaire

La méthodologie d'analyse par réaction nucléaire (NRA : $^{18}\text{O}(p,\alpha)^{15}\text{N}$) consiste à définir une zone d'intérêt, et à y enregistrer une cartographie spectrale. Ainsi, sur la zone d'intérêt définie, on peut visualiser le spectre enregistré pour chaque pixel de la cartographie, le spectre global de l'ensemble des pixels, ou le spectre d'une zone de forme quelconque englobant un

certain nombre de pixels³⁰. La figure 4.2 présente le spectre global obtenu sur une zone corrodée de l'un des échantillons témoin. Sur ce spectre, aux basses énergies correspond le signal de la rétrodiffusion Rutherford (RBS) avec les marches caractéristiques des éléments fer et oxygène et aux hautes énergies ($E > 2000$ keV) est associé le signal de la réaction nucléaire (NRA). On peut sélectionner une fenêtre en énergie sur les spectres de la matrice et ainsi extraire une cartographie correspondant au phénomène physique relatif à ce domaine énergétique. Ainsi, deux cartographies ont été extraites, l'une sur la région d'intérêt (ROI) définie entre 450 et 700 keV, qui correspond au signal RBS de l'oxygène 16, et l'autre dans le domaine énergétique 2000 – 3500 keV qui correspond au signal NRA (figure 4.3).

La cartographie extraite de la zone RBS permet de visualiser les contrastes liés au fer et à l'oxygène 16. Sur cette cartographie, les zones noires sont corrodées, et les zones blanches correspondent au métal. En effet, lorsque le fer n'est pas corrodé, le spectre RBS ne présente pas de marche liée à l'oxygène et on observe un signal plat possédant le nombre maximal de coups de l'ordre de 20 000. A l'inverse, lorsque le fer est corrodé, le signal de l'oxygène est présent et on observe une marche à 655 keV entre 20 000 et 15 000 coups. La surface sous la courbe est donc plus importante lorsque le fer n'est pas corrodé et les pixels associés apparaissent donc en blanc sur la cartographie. On obtient ainsi une bonne localisation de la piqûre.

La cartographie extraite de la zone NRA dans la région d'intérêt définie entre 2000 et 3500 keV permet de visualiser la répartition de l'oxygène 18. Sur cette cartographie, seuls sont représentés les coups associés à l'oxygène 18, élément qui n'est présent en quantités notables que dans les zones corrodées. Ces dernières apparaissent donc en blanc, et les zones de métal non altéré apparaissent en noir. Comme attendu, on constate une bonne correspondance entre les signaux de l'oxygène 16 et de l'oxygène 18, l'oxygène 18 se répartissant de manière égale sur l'ensemble de la piqûre.

Le spectre somme des spectres obtenus pour chaque pixel d'une zone est traité à l'aide du programme SimNRA³¹. Ce programme permet, en intégrant les données expérimentales (énergie et angles incidents, stœchiométrie de la zone analysée...), de réaliser une simulation numérique du spectre cumulé expérimental, représentée en noir sur la figure 4.2. L'ajustement de la simulation sur la zone NRA du spectre somme expérimental permet de déduire la teneur totale en oxygène ^{18}O de la zone sélectionnée. On obtient ainsi pour la zone corrodée de l'échantillon témoin une teneur isotopique en ^{18}O de $0,0056 \pm 0,0003$ %.

³⁰ Programme RisMin 4.01 (Reconstitution d'Images et de Spectres Microsonde Nucléaire) développé par L. Daudin.

³¹ Programme SimNRA 6.02, développé par le Dr. Matej Mayer, Max-Planck-Institut für Plasmaphysik, Allemagne.

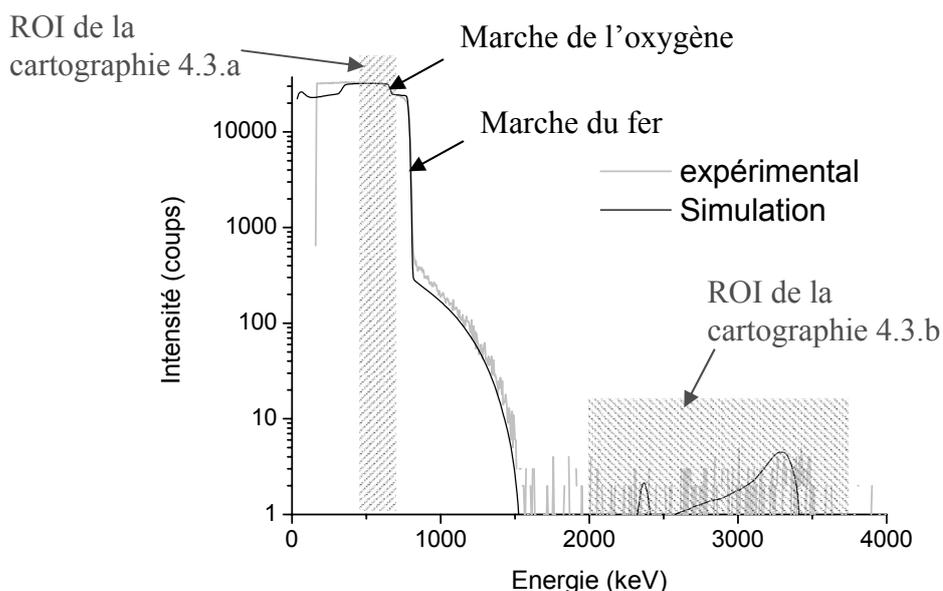


Figure 4.2 : Spectre NRA global enregistré sur la zone corrodée, et simulation du signal (échantillon témoin de fer poli corrodé en atmosphère marquée pendant 3 mois).

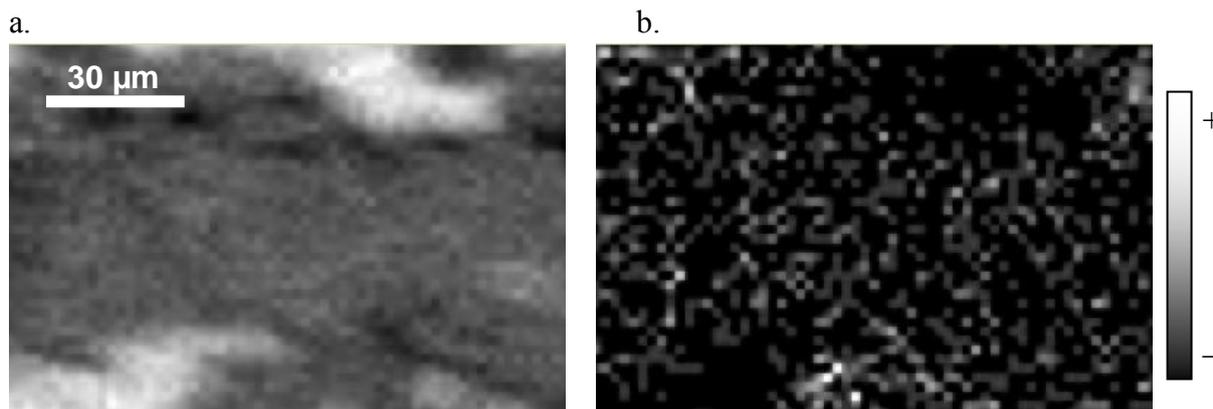


Figure 4.3 : Cartographies extraites du spectre NRA acquis sur l'échantillon témoin de fer poli. **a.** zone RBS du spectre et **b.** zone NRA du spectre. Chaque pixel correspond à un spectre.

1.1.3. Microsonde ionique

La figure 4.4 présente les cartographies SIMS de l'oxygène 16 et de l'oxygène 18 obtenues sur une zone de l'échantillon témoin Am cla 4-2 exposé deux mois en milieu marqué et présentant des piqûres de corrosion.

La quantité d'oxygène adsorbé à la surface du métal non corrodé reste très faible, il est donc peu émissif et apparaît en bleu sur les cartographies. Les zones blanches signalent des points non émissifs, phénomène à relier au relief de la couche analysée qui présente des zones ombrées pour le faisceau d'ions. Les points de couleurs verte, jaune et rouge indiquent les zones où l'on détecte l'oxygène, donc les zones où la corrosion s'est développée.

Les deux cartographies présentent visuellement des variations de contraste. Afin d'observer un enrichissement éventuel en oxygène 18, on calcule le rapport pixel par pixel des signaux

de l'oxygène 16 sur l'oxygène 18. Ce rapport est présenté sur la figure 4.5. Sur cette cartographie, les couleurs froides indiquent un rapport $^{16}\text{O}/^{18}\text{O}$ plus faible que le rapport $^{16}\text{O}/^{18}\text{O}$ naturel, qui traduit un enrichissement en oxygène ^{18}O . Si l'on écarte les zones non émissives, l'enrichissement est net sur toutes les zones corrodées, et maximal sur les zones oxydées présentant les plus petites tailles. Quelques unes de ces zones sont entourées en pointillés noirs sur la cartographie, pour exemple.

Afin de quantifier l'enrichissement observé sur une certaine épaisseur, des profils en profondeur ont été réalisés en focalisant le faisceau d'ions sur une zone de diamètre $8\ \mu\text{m}$. Les teneurs en ^{16}O et en ^{18}O sont mesurées lors de l'abrasion de l'échantillon par le faisceau d'ions. La teneur isotopique en ^{18}O mesurée par ce biais varie entre 0,0031 et 0,0060 %.

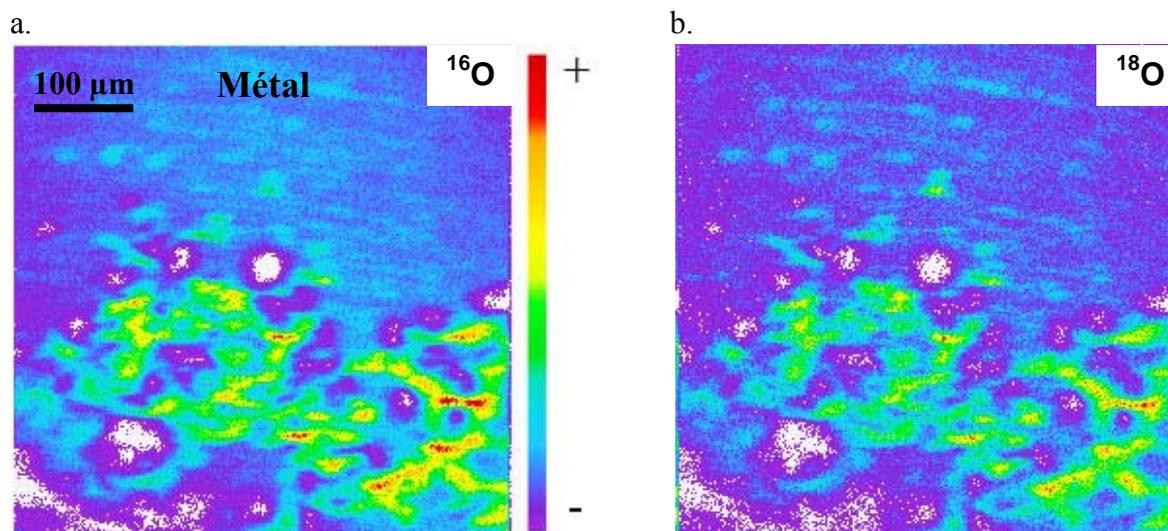


Figure 4.4 : Cartographies SIMS sur **a.** l'oxygène 16 et **b.** l'oxygène 18 (échantillon Am cla 4-2, témoin poli et exposé deux mois à une atmosphère marquée).

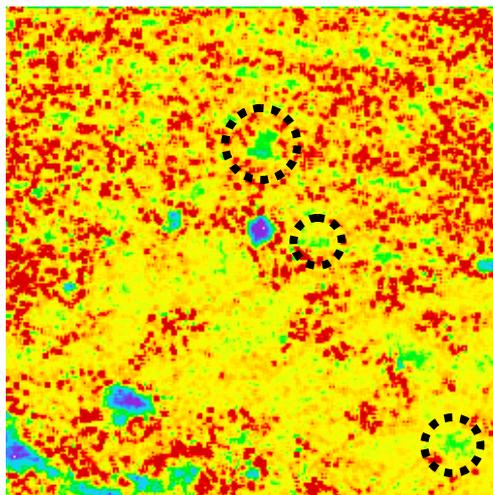


Figure 4.5 : Cartographie lissée du rapport oxygène 16 sur oxygène 18 (échantillon Am cla 4-2, témoin poli et exposé deux mois dans une atmosphère marquée). Les pointillés noirs indiquent les zones d'enrichissement maximal en ^{18}O .

1.1.4. Discussion des résultats quantitatifs

Les teneurs isotopiques en ^{18}O mesurées par analyse par réaction nucléaire et par micro-SIMS sont cohérentes entre elles, mais très faibles par rapport à la valeur attendue d'après l'équation classique de la corrosion atmosphérique [9, 10] :



En effet, d'après cette équation bilan, la formation de deux molécules de FeOOH nécessite une molécule d'eau et $\frac{3}{2}$ molécules de dioxygène, soit 3 atomes d'oxygène gazeux consommés. Pour un atome d'oxygène 16 provenant de l'électrolyte H_2O , on devrait donc observer la présence de 3 atomes d'oxygène 18 provenant de l'atmosphère $\text{N}_2/^{18}\text{O}_2$, soit une teneur isotopique en ^{18}O de 75 %. Le rapport mesuré est plus faible de 4 à 5 ordres de grandeur.

Plusieurs hypothèses peuvent être avancées pour expliquer cette constatation :

○ Fuites dans le montage

Une possibilité est la présence dans le montage d'oxygène 16 gazeux. Cependant, le montage est maintenu en permanence en surpression du mélange $\text{N}_2/^{18}\text{O}_2$, cette hypothèse est donc peu probable.

○ Echanges isotopiques

Il est possible d'avoir des échanges isotopiques entre l'oxygène gazeux de l'atmosphère et l'oxygène présent dans les molécules d'eau. Cependant, à température ambiante cet échange est très faible³² [156]. De même, il est possible que des échanges isotopiques aient eu lieu après la sortie de l'échantillon témoin du montage, entre l'oxygène 18 présent dans les produits de corrosion formés, et l'oxygène 16 de l'air. Cependant, cet échange justifie difficilement une différence de 4 ordres de grandeur.

○ Equation simplifiée incorrecte

On pourrait supposer que le facteur $\frac{3}{4}$ déduit de l'équation bilan classique de la corrosion est surévalué par rapport aux mécanismes qui régissent réellement la corrosion atmosphérique sous abri, et qu'en réalité le solvant a un rôle prépondérant par rapport à l'oxygène 18 dissous dont la concentration reste très faible en l'absence d'agitation (8,21 ppm à 20°C). Dans ce cas, on pourrait envisager un mécanisme mettant principalement en jeu les molécules d'eau du solvant, même si cette hypothèse reste très peu probable :



32 Consultation de V. Dauvois, Laboratoire de Spéciation des Radionucléides et des Molécules, Direction de l'Energie Nucléaire, CEA Saclay.

L'analyse des zones corrodées ayant été réalisée au centre des piqûres, ce mécanisme pourrait intervenir localement dans les sites moins accessibles à l'oxygène, selon le principe de la goutte d'Evans. Mais cette hypothèse laisse supposer que l'hydratation en surface du matériau se fait sous forme de gouttelettes plutôt que d'un film homogène, ou que le film d'électrolyte est suffisamment épais pour que l'oxygène dissous diffuse lentement au travers. Cependant, il est peu probable que la compétition entre la réduction de l'eau et celle de l'oxygène dissous puisse entraîner un pourcentage isotopique en ^{18}O aussi faible.

○ Mécanismes des premiers stades différents

On pourrait également supposer que les mécanismes dans les premiers stades de la corrosion atmosphérique sont totalement différents de ceux proposés ici.

○ Effet de dilution

Par ailleurs, il ne faut pas négliger le fait que les ions Fe^{2+} ou Fe^{3+} formés lors de l'oxydation du fer peuvent précipiter avec des ions hydroxydes $^{16}\text{OH}^-$ de l'électrolyte, présents en quantités significativement plus importantes, et non pas avec les ions $^{18}\text{OH}^-$ formés par la réduction de l'oxygène, suivant le schéma de la figure 4.6.

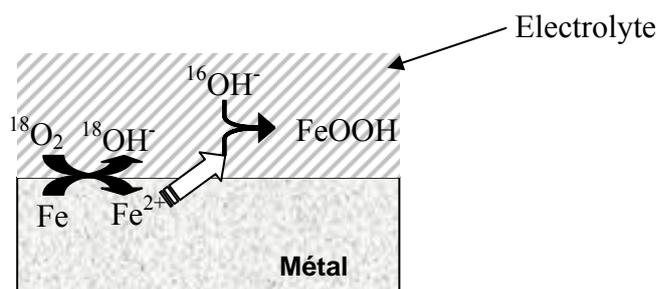


Figure 4.6 : Schématisation de la précipitation des ions ferreux formés avec les ions hydroxydes de l'électrolyte.

1.2. Echantillons corrodés

Des échantillons recouverts de leurs produits de corrosion ont été exposés un, trois et six mois dans le montage, puis analysés en coupes transverses. Dans une première approche, afin d'observer les variations globales d'enrichissement en ^{18}O entre les différentes durées d'exposition, des spectres cumulés correspondant à la somme de tous les pixels analysés sur l'épaisseur totale de la couche de produits de corrosion ont été comparés. Pour cela, les spectres ont été normalisés sur la partie RBS, ce qui a permis de comparer le nombre de coups sur la partie NRA (figure 4.7.a). L'histogramme de la figure 4.7.b présente le nombre de coups total de la zone NRA pour les différentes durées d'exposition. On constate que celui-ci augmente fortement pour l'échantillon analysé après six mois d'exposition, alors que sur les durées inférieures l'évolution n'est pas marquante.

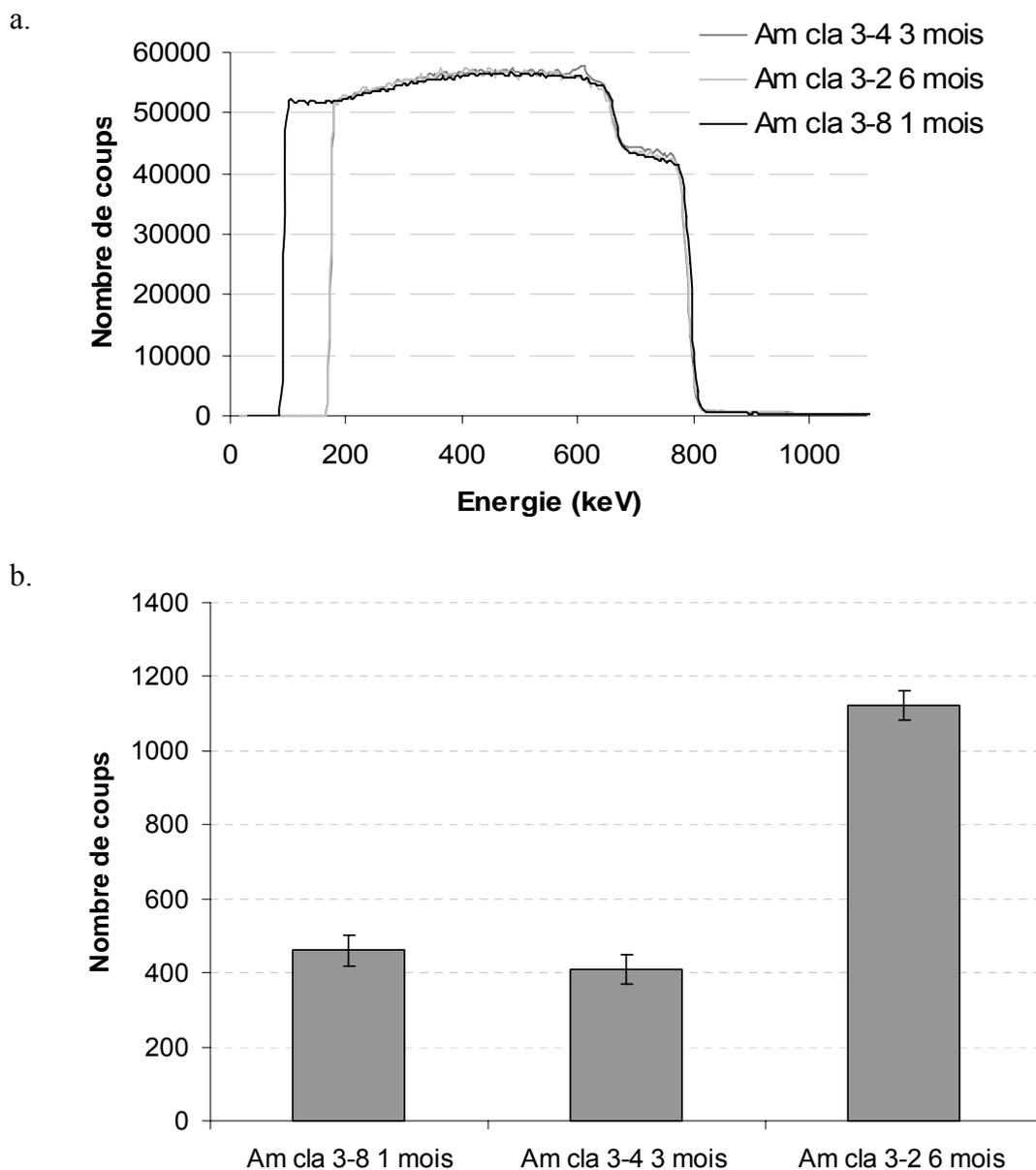


Figure 4.7 : a. Spectres NRA normalisés sur la zone RBS et b. Diagramme représentant le nombre de coups total de la partie NRA pour les différents temps d'exposition.

1.2.1. Présence de marbrures traversant la couche de produits de corrosion et connectées au métal

1.2.1.1. Analyses par réaction nucléaire

La figure 4.8.a présente la micrographie optique de la section de la couche corrodée après une exposition de la surface de trois mois dans l'enceinte réactionnelle en atmosphère marquée. Les pointillés noirs correspondent à la zone étudiée par réaction nucléaire. On observe dans cette zone la présence de deux marbrures plus claires connectées au métal et de contraste différent. L'analyse de ces deux marbrures par microspectrométrie Raman montre que la plus claire située en bas du cadre est composée de maghémite (figure 4.8.b) et la plus sombre, au-dessus, est constituée de ferrihydrite/feroxyhyte (figure 4.8.c). La matrice entourant ces marbrures est quant à elle de la goéthite.

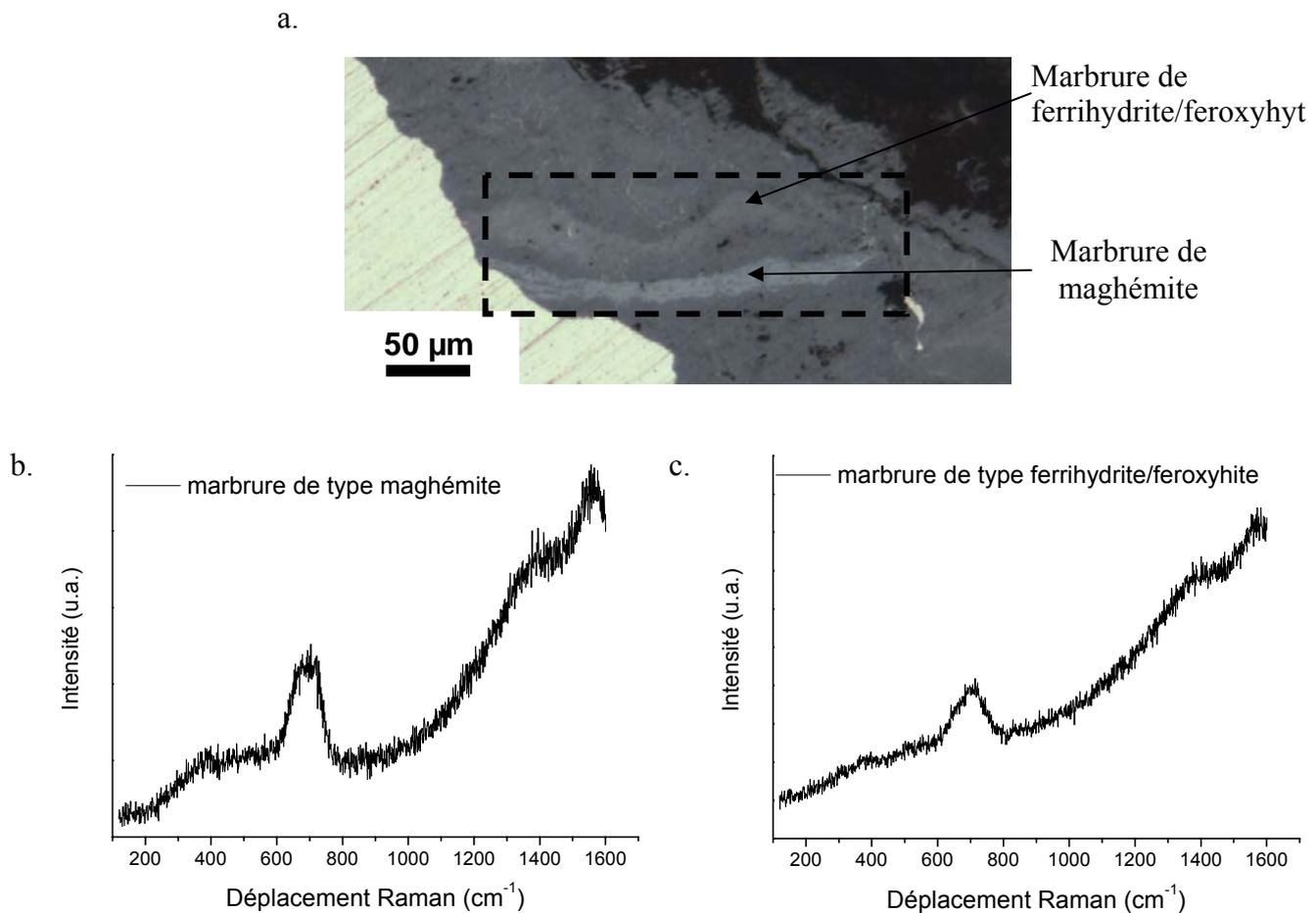


Figure 4.8 : a. Micrographie optique de la zone étudiée, b. spectre Raman sur la marbrure très claire, de type maghémite et c. sur la marbrure intermédiaire, de type ferrihydrite/feroxyhyte. Conditions d'acquisition : 300 secondes, 80 µW, Ø = 6 µm.

Le spectre NRA cumulé sur l'ensemble de la fenêtre d'analyse est donné sur la figure 4.9.a. Un traitement, identique au précédent, permet d'extraire les cartographies de l'oxygène ^{16}O sur la partie RBS du spectre (figure 4.9.b) et de l'oxygène ^{18}O relative au signal NRA (figure 4.9.c). Sur la cartographie de l'oxygène ^{16}O , on distingue les deux marbrures mises en évidence par microscopie optique alors que sur la cartographie de l'oxygène ^{18}O les contrastes sont plus faibles, malgré la moyenne effectuée sur quatre pixels. Les zones d'intérêt pour l'extraction de spectres cumulés ont été définies en suivant les marbrures sur la cartographie extraite de la zone RBS (figure 4.9.a). Pour chaque zone correspondant à une phase spécifique la teneur en oxygène ^{18}O a été déterminée par cumul des spectres de chaque pixel (figure 4.10.a et profil 4.10.b). De plus, une zone de plus forte concentration est visible dans le coin supérieur droit de la cartographie (figure 4.10c). Celle-ci, correspondant à la partie externe de la couche, a fait l'objet d'une quantification spécifique.

On observe un enrichissement quasi nul au niveau de la marbrure de maghémite (teneur isotopique = $0,0026 \pm 0,0003$ %), par rapport au pourcentage isotopique mesuré sur un blanc non exposé ($0,0023$ %), et une teneur isotopique légèrement plus élevée ($0,0038$ %) au niveau

de la marbrure de ferrihydrite/feroxyhyte. La matrice de goethite au dessus de cette marbrure, et vers l'extérieur de la couche, présente un enrichissement isotopique également marqué (+ 0,0014 % par rapport au pourcentage isotopique naturel), cependant, c'est véritablement sur la pointe de la marbrure de ferrihydrite/feroxyhyte, vers la zone externe, que l'on note le plus fort enrichissement isotopique avec une teneur en oxygène 18 de 0,0056 %

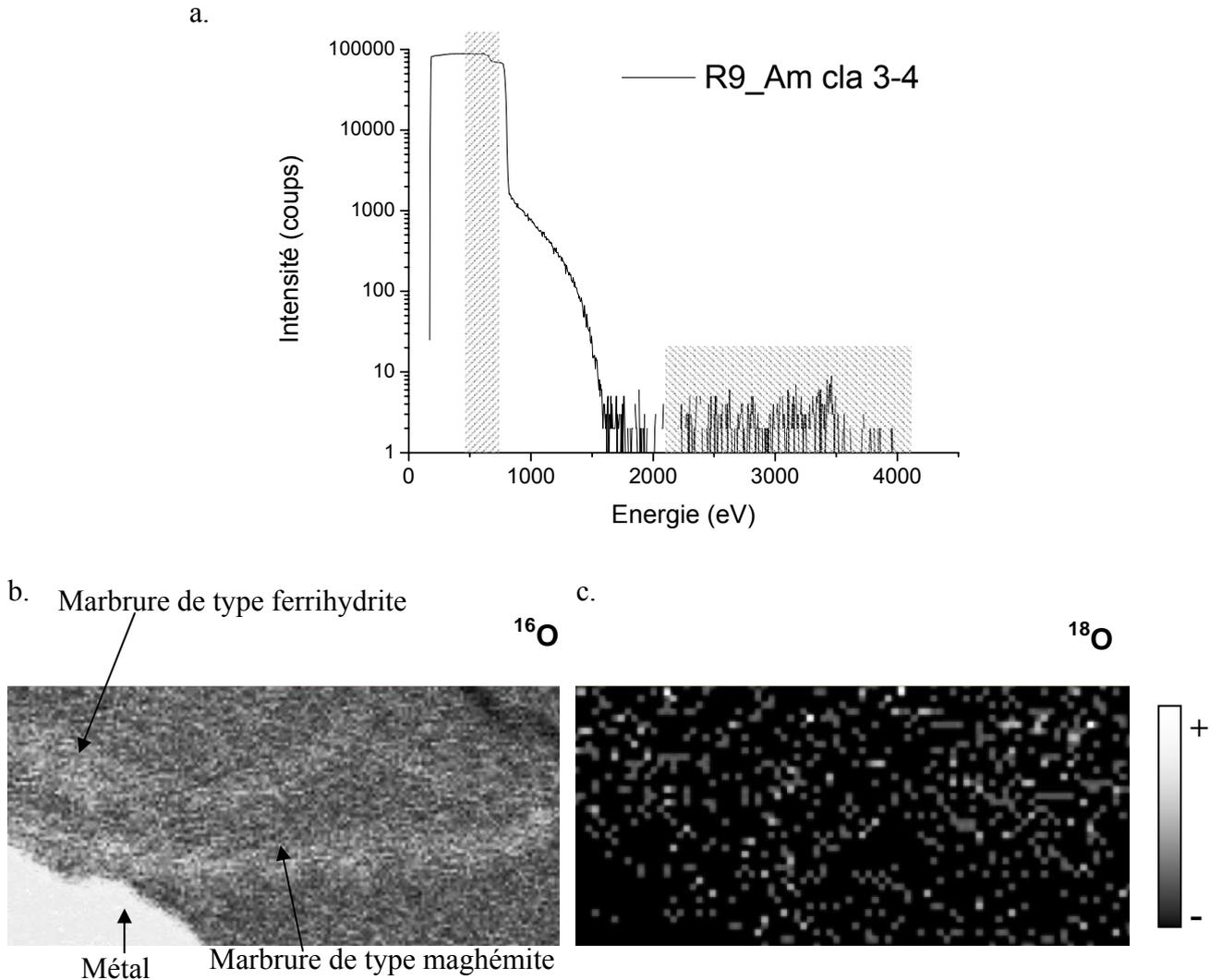


Figure 4.9 : a. Spectre NRA obtenu sur l'ensemble de la zone, avec les délimitations des régions d'intérêt pour le tracé des cartographies b. de l'oxygène 16 dans le domaine RBS et c. de l'oxygène 18 sur le domaine NRA (dimensions : 170*80 μm^2).

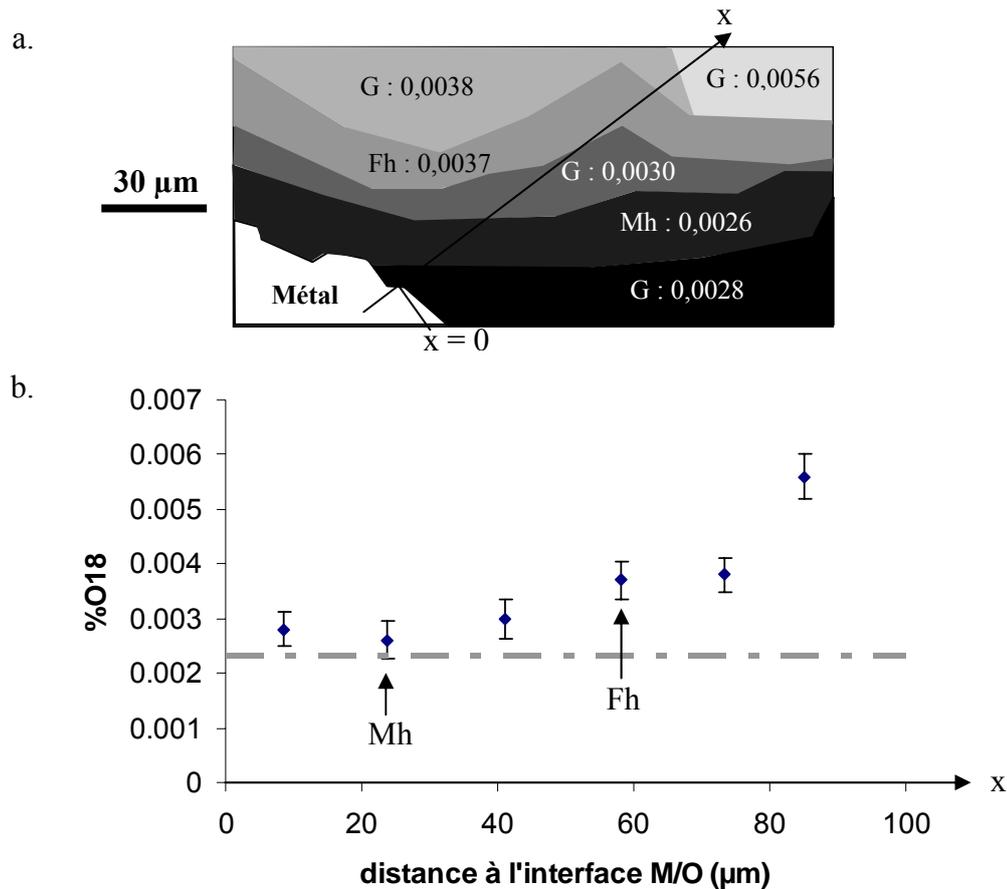


Figure 4.10 : **a.** Pourcentages isotopiques d' ^{18}O sur les différentes zones définies (G : goéthite, Mh : Maghémite et Fh : ferrihydrite/feroxyhyte) et **b.** Valeurs reportées avec les barres d'erreur en fonction de la distance à l'interface métal/oxyde selon l'axe x dans la zone étudiée. La ligne en pointillés gris représente la valeur mesurée sur un blanc non exposé.

Un résultat identique a été observé sur un échantillon exposé durant un mois à l'atmosphère marquée (figure 4.11). On constate sur le profil tracé depuis l'interface métal/oxyde vers l'extérieur une augmentation de la teneur en ^{18}O vers l'extérieur, à l'extrémité d'une marbrure claire de type ferrihydrite/feroxyhyte, là encore connectée au métal.

Les zones où l'on note une augmentation significative du pourcentage d'oxygène 18 marquent les lieux de précipitation de cette espèce. Une hypothèse pouvant expliquer cet enrichissement localisé serait la localisation de la réaction cathodique de réduction de l'oxygène ^{18}O dissous au niveau de l'extrémité de la marbrure de type ferrihydrite/feroxyhyte. Les réactions anodiques d'oxydation du fer au niveau de l'interface métal/oxyde et cathodiques de réduction de l'oxygène sur la marbrure de ferrihydrite/feroxyhyte seraient dans ce cas dissociées.

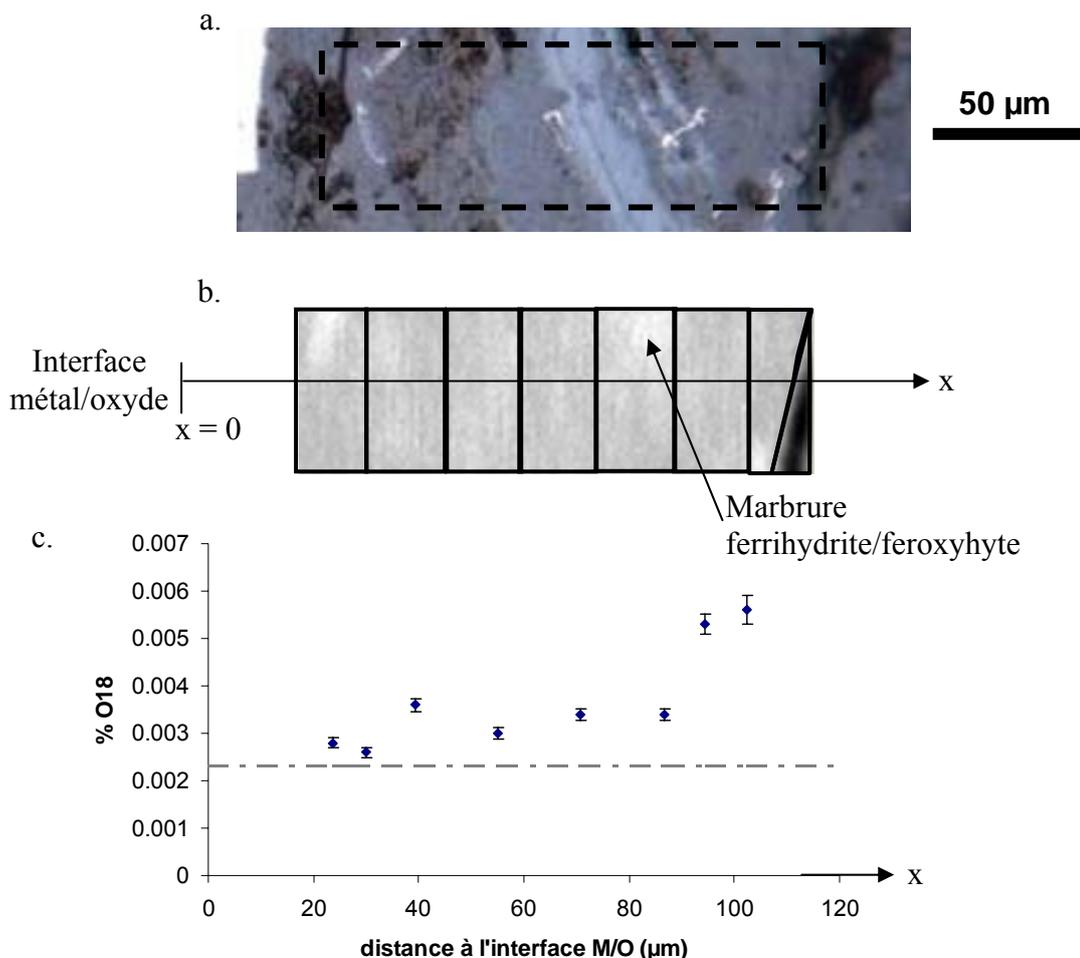


Figure 4.11 : a. Micrographie optique de la zone étudiée, marbrure de ferrihydrite/feroxyhyte connectée au métal (connexion hors du champ de la micrographie) b. Délimitation des régions d'intérêt sur une cartographie de l'oxygène 16 (dimensions : 34*110 µm²) et c. Profil de répartition de l'oxygène 18 sur l'échantillon Am cla 3-6 n°2 exposé 1 mois en atmosphère marquée. La ligne en pointillés gris représente la valeur mesurée sur un blanc non exposé.

1.2.1.2. Analyse par microsonde ionique

Une analyse par microsonde ionique a aussi été réalisée sur la coupe transverse de l'échantillon Am cla 3-4 cyclé pendant trois mois dans l'atmosphère marquée. Une cartographie isotopique sur une zone de 120x120 µm² a été réalisée au niveau des mêmes marbrures de maghémite et de ferrihydrite/feroxyhyte connectées au métal (micrographie optique sur la figure 4.12.c). On obtient les représentations de la figure 4.12.a et .b où les contrastes sont bien moins nets que ceux obtenus à l'aide de la microsonde nucléaire. Cette moins bonne résolution se traduit par des marques d'enrichissement en oxygène 18 beaucoup plus faibles et entraîne une absence de contraste net sur la cartographie présentant le rapport ¹⁶O/¹⁸O de la figure 4.12.d.

Selon le même principe que pour l'échantillon témoin, des profils en profondeur ont été réalisés sur des zones de diamètre 8 µm en différents endroits repérés par des points noirs sur la figure 4.12.a. Les profils ont ainsi été acquis au niveau de la goethite proche du métal, de la marbrure de maghémite, de la marbrure de ferrihydrite/feroxyhyte et de la goethite en zone

externe, afin de quantifier d'éventuelles variations d'enrichissement isotopique. Cependant, ils n'ont montré aucun enrichissement isotopique significatif en ^{18}O . La non-détection d'un enrichissement isotopique par une technique connue pour être plus sensible que la microsonde nucléaire traduit probablement un problème de préparation des échantillons, les étapes de coupe et de polissage n'étant vraisemblablement pas adaptées à ces analyses d'extrême surface.

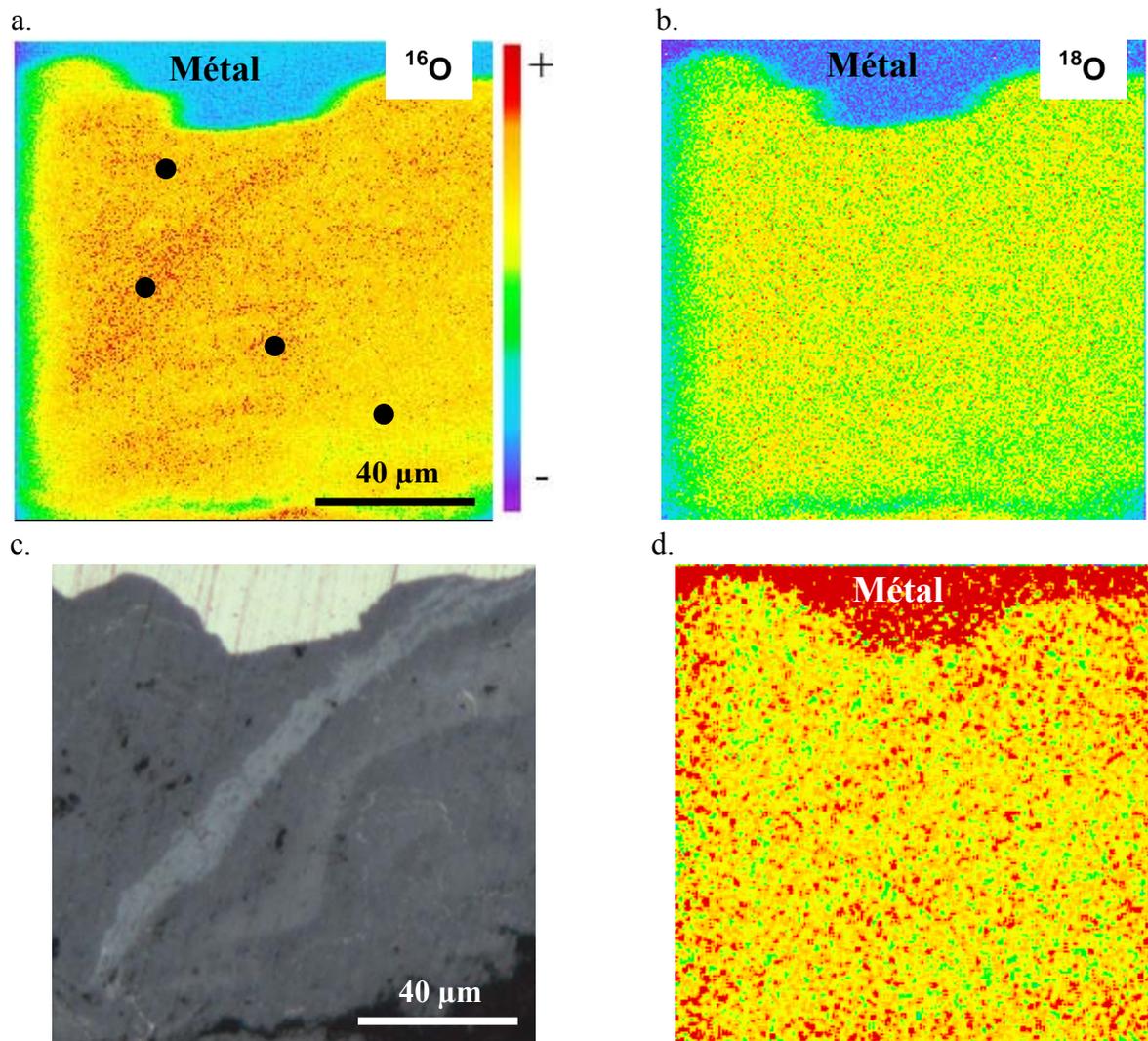


Figure 4.12 : a. Cartographies SIMS sur l'oxygène 16 ; b. Cartographie SIMS sur l'oxygène 18 ; c. Micrographie optique correspondante et d. Cartographie lissée du rapport oxygène 16 sur oxygène 18 (échantillon Am cla 3-4, exposé trois mois à une atmosphère marquée).

1.2.2. Présence d'une marbrure non connectée au métal

Un cas différent du précédent se présente lorsque les marbrures ne sont pas connectées au métal, mais isolées au sein de la couche de produits de corrosion, ou que ces dernières sont fines et intimement mélangées à la goethite si bien qu'il est impossible d'obtenir un spectre de phase pure en microspectrométrie Raman. On obtient alors des profils de répartition de l'oxygène 18 du type de ceux présentés sur les figures 4.13 pour 1 mois d'exposition et 4.14

pour 3 mois d'exposition. On constate un faible enrichissement uniforme dans l'ensemble de la zone corrodée étudiée, ne dépassant pas + 0,0010 % (0,0033 % – 0,0023%).

Cette localisation uniforme de l'oxygène 18 indique probablement une précipitation des espèces contenant l'isotope marqué dans l'ensemble de la couche de produits de corrosion. Cependant, cette hypothèse ne préjuge pas de la localisation du site de réduction de l'oxygène 18. En effet, il est possible que cette réduction ait lieu en zone interne ou en zone externe de la couche de produits de corrosion, et qu'ensuite les espèces réduites produites migrent dans le système de corrosion, pour précipiter à l'endroit où elles se sont trouvées en contact avec des espèces cationiques. Il est cependant également possible que la réaction de réduction de l'oxygène ait lieu dans l'ensemble de la couche et précipite localement avec les cations présents.

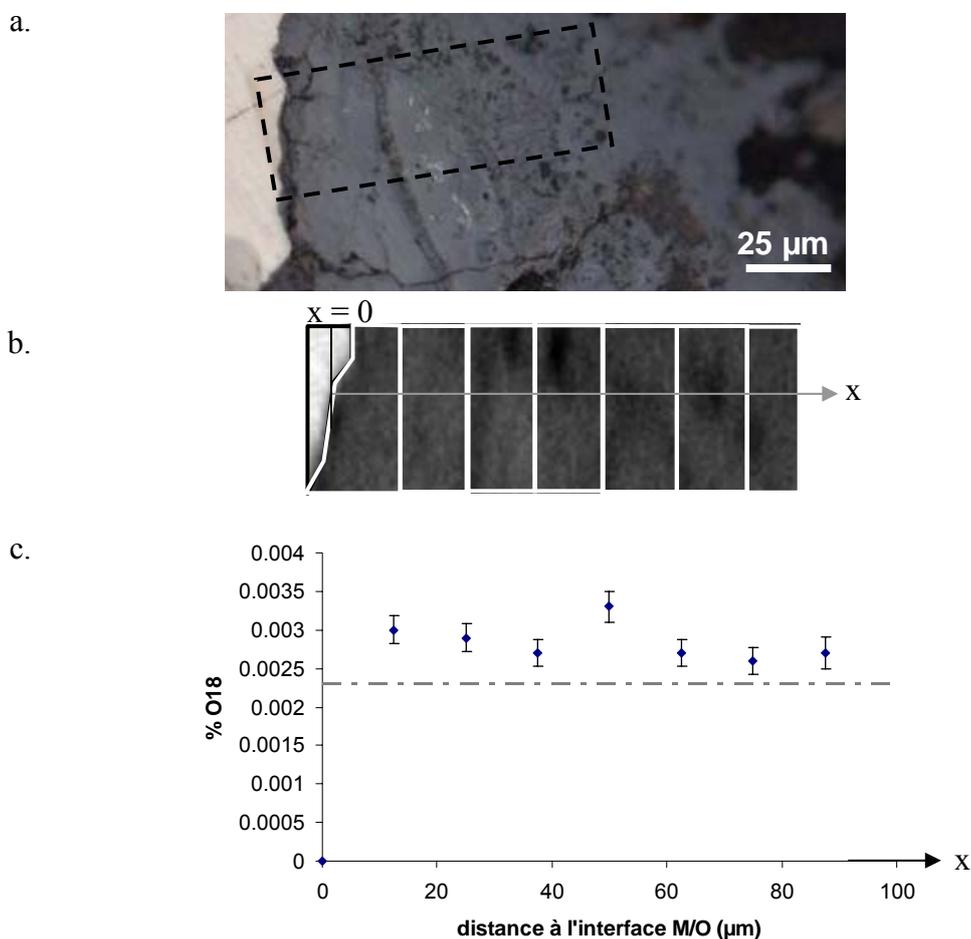


Figure 4.13 : **a.** Micrographie optique de la zone étudiée ; **b.** Délimitation des régions d'intérêt sur une cartographie de l'oxygène 16 (dimensions 35*100 μm²) et **c.** Profil de répartition de l'oxygène 18 sur l'échantillon Am cla 3-8 n°1 présentant une marbrure non connectée sur la zone analysée (exposition d'un mois à l'atmosphère marquée). La ligne en pointillés gris représente la valeur mesurée sur un blanc non exposé.

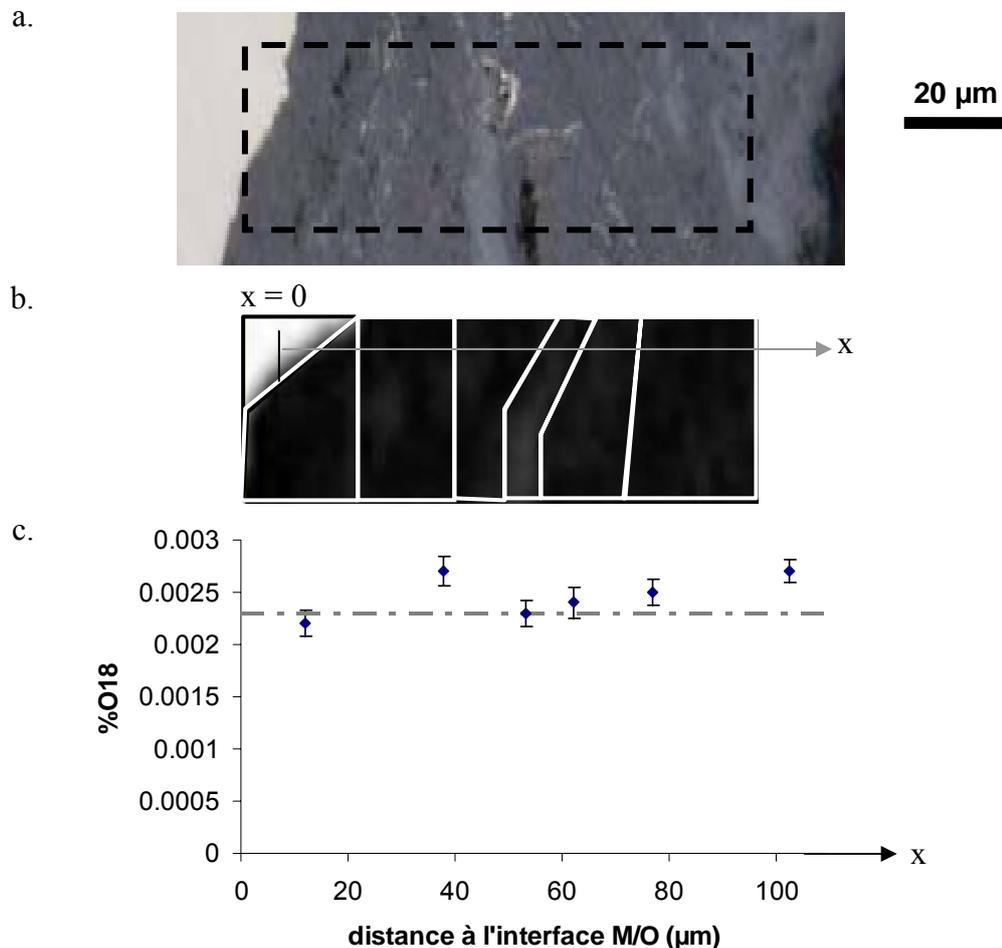


Figure 4.14 : **a.** Micrographie optique de la zone étudiée ; **b.** Délimitation des régions d'intérêt sur une cartographie de l'oxygène 16 (dimensions 14*115 μm²) et **c.** Profil de répartition de l'oxygène 18 sur l'échantillon Am cla 3-4 n°4 présentant une marbrure non connectée sur la zone analysée (exposition de trois mois à l'atmosphère marquée). La ligne en pointillés gris représente la valeur mesurée sur un blanc non exposé.

1.2.3. Absence de marbrure dans la zone étudiée

Enfin, lorsque aucune marbrure n'est visible en microscopie optique et que les phases ferrihydrite/feroxyhyte ou maghémite ne sont pas détectées en microspectrométrie Raman, on constate, aussi bien après un mois de cyclage (figure 4.15) qu'après six mois (figure 4.16), un enrichissement en oxygène 18 relativement constant dans l'ensemble de la couche de produits de corrosion. Cet enrichissement constant se traduit dans les deux cas par un profil horizontal de la concentration en ¹⁸O de l'interface métal/oxyde à la surface externe (figure 4.15.c et figure 4.16.c). Après un mois d'exposition à l'atmosphère marquée, cet enrichissement est du même ordre de grandeur que celui observé pour les marbrures isolées exposées un et trois mois. Il reste cependant relativement faible (+0,0008 à +0,0010 %) comparé à celui obtenu après six mois de cyclage (+0,0050 %).

On peut donc émettre les mêmes hypothèses que dans le cas des marbrures non connectées au métal. La première hypothèse est que la réaction cathodique de l'oxygène 18 dissous a lieu à l'une des interfaces métal/oxyde ou oxyde/atmosphère et que l'espèce anionique réduite diffuse, dans l'ensemble de la couche, avant de précipiter. La seconde hypothèse suppose que la réduction, suivie immédiatement de la précipitation de l'oxygène 18, se produit après la diffusion dans la couche d'oxyde de l'oxygène dissous. On ne peut donc, là encore, localiser avec précision la réaction de réduction de l'oxygène gazeux.

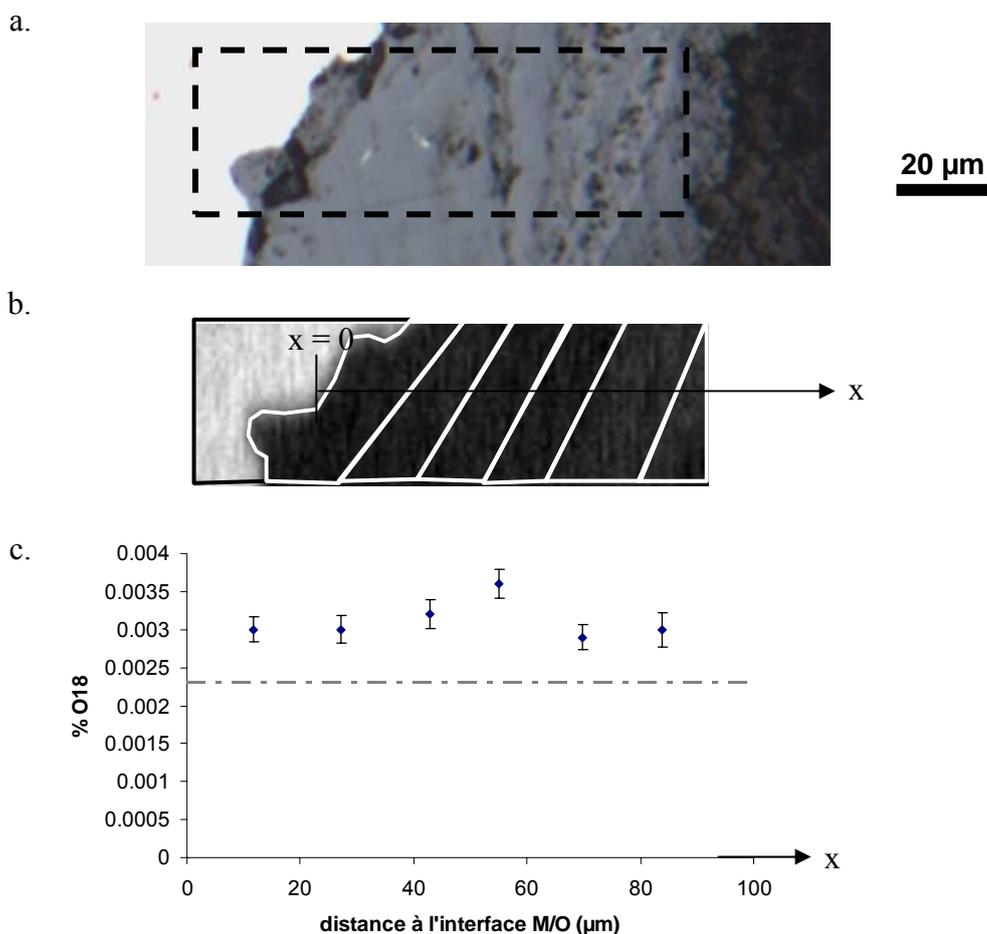


Figure 4.15 : **a.** Micrographie optique de la zone étudiée ; **b.** Délimitation des régions d'intérêt sur une cartographie de l'oxygène 16 (dimensions 35*110 µm²) et **c.** Profil de répartition de l'oxygène 18 sur l'échantillon Am cla 3-8 n°1 ne présentant pas de marbrure sur la zone analysée (exposition d'un mois à l'atmosphère marquée). La ligne en pointillés noirs représente la valeur mesurée sur un blanc non exposé.

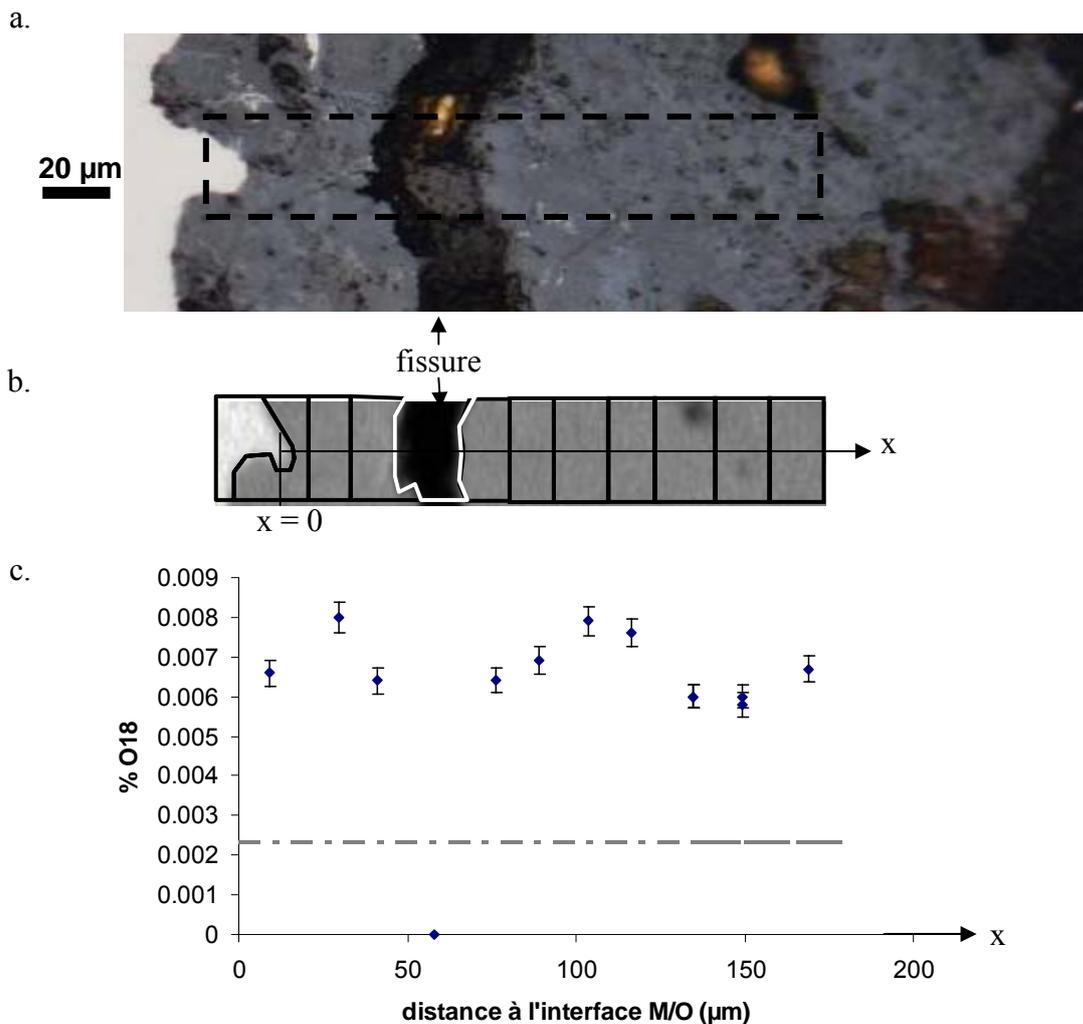


Figure 4.16 : a. Micrographie optique de la zone étudiée ; b. Délimitation des régions d'intérêt sur une cartographie de l'oxygène 16 (dimensions 30*140 µm²) et c. Profil de répartition de l'oxygène 18 sur l'échantillon Am cla 3-2 n°4 ne présentant pas de marbrure sur la zone analysée (exposition de six mois à l'atmosphère marquée). La ligne en pointillés gris représente la valeur mesurée sur un blanc non exposé.

1.3. Discussion sur la localisation des sites cathodiques

A l'aide de la technique de la microsonde nucléaire, c'est-à-dire pour une profondeur sondée de plusieurs micromètres, on observe un enrichissement, fonction du temps d'exposition, présentant des variations liées à la structure et à la localisation des phases présentes.

Dans le cas d'une marbrure connectée au métal qui traverse la couche d'oxyde, on constate un enrichissement en oxygène 18 dans la zone externe de la couche dense, entre la marbrure de ferrihydrite/feroxyhyte et l'extérieur. Cet enrichissement indique une précipitation des espèces contenant de l'oxygène 18 au voisinage des marbrures de type ferrihydrite/feroxyhyte, donc à priori une localisation de la réaction cathodique de réduction de l'oxygène dissous au niveau des marbrures de type ferrihydrite/feroxyhyte. Il semble que les réactions cathodique de réduction de l'oxygène et anodique d'oxydation du métal soient dissociées dans ce cas. Cette observation pose la question de l'influence de la phase de type

ferrihydrate/feroxyhyte dans les mécanismes de corrosion, et en particulier ses propriétés de réduction et de conduction.

Dans le cas où une marbrure est présente dans la couche d'oxyde, mais non connectée au métal, ou intimement dispersée dans la matrice de goëthite, on observe un enrichissement homogène en ^{18}O dans l'ensemble de la couche. Une constatation identique peut être faite lorsque aucune marbrure n'est présente dans la zone étudiée. On peut en déduire que l'on a alors une précipitation des espèces contenant de l'oxygène 18 dans l'ensemble de la couche. Cette précipitation peut être immédiate après la réduction de l'oxygène dissous si c'est ce dernier qui diffuse dans la couche d'oxyde, ou avoir eu lieu après une migration dans le système des espèces réduites. Il n'est d'ailleurs pas exclu que les deux phénomènes aient lieu simultanément. On ne peut alors pas conclure sur la localisation des sites de réduction de l'oxygène dans la couche d'oxyde. Cependant, des expériences similaires menées en milieu aqueux [102, 32, 104] ont montré que lorsque la réaction cathodique de réduction de l'oxygène a lieu à l'interface métal/oxyde, le profil de diffusion de ^{18}O montre un net enrichissement à ce niveau suivi d'une traînée dans la couche corrodée (figure 1.14, chapitre 1). On peut donc supposer que l'oxygène gazeux, une fois réduit, précipite assez rapidement et à proximité de son lieu de réduction.

Une objection à ce résultat pourrait éventuellement être que dans le cas des essais de remise en corrosion en milieu insaturé, l'oxygène n'a pas le temps de diffuser dans l'ensemble de la couche corrodée au cours du cyclage, et que les teneurs d'enrichissement sont trop faibles pour conclure sur la localisation effective de l'oxygène 18. Cependant, si on compare les taux d'enrichissement mesurés ici à ceux évalués dans le cas de la corrosion dans des liants hydrauliques saturés en eau (tableau 4.1), on constate que les valeurs sont tout à fait comparables. Ces ordres de grandeur d'enrichissement ont amplement suffi à localiser la réaction de réduction de l'oxygène 18 dissous à l'interface métal/oxyde dans le cas des liants hydrauliques. On doit donc en conclure que dans le cas d'un cyclage en humidité, l'oxygène ne migre pas, ou peu, après réduction, dans l'ensemble de la couche de produits de corrosion, mais bien que la réaction de réduction de l'oxygène gazeux a eu lieu après migration de celui-ci, dans l'ensemble du système corrodé.

Tableau 4.1: Valeurs d'enrichissement isotopique mesurées en conditions de corrosion atmosphérique sous abri (ce travail) et en milieu saturé en eau [104].

Durée	Milieu insaturé en eau	Milieu saturé en eau
	Echantillons issus de la corrosion atmosphérique sous abri (ce travail)	Echantillons issus de la corrosion dans les liants hydrauliques [104]
3 mois	0.0032	0.0035
6 mois	0.0065	0.0070

1.4. Evaluation de vitesses de corrosion

Il est également possible d'extraire, des données obtenues par les analyses par microsonde nucléaire, une estimation des vitesses de corrosion instantanées. Cette estimation se base uniquement sur la teneur isotopique en oxygène 18 détectée, et ne prend pas en compte la

consommation de fer consécutive à la réduction des espèces lors de la première étape du cycle humidification-séchage.

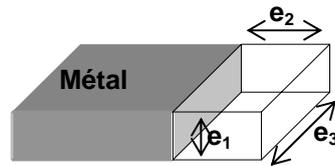


Figure 4.17 : Schématisation du système de corrosion lors d'une analyse NRA en coupe transverse.

Les paramètres e_2 et e_3 représentent les dimensions de la cartographie réalisée, et la distance e_1 la profondeur de pénétration lors de l'analyse (figure 4.17). On peut alors déterminer le nombre de moles d'oxygène 18 dans le volume analysé et remonter à une vitesse de corrosion. Les vitesses calculées pour les différentes durées d'exposition sont représentées sur le graphique de la figure 4.18.

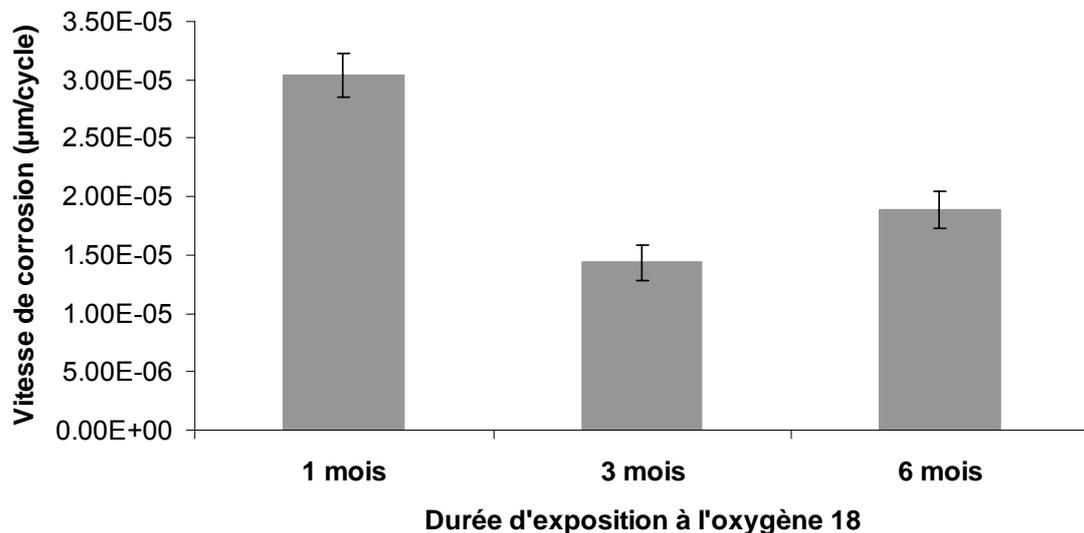


Figure 4.18 : Graphique représentant les vitesses de corrosion lors de la remise en corrosion en milieu marqué, moyennées pour chaque durée d'exposition.

Il est possible en première approximation de comparer ces valeurs à celle de la vitesse de corrosion moyenne mesurée sur le site d'Amiens, si l'on suppose une vitesse de corrosion constante durant toute la durée d'exposition, même si l'on sait que la corrosion à très long terme est généralement associée à une loi logarithmique. On observe sur le site de la cathédrale d'Amiens une épaisseur moyenne de la couche corrodée de 150 µm, pour une durée de 510 ans. Pour une vitesse de corrosion moyenne de 2.10^{-5} µm/cycle, il faudrait ainsi 13 462 cycles par an, soit 37 cycles par jour, afin de développer une épaisseur de 150 µm de produits de corrosion !

A l'inverse, si l'on considère le facteur correctif de la teneur isotopique mesurée sur l'échantillon témoin, rapportée à la teneur théorique pour cet échantillon témoin, une moyenne de 1 cycle par an suffirait à produire l'épaisseur de produits de corrosion observée. Les mesures d'humidité relative et de température réalisées sur le site ont montré la faible

amplitude de variation dans la cathédrale, aussi ce dernier résultat, même s'il est relativement faible, semble plus proche de la réalité.

2. Comportement électrochimique des phases réactives en réduction

2.1. Réduction de couches de corrosion

2.1.1. Phases réactives

Rappelons que les phases seront considérées comme réactives en réduction si elles possèdent un coefficient de réactivité en réduction électrochimique $\%Q_r$ ³³ supérieur à 35 % (chapitre 1, paragraphe 2.3) [27]. Les phases réactives du système sont donc la lépidocrocite et les phases peu cristallisées de type ferrihydrite/feroxyhyte. Pour les études en cellule électrochimique, la ferrihydrite 2 raies a été choisie pour représenter le groupe des phases peu cristallisées de type ferrihydrite/feroxyhyte.

2.1.2. Réduction de couches anciennes

Afin de comprendre la réactivité des couches d'oxydes lors du premier stade du cycle humidification-séchage, des expériences de réduction à courant imposé en cellule à trois électrodes ont été menées sur des poudres prélevées sur le site d'Amiens. Les conditions expérimentales utilisées, réduction à courant imposé en milieu NaCl 0,1 mol.L⁻¹ à pH = 7,5 (tampon PIPES 0,05 mol.L⁻¹) avec une électrode de travail composite constituée d'une pastille de poudre mélangée à du graphite et compactée, sont identiques à celles employées par Antony [27].

La figure 4.19 décrit les courbes de réduction normalisées présentant l'évolution du potentiel en fonction de la charge imposée normalisée Q_t (%)³⁴, pour le site d'Amiens et pour trois autres sites [27]. Sur la première partie des courbes, la chute du potentiel est liée à la réactivité en réduction. Plus le potentiel chute lentement, plus la réaction de réduction est importante. Sur la seconde partie, c'est-à-dire après le potentiel minimum, on observe le plus souvent une légère augmentation de celui-ci, liée à la réduction de l'électrolyte. On constate de nettes différences du comportement électrochimique entre les différentes poudres. On peut ainsi classer la réactivité de celles-ci, de manière qualitative, en fonction de l'allure des courbes. La poudre prélevée sur le site du Palais des Papes d'Avignon présente une chute très rapide du potentiel, qui correspond à un faible taux d'échanges électroniques à l'interface poudre/électrolyte. Cette poudre, qui est la plus ancienne, est très peu réductible et est donc constituée d'espèces relativement stables. Les poudres d'Amiens et de Rouen présentent une diminution plus lente du potentiel, avec une allure assez similaire. La courbe tracée à partir de la poudre de Marly est quelque peu différente, avec une chute très lente de potentiel en

³³ Le coefficient de réactivité en réduction représente la charge totale consommée pour la réduction d'un composé donné, détail du calcul dans le chapitre 2, partie 3.2.1.

³⁴ La charge imposée normalisée Q_t , définie dans le Chapitre 2, représente la quantité d'électricité engagée dans la réduction à courant imposé, rapporté au nombre de mole du composé du fer. Cette normalisation permet de comparer différents échantillons de masse active différente.

fonction de la charge imposée, et un potentiel de fin de réduction plus noble que celui des autres poudres.

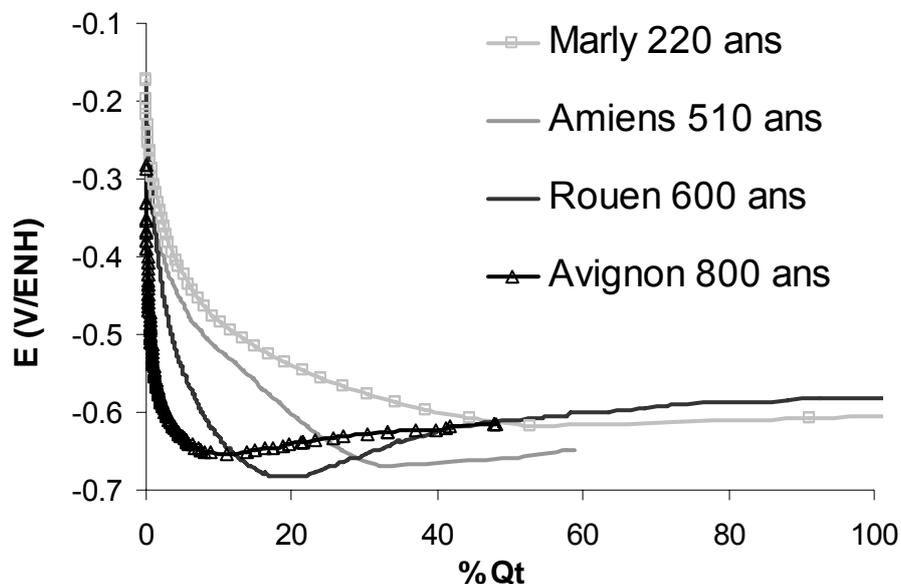


Figure 4.19 : Courbes de réduction électrochimique normalisées de différents échantillons anciens (Marly, Rouen, Avignon [27] et Amiens (ce travail, échantillon Am III ouest). Réduction effectuée en milieu NaCl 0,1 mol.L⁻¹ à pH = 7,5 en courant imposé ($i = -25 \mu\text{A}.\text{mg}^{-1}$).

Afin de mieux comprendre ces variations qualitatives des courbes de réduction, la figure 4.20 présente la valeur du coefficient de réactivité en réduction $\%Q_t$ par rapport à l'âge des échantillons.

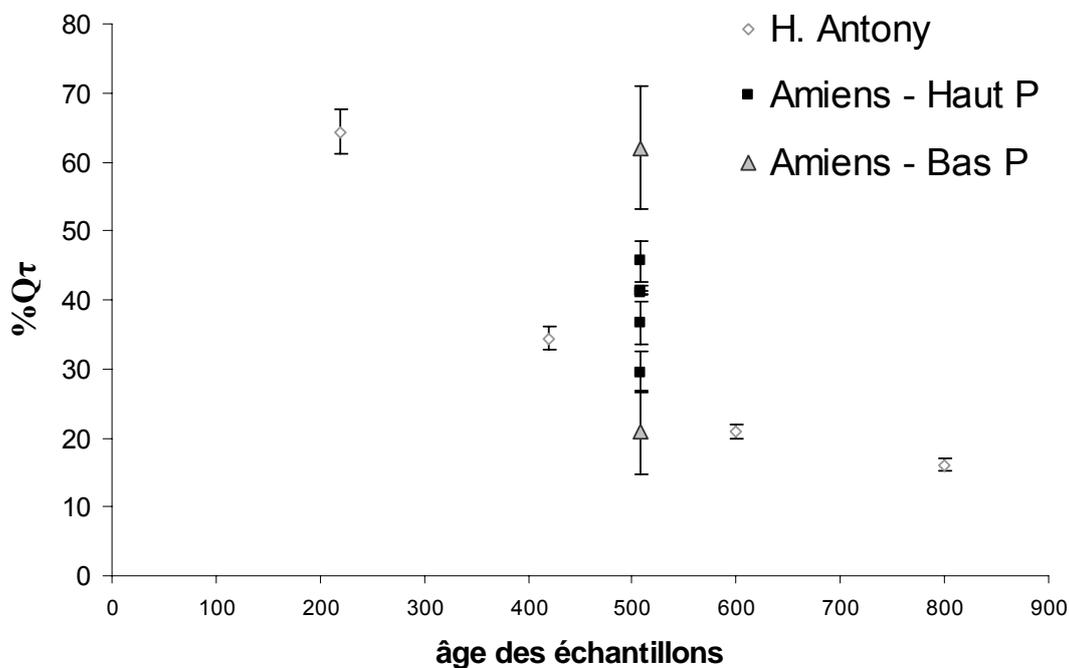


Figure 4.20 : Valeurs du coefficient de réactivité en réduction en fonction de l'âge des échantillons.

Il faut noter que pour réaliser le calcul du $\%Q_{\tau}$, la teneur en fer des échantillons a été mesurée par MEB-EDS, ce qui n'avait pas été le cas pour Antony [27]. En effet, ce dernier a supposé que les échantillons analysés étaient uniquement composés de FeOOH stœchiométrique, ce qui lui a permis d'en déduire la teneur théorique en fer par simple pesée. La correction employée permet de prendre en compte la teneur, non négligeable, de polluants dans le système et entraîne *ipso facto* une augmentation du coefficient de réactivité en réduction, dans la mesure où pour une même réponse électrochimique la teneur en fer dans le système est moindre. Cette différence de réactivité, qui dépend de la teneur en polluants, est précisée sur la figure 4.21 où les carrés noirs correspondent aux résultats du calcul prenant en compte la quantité réelle de fer et les triangles gris le pourcentage théorique de cet élément. Cette figure montre qu'il est important de prendre en compte les polluants dans le calcul, puisque les écarts entre les valeurs peuvent atteindre plus de 20 % ($5 < \%Q_{\tau}(\text{exp}) - \%Q_{\tau}(\text{théo}) < 20 \%$).

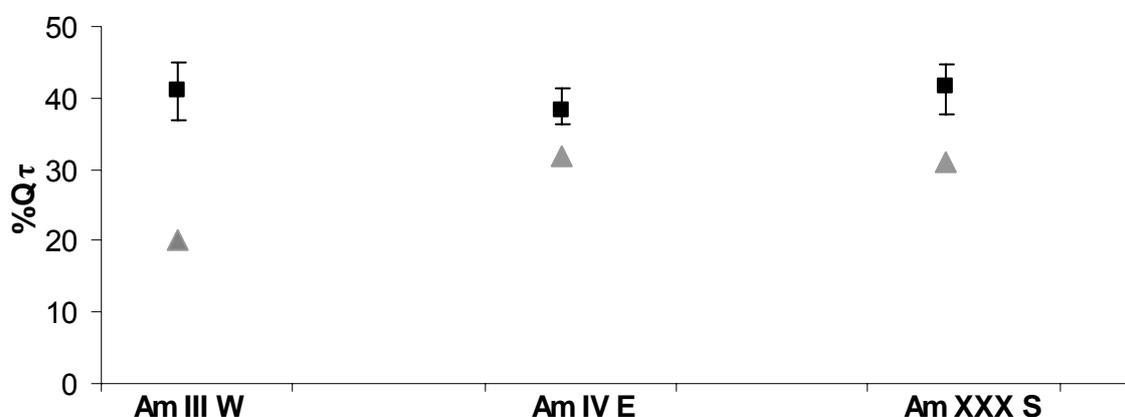


Figure 4.21 : Influence de la prise en compte de la teneur en polluants sur le coefficient de réactivité en réduction $\%Q_{\tau}$. Les triangles gris ▲ représentent les valeurs de $\%Q_{\tau}(\text{théorique})$ et les carrés noirs ■ les valeurs de $\%Q_{\tau}(\text{expérimental})$.

La figure 4.20 montre que la réactivité des poudres analysées par Antony [27] est inversement proportionnelle à leur âge. Les résultats obtenus sur un nombre important de poudres d'oxydes du site d'Amiens, reportés sur la figure 4.20, montrent une importante dispersion de réactivité qui atteint les valeurs extrêmes de la courbe proposée par Antony. Cette dispersion, qui peut avoir au moins deux origines, la composition du substrat métallique ou la localisation sur le chaînage, semble mettre en cause la décroissance de la réactivité avec l'âge des échantillons. Il a été montré dans le chapitre 3 (paragraphe 2.1 et 2.2) que le substrat métallique pouvait être plus ou moins riche en phosphore. La figure 4.20 précise ces deux cas. Les échantillons riches en phosphore (carrés noirs de la figure 4.20), les plus nombreux, présentent des coefficients de réactivité en réduction de 29 à 46 % qui, malgré une dispersion importante, s'inscrivent dans la tendance globale de la décroissance de la réactivité avec l'âge des échantillons. A l'inverse, les deux poudres prélevées sur le métal pauvre en phosphore (triangles gris de la figure 4.20) possèdent des réactivités extrêmes qui encadrent les valeurs précédentes. Il semble donc que l'influence de la nature du substrat métallique ne peut être complètement écartée, même si les résultats ne la mettent pas clairement en évidence ici.

D'autres arguments peuvent également être invoqués. Toutes les poudres ont été prélevées sur les faces supérieures du chaînage, excepté l'échantillon issu de la clavette, qui provient d'une face verticale. Cet échantillon (Am XXVIII cla, triangle gris supérieur, $\%Q_{\tau} = 62 \%$) est celui qui présente la plus forte réactivité en réduction. La position verticale de cet échantillon pourrait donc expliquer la différence observée du coefficient de réactivité en réduction. Cependant, le mode de prélèvement ne peut rendre compte à lui seul de la dispersion de l'ensemble des données. De même, les valeurs du coefficient de réactivité en réduction $\%Q_{\tau}$, reportées sur le plan de la cathédrale (figure 4.22) montre que la localisation des prélèvements ne semble pas avoir de réelle influence puisque les deux échantillons, riches en phosphore, issus du transept nord possèdent des réactivités très différentes respectivement $29 \pm 3 \%$ et $41 \pm 1 \%$.

La dispersion de la réactivité des couches d'oxydes ne semble donc pas provenir uniquement de la nature du substrat ou de la localisation des prélèvements. On peut supposer qu'elle résulte plutôt de la proportion des différentes phases, plus ou moins réactives, dans les couches oxydées. Cette proportion est par ailleurs variable, comme l'a montré la quantification réalisée à l'aide des cartographies obtenues par microspectrométrie Raman (cf figure 3.45, chapitre 3).

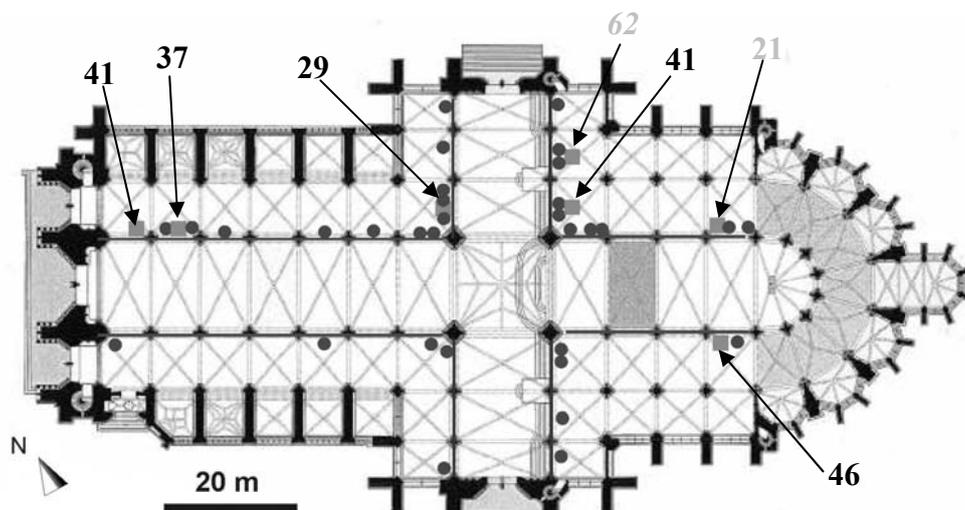


Figure 4.22 : Plan de la cathédrale d'Amiens avec les valeurs des coefficients de réactivité en réduction $\%Q_{\tau}$ pour chaque échantillon prélevé (en noir : haute teneur en phosphore, en gris : basse teneur en phosphore, l'italique indique l'échantillon prélevé sur une surface verticale).

2.2. Réduction de phases de synthèse en couplage XAS et DRX

L'étude *in situ* des processus de réduction a été conduite à l'aide de la cellule électrochimique décrite dans le chapitre 2 (paragraphe 3.2.2) sur deux phases de références, la lépidocrocite et la ferrihydrite 2 raies, ces deux phases étant les plus réactives du système. Deux milieux désaérés ont été utilisés afin d'étudier l'influence du pH sur ces processus, une solution de

NaCl (0,1 mol.L⁻¹) tamponnée à pH = 7,5 par une solution de PIPES³⁵ (0,05 mol.L⁻¹) et une solution de NaCl (0,1 mol.L⁻¹) tamponnée à pH = 9 par une solution de TAPS³⁶ (0,05 mol.L⁻¹). Le choix des pH étudiés, de neutre à légèrement basique, a été fait afin de favoriser la réduction [90]. Afin de suivre la réduction *in situ* de ces deux phases, dont l'une, la ferrihydrite, est très peu cristallisée et l'autre, la lépidocrocite, est à l'inverse bien cristallisée, et d'identifier le, ou les, produits de la réduction, dont la cristallinité est inconnue, deux techniques de caractérisation structurale complémentaires, la diffraction des rayons X et l'absorption des rayons X ont été mises en œuvre. Le couplage avec la diffraction des rayons X a été effectué sur l'anode tournante du LPS. Le couplage avec l'absorption des rayons X a quant à lui été réalisé sur la ligne de lumière FAME, à l'ESRF.

La majorité des expériences de réduction a été menée en imposant un potentiel réducteur de -1 V par rapport à l'électrode de référence au calomel saturé (ECS), ce qui permet de se placer dans des conditions connues par rapport aux diagrammes potentiel/pH. De plus, en sélectionnant un potentiel de -1 V/ECS on se situe à un potentiel très réducteur, tout en restant au dessus du potentiel de réduction de l'électrolyte, on est donc sûr de réduire l'échantillon testé. Dans quelques cas, un courant réducteur de -100 $\mu\text{A}\cdot\text{mg}^{-1}$ a été imposé au système. La valeur de courant cathodique a été sélectionnée après une étude préalable en voltammétrie cyclique. Le courant de réduction imposé dans ces conditions est plus élevé que dans le cas des expériences en cellule classique à trois électrodes (-25 $\mu\text{A}\cdot\text{mg}^{-1}$). Ceci est dû à la conductivité électrique limitée par les différentes connections de la cellule *in situ* (graphite – laque d'argent – graphite amorphe – laiton).

2.2.1. Réduction à potentiel imposé

2.2.1.1. Etude à pH=9

Dans un premier temps, l'étude des processus de réduction a été menée en imposant un potentiel de -1 V/ECS à pH = 9 dans une solution désaérée de NaCl (0,1 mol.L⁻¹), sur des poudres de lépidocrocite et de ferrihydrite 2 raies.

2.2.1.1.1. Lépidocrocite

La réduction a tout d'abord été étudiée par absorption des rayons X. Le déplacement du seuil du fer de 7128,5 à 7125,0 eV au cours de la réduction va dans le sens d'une diminution du degré d'oxydation de cet élément. En effet, la comparaison de la position du seuil du composé final avec ceux de la lépidocrocite initiale, de la magnétite et d'un sulfate de fer II enregistrés sur la même ligne de lumière indique que le composé formé tend vers un degré d'oxydation +II du fer (figure 4.23). Ceci confirme donc la réduction de la lépidocrocite.

La superposition des spectres EXAFS de la phase obtenue après réduction et de la lépidocrocite, ainsi que celle des transformées de Fourier (TF) correspondantes, montre clairement un changement de structure au cours de la réduction (figure 4.24). Cependant, le spectre EXAFS ainsi que la transformée de Fourier du ou des produits réduits ne semblent

35 : PIPES : Piperazine-N,N'-bis-[acide 2-éthanesulfonique], pKa = 6,8.

36 : TAPS : N-tri[acide hydroxyméthyl]méthyl-3-aminopropane-sulfonique, pKa = 8,4.

correspondre, dans l'état actuel de nos connaissances, à aucune référence EXAFS connue d'une phase pure contenant du fer au degré d'oxydation II. A titre d'exemple, la figure 4.25 illustre cette divergence en comparant le ou les composés réduits à la magnétite. Deux hypothèses sont alors possibles, soit le produit de la réduction de la lépidocrocite est constitué d'une seule phase qui semble inconnue, soit il est constitué d'un mélange de phases et la comparaison avec les références pures n'est alors plus possible.

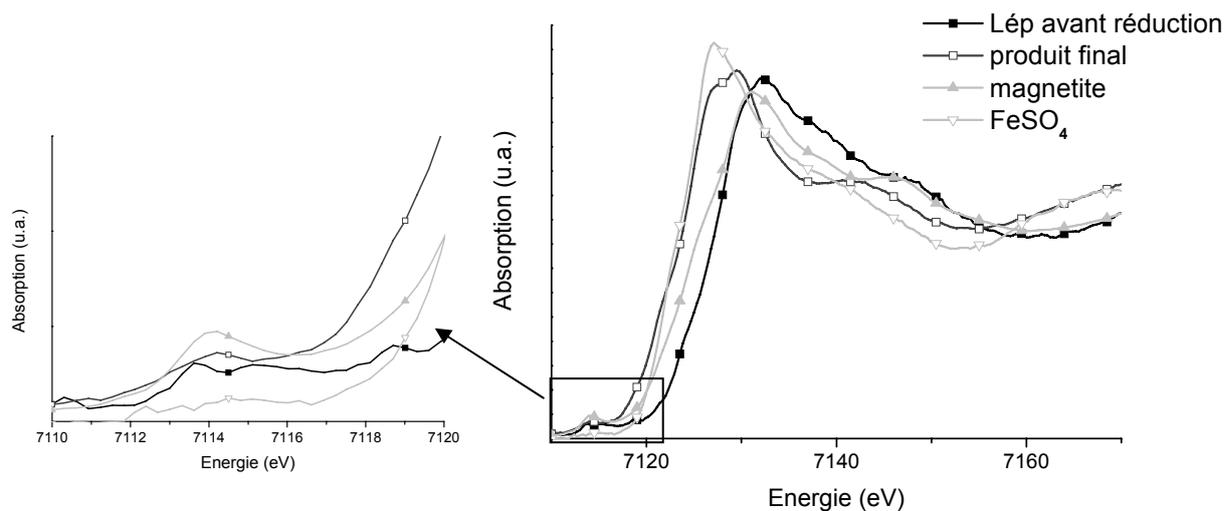


Figure 4.23 : Spectre d'absorption enregistré au seuil du fer sur un échantillon de lépidocrocite avant et après réduction (produit final), comparaison avec les spectres de la magnétite et du sulfate de fer II (**expérience RL3**).

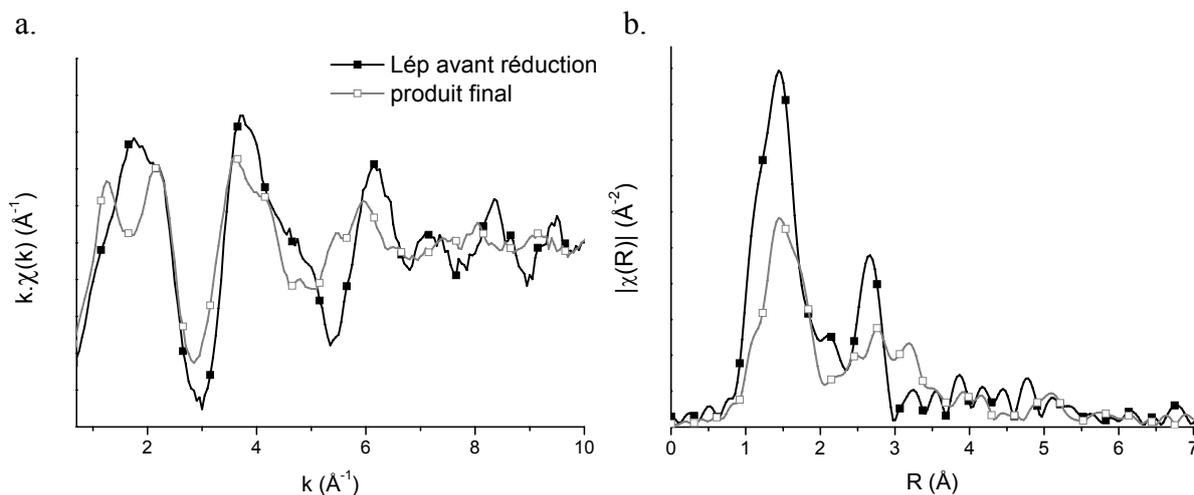


Figure 4.24 : a. Spectres EXAFS au seuil du fer et b. Transformées de Fourier initiales et finales d'un échantillon de lépidocrocite réduite à pH = 9 (**expérience RL3**).

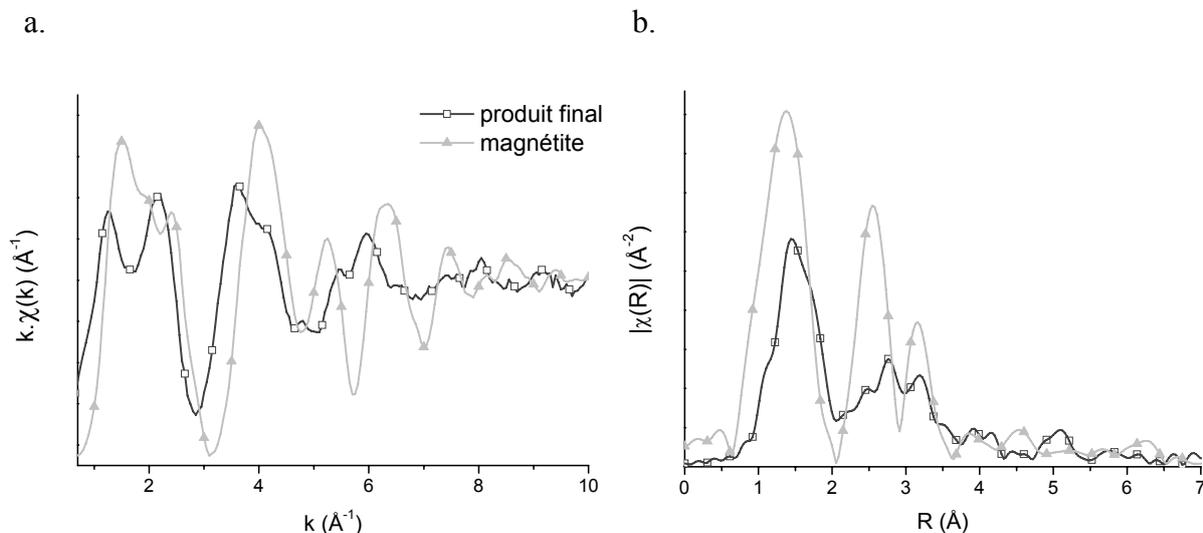


Figure 4.25 : a. Spectre EXAFS au seuil du fer et b. Transformée de Fourier après réduction d'un échantillon de lépidocrocite réduite et comparaison à une référence de magnétite (**expérience RL3**).

La réduction de la lépidocrocite dans le même milieu et dans les mêmes conditions a aussi été suivie par diffraction des rayons X. La figure 4.26 présente les diagrammes de diffraction enregistrés avant et après réduction. Les pics associés au graphite, ajouté pour réaliser l'électrode de travail, sont grisés et les traits noirs marquent les pics de diffraction associés à la lépidocrocite. La bosse de diffusion de l'eau n'est pas visible sur les diffractogrammes, qui ont été enregistrés sous flux d'azote avant l'introduction de l'électrolyte, puis après sa vidange à la fin de la réduction.

On constate, après réduction, la totale disparition des pics associés à la lépidocrocite. On peut donc supposer, qu'à l'échelle du faisceau d'analyse soit sur un diamètre de 400 μm , la réduction de la lépidocrocite est effective et tout au moins suffisante pour qu'elle ne soit plus détectée en DRX. De plus, malgré la présence des pics associés au graphite, de nouveaux pics de diffraction apparaissent sur le diffractogramme enregistré après la réduction (figure 4.26). Les valeurs des angles et les distances interréticulaires de ces pics sont répertoriées dans le tableau 4.2 et la comparaison avec les fiches JCPDF permet d'en attribuer le plus grand nombre (figure 4.26). On identifie ainsi dans les produits de réduction un mélange de magnétite Fe_3O_4 et d'hydroxyde de fer II $\text{Fe}(\text{OH})_2$. Cependant, trois pics, marqués d'un point d'interrogation sur la figure 4.26 à $d = 0,6626$ nm, $d = 0,2745$ nm et $d = 0,1595$ nm, restent non attribués. Il est possible que ces pics appartiennent à une troisième phase non identifiée, ou qu'ils correspondent à un produit de l'hydroxyde de fer II lors de sa décomposition sous le faisceau. Ces pics additionnels pourraient également traduire la présence de plans d'atomes supplémentaires par rapport aux structures cristallographiques des phases $\text{Fe}(\text{OH})_2$ ou Fe_3O_4 . Une modélisation du signal EXAFS aurait permis de favoriser leur identification, elle n'a cependant pas pu être réalisée dans le cadre de ce travail.

La diffraction des rayons X permet donc d'identifier dans le composé réduit un mélange d'hydroxyde de fer II et de magnétite. Pour obtenir une information quantitative sur la proportion des phases dans le mélange, une approche souvent utilisée est l'enregistrement de droites étalons faites avec des mélanges en proportions connues des deux phases étudiées [104]. Cette approche ne peut être employée ici, à cause, en particulier, de l'instabilité à l'air du composé $\text{Fe}(\text{OH})_2$. Il n'est donc pas possible de donner une estimation quantitative de la proportion des phases dans le mélange. Il est toutefois possible de proposer une approche qualitative. En effet, la magnétite est une phase très bien cristallisée, à l'inverse de l'hydroxyde de fer II. On peut donc supposer que la réponse en diffraction des rayons X est plus intense pour Fe_3O_4 que pour $\text{Fe}(\text{OH})_2$. Les intensités relatives des pics principaux associés à chacune de ces phases ($2\theta = 16,02^\circ$ pour Fe_3O_4 et $8,94^\circ$ pour $\text{Fe}(\text{OH})_2$) semblent donc indiquer que la phase d'hydroxyde de fer II est majoritaire.

Cette hypothèse est en accord avec les analyses en absorption des rayons X, qui identifient un pôle fortement +II pour le composé réduit. De plus, la comparaison des spectres EXAFS du composé réduit et de la magnétite a montré la faible correspondance entre les deux structures. Là aussi, la modélisation du signal EXAFS d'un mélange des deux phases pourrait permettre de déterminer la teneur en magnétite dans le composé réduit. On peut donc conclure en disant que la réduction de la lépidocrocite à pH = 9 en mode potentiel imposé conduit à un mélange de deux phases, la magnétite et l'hydroxyde ferreux, ce dernier étant majoritaire.

Tableau 4.2 : Distances interréticulaires relevées sur le diffractogramme réalisé sous flux d'azote après réduction d'une poudre de lépidocrocite en mode potentiel imposé en solution NaCl (0,1 mol.L⁻¹) à pH=9 ($\lambda = 0,70932$ nm) et comparaison aux données de la lépidocrocite (PDF n°74-1877), de la magnétite (PDF n° 19-0629) et de Fe(OH)₂ (PDF n°13-0089).

Phase réduite		Fe(OH) ₂	Fe ₃ O ₄
Angle (2 θ)	d (nm)	d (nm)	d (nm)
6,136	0,6626	-	-
-	-	-	0,4852 (8 %)
8,944	0,4548	0,4597 (100 %)	-
13,735	0,2965	-	0,2967 (30 %)
-	-	0,2817 (80 %)	-
14,845	0,2745	-	-
16,072	0,2537	-	0,2532 (100 %)
16,969	0,2404	0,2403 (100 %)	0,2424 (8%)
-	-	-	0,2099 (20 %)
22,916	0,1785	0,1782 (80 %)	-
-	-	-	0,1715 (10 %)
-	-	-	0,1616 (30 %)
25,205	0,1625	0,1629 (80%)	-
25,701	0,1595	-	-
26,692	0,1536	0,1535 (60 %)	-
-	-	0,1411 (20 %)	-
27,565	0,1489	-	0,1484 (40 %)
-	-	-	0,1419 (2 %)
30,491	0,1349	0,1349 (60 %)	-
-	-	-	0,1328 (4 %)
-	-	-	0,1281 (10 %)
-	-	0,1230	-
-	-	0,1480	-

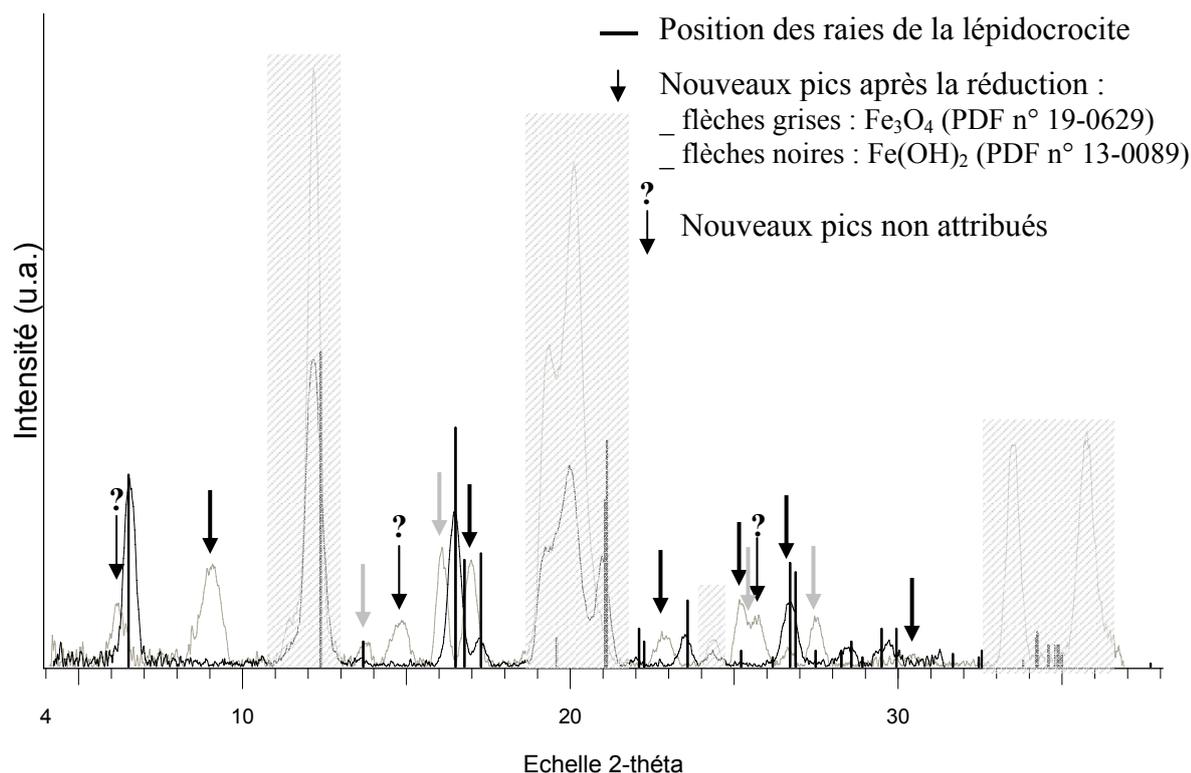


Figure 4.26 : Diagrammes de diffraction obtenus avant et après la réduction d'une poudre de lépidocrocite réduite en mode potentiel imposé en solution NaCl ($0,1 \text{ mol.L}^{-1}$) à $\text{pH}=9$ et comparaison à la fiche JCPDF de la lépidocrocite (PDF n°74-1877 en noir) ($\lambda = 0,070932 \text{ nm}$) (**expérience R'L3**).

2.2.1.1.2. Ferrihydrite 2 raies

La réduction de la ferrihydrite 2 raies a été étudiée dans les mêmes conditions expérimentales et à l'aide des mêmes techniques d'analyse que celle de la lépidocrocite. Là encore, comme l'indique le décalage en énergie du seuil d'absorption de $7126,8 \text{ eV}$ à $7123,2 \text{ eV}$ (figure 4.27), la réduction de la ferrihydrite 2 raies forme un ou des composés de degré d'oxydation à forte tendance +II. Le composé formé possède une structure différente de la ferrihydrite 2 raies (figure 4.28), mais ne correspond toujours pas à un composé unique comme la magnétite (figure 4.29).

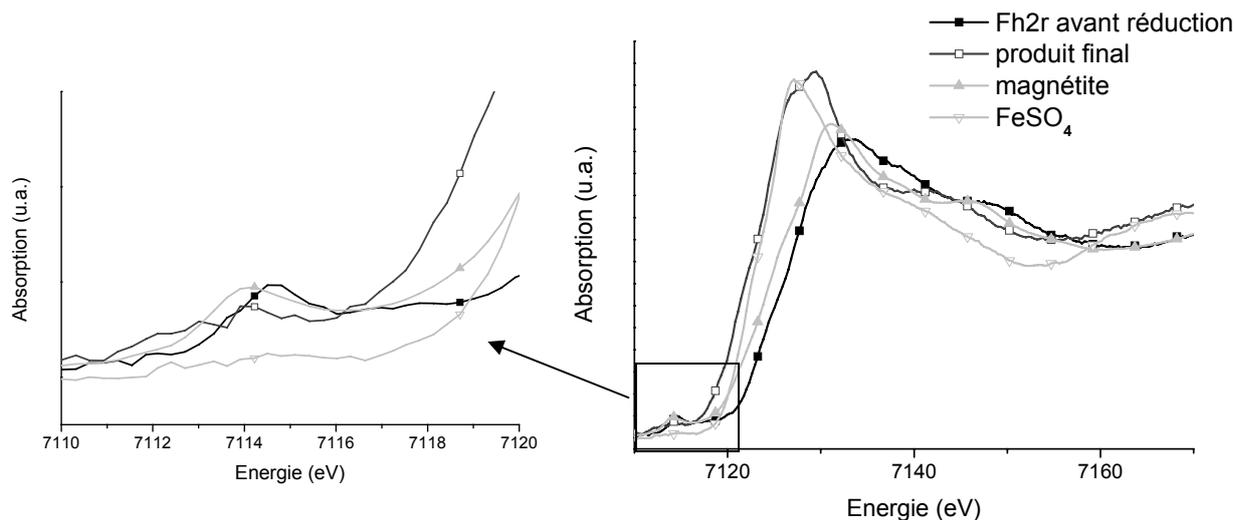


Figure 4.27 : Spectre d'absorption enregistré au seuil du fer sur un échantillon de ferrihydrite 2 raies avant et après réduction et comparaison à des spectres de magnétite et de sulfate de fer II (**expérience RF1**).

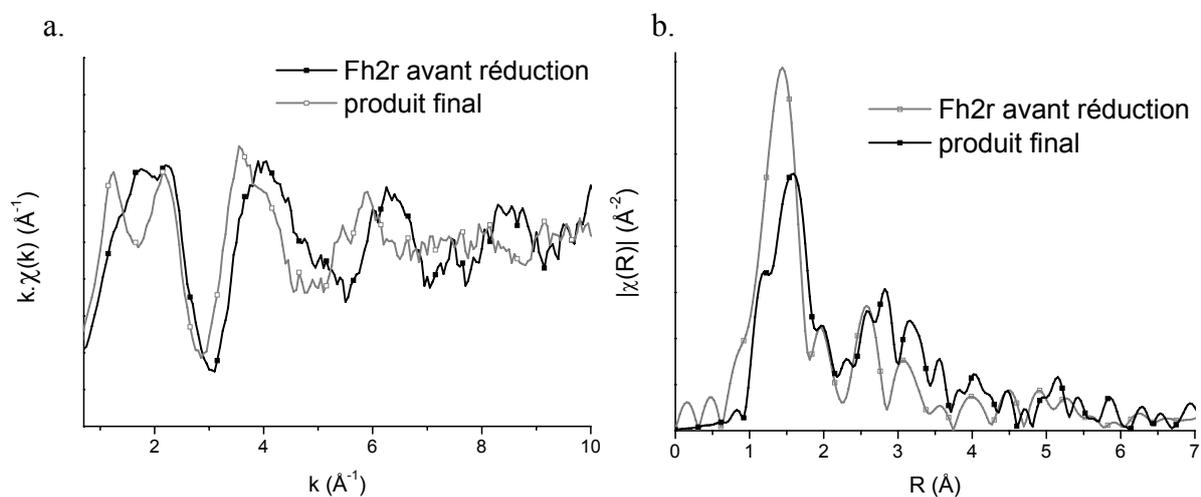


Figure 4.28 : **a.** Spectres EXAFS au seuil du fer et **b.** Transformées de Fourier d'un échantillon de ferrihydrite 2 raies avant et après réduction (**expérience RF1**).

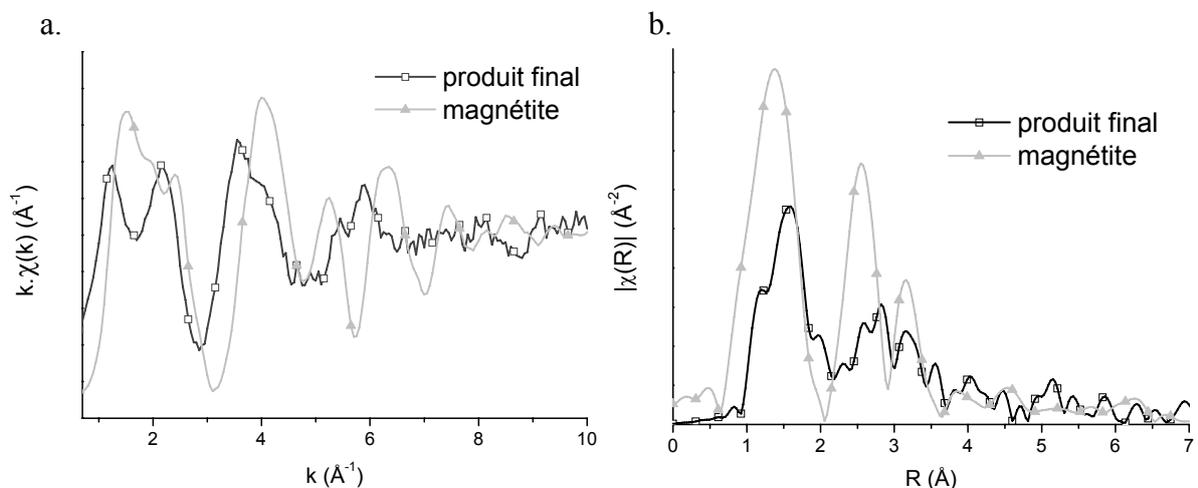


Figure 4.29 : **a.** Spectres EXAFS au seuil du fer et **b.** Transformées de Fourier d'un échantillon de ferrihydrite réduite et comparaison à une référence de magnétite (**expérience RF1**).

La présence de graphite et la forme amortie des raies de diffraction de cette ferrihydrite mal cristallisée ne permet pas, à l'aide du montage utilisé, d'identifier cette phase sur le diffractogramme enregistré avant le début de la réduction et représenté en noir sur la figure 4.30. La pastille s'étant décollée lors de la vidange de la cellule à la fin de la réduction, il n'a pas été possible d'enregistrer un diagramme de diffraction en l'absence d'électrolyte. La figure 4.30 présente donc l'enregistrement chronologique des diffractogrammes au travers de l'électrolyte au cours de la réduction. Ils montrent la croissance de nouveaux pics ainsi que la bosse de diffusion de l'eau, cette dernière pouvant masquer certains pics. Néanmoins, l'identification des pics formés semble conduire à la présence d'une unique phase réduite, la magnétite. En effet, les pics de diffraction les plus intenses de l'hydroxyde de fer II, pour les angles $2\theta = 8,85^\circ$, $2\theta = 16,97^\circ$ et $2\theta = 22,96^\circ$ n'apparaissent pas sur les diagrammes enregistrés. Cette phase ne semble donc pas être formée en quantité suffisante pour provoquer un phénomène de diffraction.

On constate donc une contradiction entre les résultats de la DRX qui semblent indiquer la formation d'une unique phase, la magnétite, parmi les produits de la réduction de la ferrihydrite, alors que le XAS, s'il montre bien la présence d'un composé possédant du fer au degré d'oxydation II, ne permet pas l'identification univoque de la magnétite. Il se peut cependant qu'en présence d'électrolyte, $\text{Fe}(\text{OH})_2$ reste sous forme amorphe et qu'il ne cristallise que lors du retrait de l'électrolyte. Cette hypothèse expliquerait que l'on ne détecte pas les pics de diffraction de cette phase mais que les courbes XAS des expériences RL3 et RF1 de réduction de la lépidocrocite et de la ferrihydrite par potentiel imposé à $\text{pH} = 9$ soient presque similaires. On peut donc conclure que la réduction de la ferrihydrite à $\text{pH} = 9$ à potentiel imposé conduit probablement également à un mélange de phase de magnétite et d'hydroxyde ferreux.

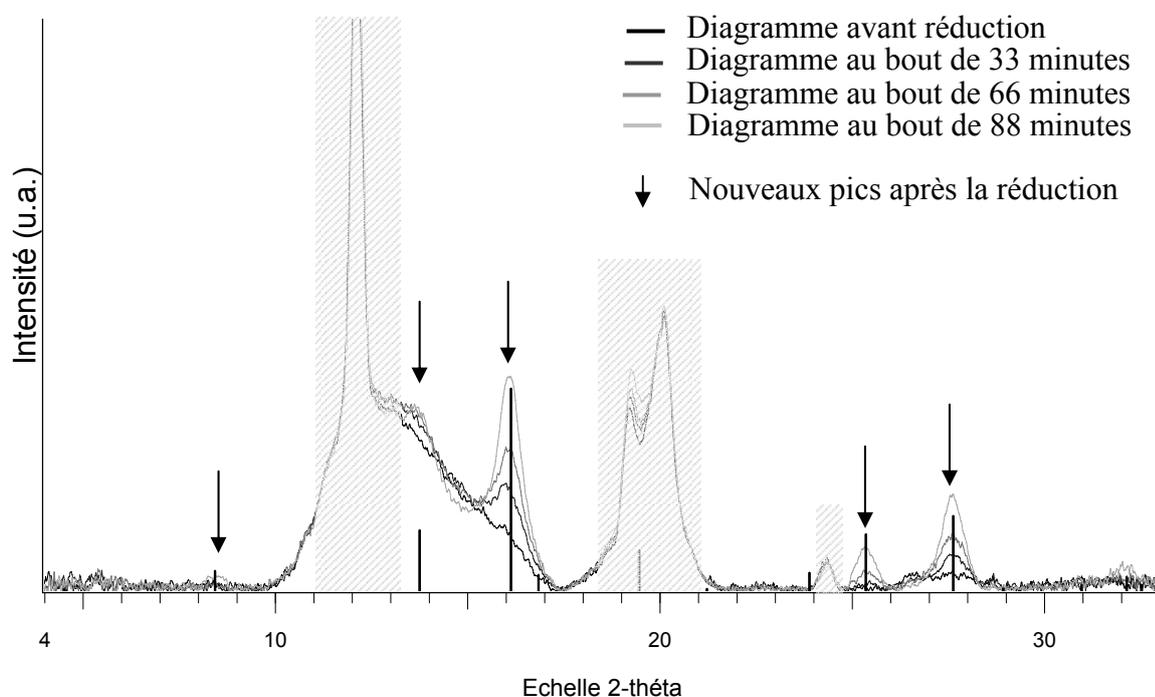


Figure 4.30 : Diffractogrammes enregistrés au cours du temps lors de la réduction de la ferrihydrite 2 raies, à $\text{pH}=9$, comparaison avec la fiche JCPDF de la magnétite (traits noirs, PDF n°19-0629) (noir ; avant réduction, gris clair : dernier diagramme) ($\lambda = 0,070932 \text{ nm}$) durée de la manip 88 minutes (**expérience R'F1**).

2.2.1.2. Etude à $pH=7,5$

Dans un second temps, l'étude de la réduction de la ferrihydrite et de la lépidocrocite a été réalisée en imposant un potentiel de -1 V/ECS à $pH = 7,5$ dans un électrolyte composé de NaCl ($0,1 \text{ mol.L}^{-1}$) et de PIPES ($0,05 \text{ mol.L}^{-1}$).

2.2.1.2.1. Lépidocrocite

Le déplacement de seuil observé, de $7128,5$ eV à 7126 eV entre les spectres d'absorption enregistrés avant et après la réduction de la lépidocrocite montre que la phase formée présente un degré d'oxydation intermédiaire entre +II et +III (figure 4.31).

Les spectres EXAFS et les transformées de Fourier associées enregistrés avant et après la réduction (figure 4.32) montrent un changement de structure entre la lépidocrocite et le composé réduit. La comparaison du spectre EXAFS acquis après la réduction avec une référence de magnétite (figure 4.33) montre une bonne correspondance entre les deux composés, notamment au niveau de la position des maxima des transformées de Fourier des deux phases. On peut donc supposer que la phase formée lors de la réduction est au moins en grande partie de la magnétite. La diffraction des rayons X a également été utilisée pour étudier la réduction de la lépidocrocite dans ces conditions. Le diffractogramme enregistré à la fin de la réduction, après vidange de la cellule sous flux d'azote, est présenté sur la figure 4.34. La comparaison avec la fiche JCPDF de la magnétite montre une bonne correspondance entre les positions des pics de diffraction des deux composés. Cependant, le dédoublement des pics observé après une valeur de $2\theta = 25^\circ$ semble indiquer, soit un mélange avec une autre phase, soit une modification de la structure de la phase réduite par rapport à celle de la magnétite de référence.

On peut donc conclure que la réduction de la lépidocrocite à $pH = 7,5$ à potentiel imposé conduit à la formation majoritaire de magnétite, sans toutefois exclure un mélange avec une autre phase.

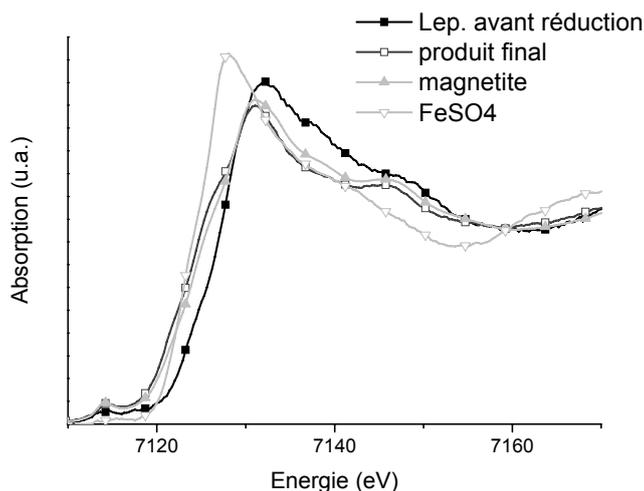


Figure 4.31 : Spectres d'absorption enregistrés au seuil du fer sur un échantillon de lépidocrocite avant et après réduction, à pH=7,5. Comparaison avec les spectres de la magnétite et du sulfate de fer II (**expérience RL4**).

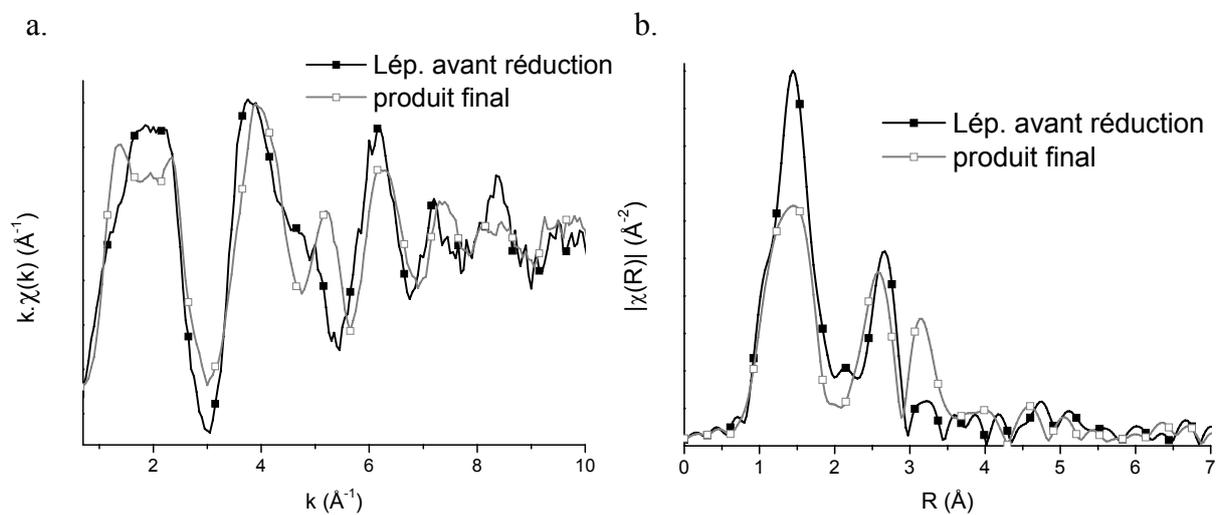


Figure 4.32 : a. Spectres EXAFS au seuil du fer et b. Transformées de Fourier d'un échantillon de lépidocrocite avant et après réduction à pH=7,5 (**expérience RL4**).

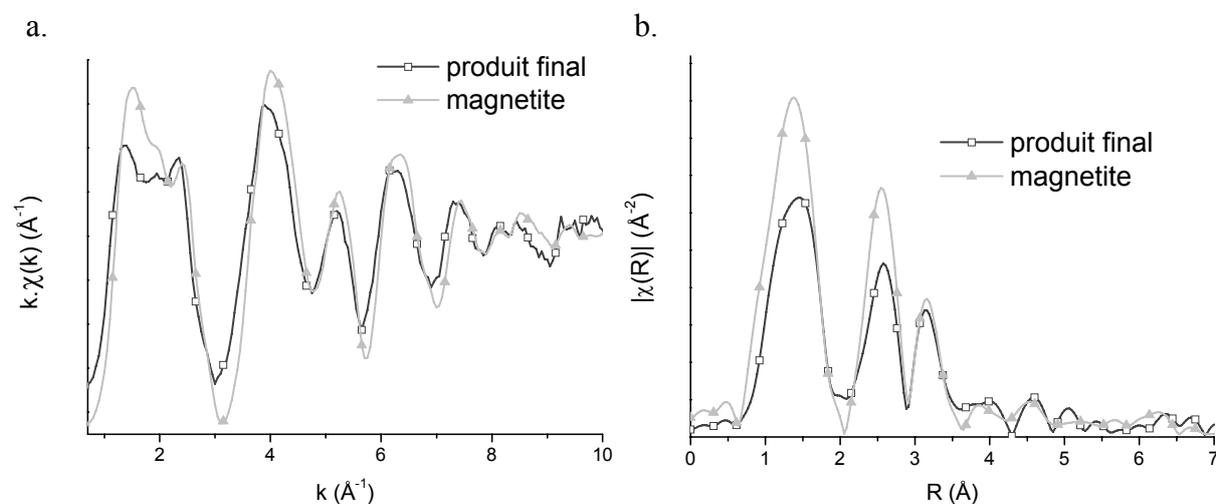


Figure 4.33 : a. Spectres EXAFS et b. Transformées de Fourier d'un échantillon de lépidocrocite réduite à pH=7,5 et d'une référence de magnétite (**expérience RL4**).

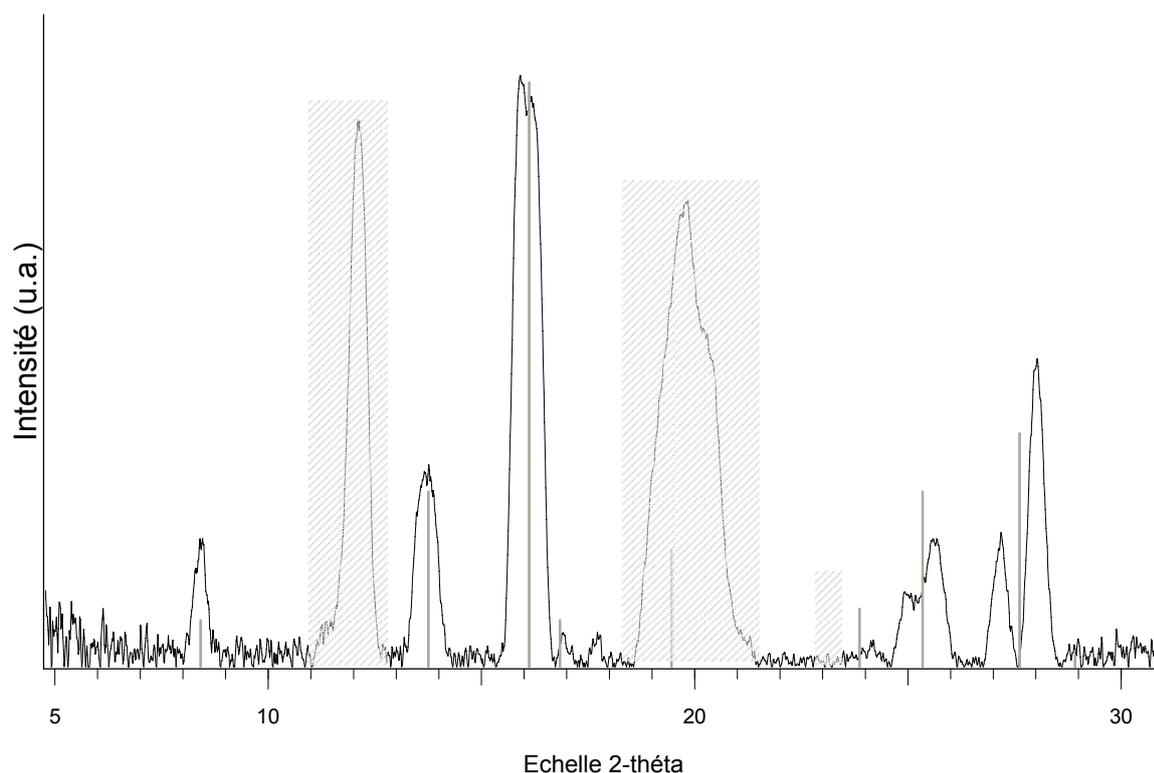


Figure 4.34 : Diagramme de diffraction enregistré après la réduction de la lépidocrocite à pH=7,5. Comparaison avec la fiche JCPDF de la magnétite (traits gris, PDF n°19-0629) ($\lambda = 0,070932$ nm) (**expérience R'L4**).

2.2.1.2.2. Ferrihydrite 2 raies

La réduction d'une poudre de ferrihydrite 2 raies dans les mêmes conditions à pH = 7,5 conduit à une phase de degré d'oxydation intermédiaire entre +II et +III, comme l'indique le décalage du seuil de 7126,8 eV à 7124,4 eV (figure 4.35).

Les acquisitions EXAFS et les transformées de Fourier correspondantes montrent un changement de structure au cours de la réduction (figure 4.36). La comparaison avec un spectre EXAFS de magnétite montre une bonne concordance entre les deux composés (figure 4.37).

La réduction de la ferrihydrite 2 raies à pH = 7,5 a également été suivie par diffraction des rayons X. Certains pics, grisés sur le diffractogramme final enregistré après vidange sous flux d'azote de la cellule (figure 4.38), sont dus à l'argent de la laque destinée à établir le contact avec la pastille. Ces pics parasites qui s'ajoutent à ceux du graphite n'empêchent cependant pas la détection des phases constitutives du composé réduit. En effet, la comparaison avec les fiches JCPDF permet l'identification de la présence majoritaire de magnétite, mais également celle de l'hydroxyde de fer II $\text{Fe}(\text{OH})_2$ (pics marqués par des traits gris sur la figure 4.38). Le suivi par diffraction des rayons X confirme donc les analyses XAS, avec l'identification d'un mélange de deux phases, la magnétite majoritaire et l'hydroxyde ferreux, formés lors de la réduction de la ferrihydrite à pH = 7,5 en mode potentiel imposé

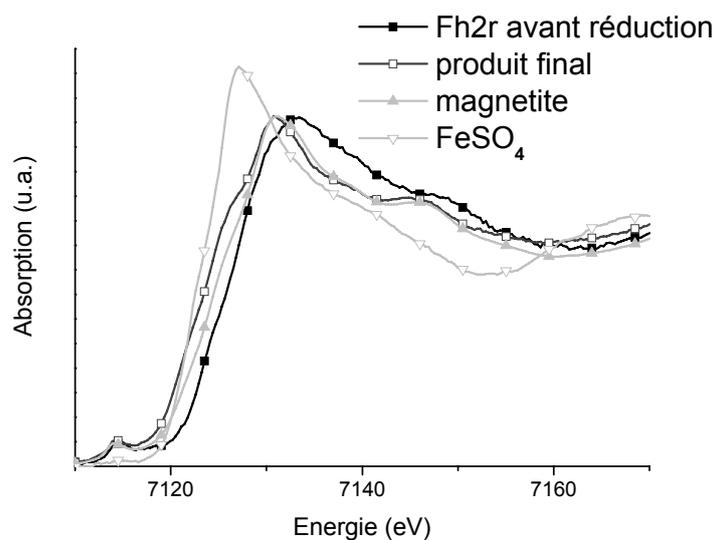


Figure 4.35 : Spectres d'absorption enregistrés au seuil du fer sur un échantillon de ferrihydrite 2 raies avant et après réduction à pH=7,5. Comparaison avec les spectres de la magnétite et du sulfate de fer II (**expérience RF2**).

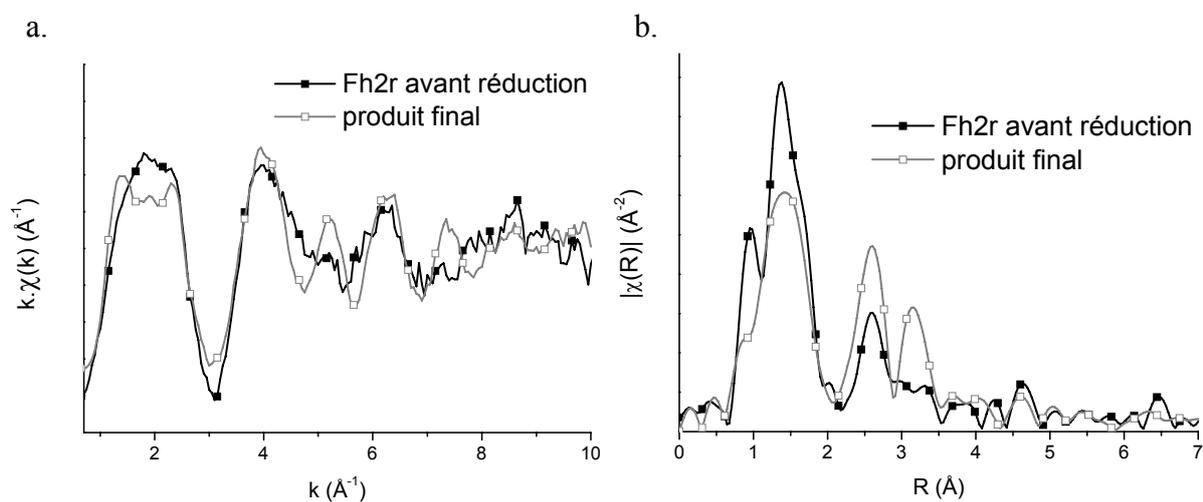


Figure 4.36 : a. Spectres EXAFS au seuil du fer et b. Transformées de Fourier d'un échantillon de ferrihydrite 2 raies avant et après réduction à pH=7,5 (**expérience RF2**).

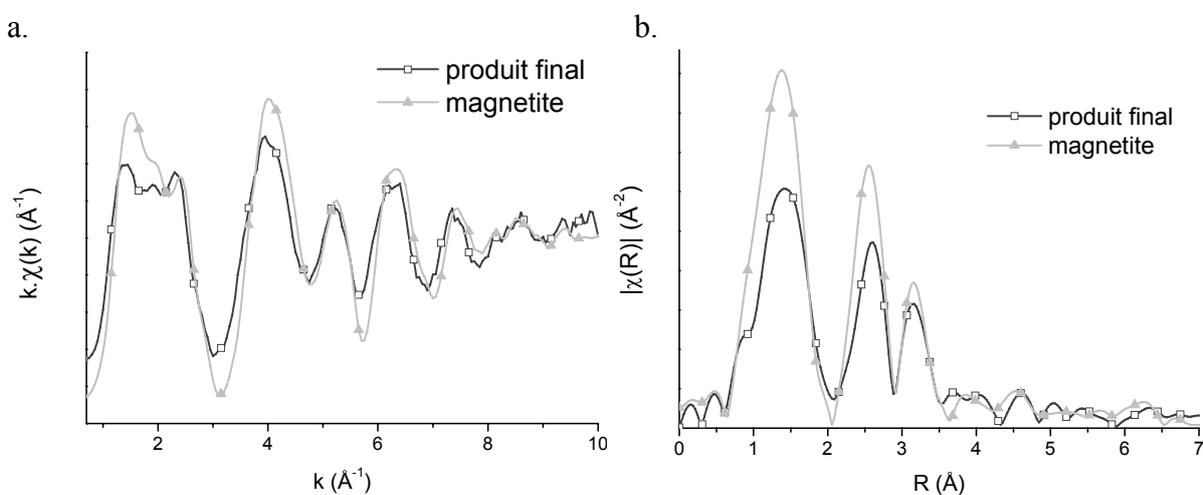


Figure 4.37 : a. Spectres EXAFS au seuil du fer et b. Transformées de Fourier d'un échantillon de ferrihydrite réduite à pH=7,5 et d'une référence de magnétite (**expérience RF2**).

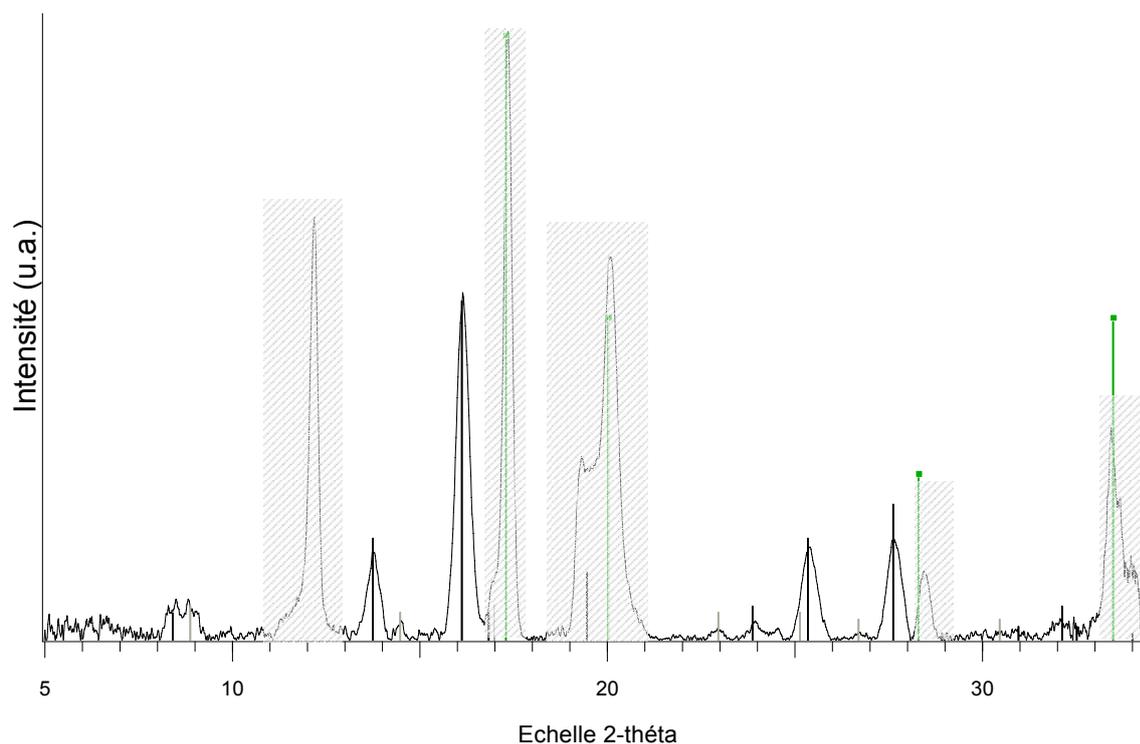


Figure 4.38 : Diffractogramme enregistré sur un échantillon de ferrihydrite après réduction à pH=7,5 et comparaison avec les fiches JCPDF de l'hydroxyde de fer II $\text{Fe}(\text{OH})_2$ (en gris, PDF n°13-0089) et de la magnétite (en noir, PDF n°19-0629). Les zones grisées correspondent au graphite et à la laque d'argent (PDF n°01-1167) ($\lambda = 0,070932 \text{ nm}$) (**expérience R'F2**).

2.2.2. Réduction à courant imposé

Quelques expériences de réduction à courant imposé ont également été réalisées afin de se placer dans des conditions plus proches de celles utilisées lors des expériences de réduction des échantillons anciens effectuées précédemment. Elles ne sont pas exhaustives et ne reprennent que partiellement le plan d'expérience utilisé lors des essais de réduction à potentiel imposé.

2.2.2.1. Réduction de la lépidocrocite à pH = 9 (expérience R'L5)

Dans un premier temps, la réduction d'une poudre de lépidocrocite à courant imposé dans un milieu NaCl ($0,1 \text{ mol.L}^{-1}$) à pH = 9 a été suivie par diffraction des rayons X. L'identification des pics du diffractogramme de la figure 4.39 indique la formation majoritaire de la phase $\text{Fe}(\text{OH})_2$, mais également la présence de Fe_3O_4 minoritaire, les pics relatifs à la magnétite étant d'intensité bien plus faible que ceux de l'hydroxyde ferreux. Sur ce diffractogramme également on observe des pics supplémentaires non indexés à $d = 0,664 \text{ nm}$ et à $d = 0,274 \text{ nm}$, comme cela avait été mis en évidence lors de la diffraction des rayons X sur des produits de la réduction de la lépidocrocite à potentiel imposé à pH = 9. Si on compare les réductions menées à potentiel imposé et à courant imposé, on constate que la réduction à courant imposé à pH = 9 semble, dans le cas de la lépidocrocite, favoriser la formation de l'hydroxyde de fer II par rapport à celle de la magnétite.

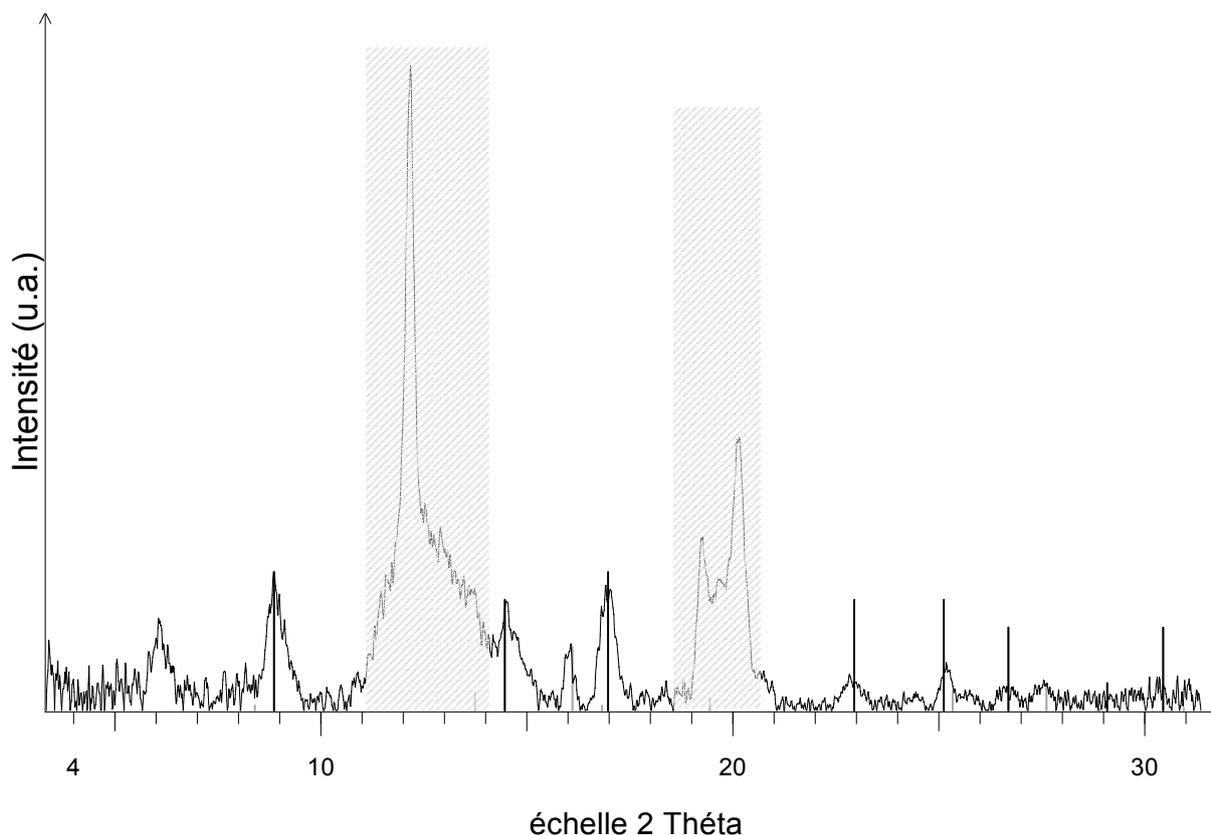


Figure 4.39 : Diffractogramme enregistré sur un échantillon de lépidocrocite après réduction par courant imposé ($-100 \mu\text{A} \cdot \text{mg}^{-1}$) à $\text{pH}=9$ et comparaison aux fiches JCPDF de l'hydroxyde de fer II $\text{Fe}(\text{OH})_2$ (en noir, PDF n°13-0089) et de la magnétite (en gris, PDF n°19-0629). Les zones grisées correspondent au graphite ($\lambda = 0,070932 \text{ nm}$) (expérience R'L5).

2.2.2.2. Réduction de la ferrihydrite à $\text{pH} = 7,5$ (expérience RF4)

La réduction d'une poudre de ferrihydrite 2 raies en imposant un courant de $-100 \mu\text{A}/\text{mg}$ dans une solution de NaCl ($0,1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$) à $\text{pH} = 7,5$ a été suivie par absorption des rayons X. La figure 4.40 présente les spectres d'absorption acquis au seuil du fer au cours de la réduction, c'est-à-dire en présence d'électrolyte. Le spectre RF4_01 correspond à la ferrihydrite 2 raies, c'est le premier spectre enregistré, avant le début de la réduction. Le spectre RF4_03, enregistré 18 minutes après le début de la réduction, présente un seuil identique à celui de la magnétite. Cette observation est cohérente avec les expériences menées à potentiel imposé à $\text{pH} = 7,5$, pour lesquelles la magnétite est la principale phase formée. Cependant, en laissant la réduction se poursuivre, on constate une évolution de l'allure des seuils. Le spectre final avec électrolyte, RF_09, enregistré après 54 minutes de réduction, est celui d'une phase contenant du fer à un degré d'oxydation plus proche du pôle +II (figure 4.40).

A la fin de la réduction, la cellule a été vidée de son électrolyte, sous flux d'azote, et un spectre d'absorption a été enregistré sur l'ensemble du domaine EXAFS. Les variations de la structure entre la ferrihydrite 2 raies et le composé obtenu après réduction sont présentées sur la figure 4.41. Les allures des spectres EXAFS enregistrés sous flux d'azote sans électrolyte, et la position des maxima de la transformée de Fourier correspondante, semblent présenter des similitudes avec les spectres enregistrés lors de la réduction par potentiel imposé à $\text{pH} = 9$. Le

mode courant imposé semblerait donc favoriser là encore la formation préférentielle d'hydroxyde ferreux. Afin de mieux comprendre les phénomènes associés à ces expériences de réduction *in situ* une synthèse comparative des différents résultats obtenus en fonction des conditions opératoires va être réalisée.

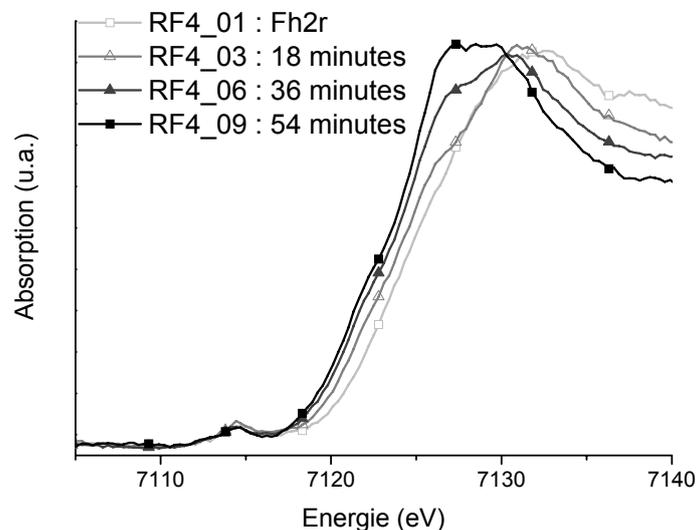


Figure 4.40 : Spectres d'absorption enregistrés au seuil du fer au cours de la réduction d'un échantillon de ferrihydrite (RF4) à courant imposé ($-100\mu\text{A.mg}^{-1}$) en solution NaCl ($0,1\text{ mol.L}^{-1}$) à $\text{pH}=7,5$ (**expérience RF4**).

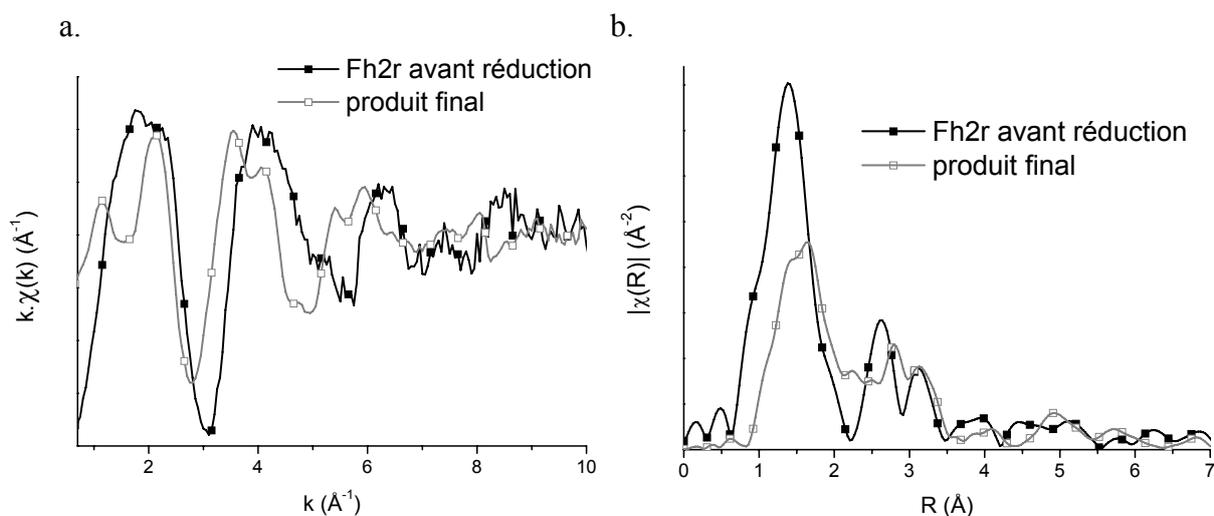


Figure 4.41 : a. Spectres EXAFS et b. Transformées de Fourier d'un échantillon de ferrihydrite avant et après réduction à courant imposé à $\text{pH}=7,5$ (**expérience RF4**).

2.2.3. Synthèse comparative

Les synthèses de l'identification des produits de la réduction *in situ* de la lépidocrocite et de la ferrihydrite 2 raies par diffraction des rayons X et absorption des rayons X sont présentés dans les tableaux 4.3 et 4.4. Le tableau 4.3 est relatif aux réductions conduites à potentiel imposé de -1 V/ECS en milieu NaCl ($0,1\text{ mol.L}^{-1}$) à $\text{pH} = 7,5$ et à $\text{pH} = 9$, alors que le tableau 4.4 correspond aux deux essais réalisés à courant imposé.

Tableau 4.3 : Récapitulatif des résultats à potentiel imposé.

Phase	pH/E(V/ECS)	pH = 7,5 E = -1 V/ECS	pH = 9 E = -1 V/ECS
	Lépidocrocite		XAS : magnétite DRX : magnétite
Ferrihydrite 2 raies		XAS : magnétite DRX : magnétite (+ Fe(OH) ₂)	XAS : forte tendance +II DRX : magnétite (+ Fe(OH) ₂ ?)

Tableau 4.4 : Récapitulatif des résultats obtenus à courant imposé.

Phase	pH/I	pH = 7,5 100 $\mu\text{A} \cdot \text{mg}^{-1}$	pH = 9 100 $\mu\text{A} \cdot \text{mg}^{-1}$
	Lépidocrocite		Ø Ø
Ferrihydrite 2 raies		XAS : magnétite puis forte tendance +II Ø	Ø Ø

Ces tableaux montrent que lorsque la réduction est effectuée à potentiel imposé, c'est le pH de la solution qui joue un rôle prépondérant sur la nature des produits formés. En effet, à pH = 7,5, on obtient principalement de la magnétite pour les deux composés initiaux, avec un peu d'hydroxyde ferreux dans le cas de la ferrihydrite et à pH = 9, c'est l'hydroxyde de fer II qui est majoritaire par rapport à la magnétite, elle aussi présente. En revanche, les essais conduits à courant imposé, même si ils ne donnent pas des résultats aussi tranchés à cause de leur faible nombre, semblent montrer que le produit final contient une large majorité de Fe(OH)₂ avec des traces de Fe₃O₄, et ce, indépendamment du pH.

Ces observations sont par ailleurs étayées par les comparaisons des spectres d'absorption au seuil du fer, des spectres EXAFS et des transformées de Fourier associées. Afin d'avoir une vision plus claire de ces comparaisons, le tableau 4.5 fournit la liste de la référence des essais suivis par absorption des rayons X et diffraction des rayons X.

Tableau 4.5 : Récapitulatif des références des essais *in situ* suivis par absorption des rayons X (en noir) et par diffraction des rayons X (en gris).

	pH = 7,5		pH = 9	
	Potentiel imposé	Courant imposé	Potentiel imposé	Courant imposé
Lépidocrocite	RL4 R'L4	-	RL3 R'L3	R'L5
Ferrihydrite 2 raies	RF2 R'F2	RF4	RF1_final R'F1	-

On constate ainsi que pour la réduction à potentiel imposé à pH = 7,5, les spectres EXAFS (figure 4.42.a) et les transformées de Fourier (figure 4.42.b) des produits formés à partir des deux phases initiales sont quasiment identiques (références RL4 et RF2). On peut donc en

déduire que les phases réduites possèdent sensiblement la même structure qui est très proche de celle de la magnétite comme le montre les spectres d'absorption enregistrés au seuil du fer (figure 4.42.c). Ces résultats sont par ailleurs confortés par la diffraction des rayons X qui permet d'identifier la magnétite comme composé majoritaire, même si l'on détecte des traces d'hydroxyde de fer II dans le cas de la réduction de la ferrihydrite. Afin d'obtenir des résultats plus complets, en particulier sur la proportion des phases formées si elles ont toutes été identifiées, deux approches pourraient être employées. Une première serait de réaliser des modèles structuraux pour la magnétite et l'hydroxyde de fer II, et de simuler des spectres EXAFS de mélanges de phases de référence. La seconde approche consiste en la synthèse en atmosphère inerte de l'hydroxyde ferreux, puis la réalisation de mélanges de $\text{Fe}(\text{OH})_2$ et de Fe_3O_4 à différentes teneurs. Ces mélanges seraient analysés, toujours en atmosphère inerte, par absorption des rayons X et diffraction des rayons X. Cette approche, plus délicate à cause de l'instabilité à l'air de $\text{Fe}(\text{OH})_2$ permettrait en plus de connaître les limites de détection des deux techniques vis-à-vis de chacune des deux phases.

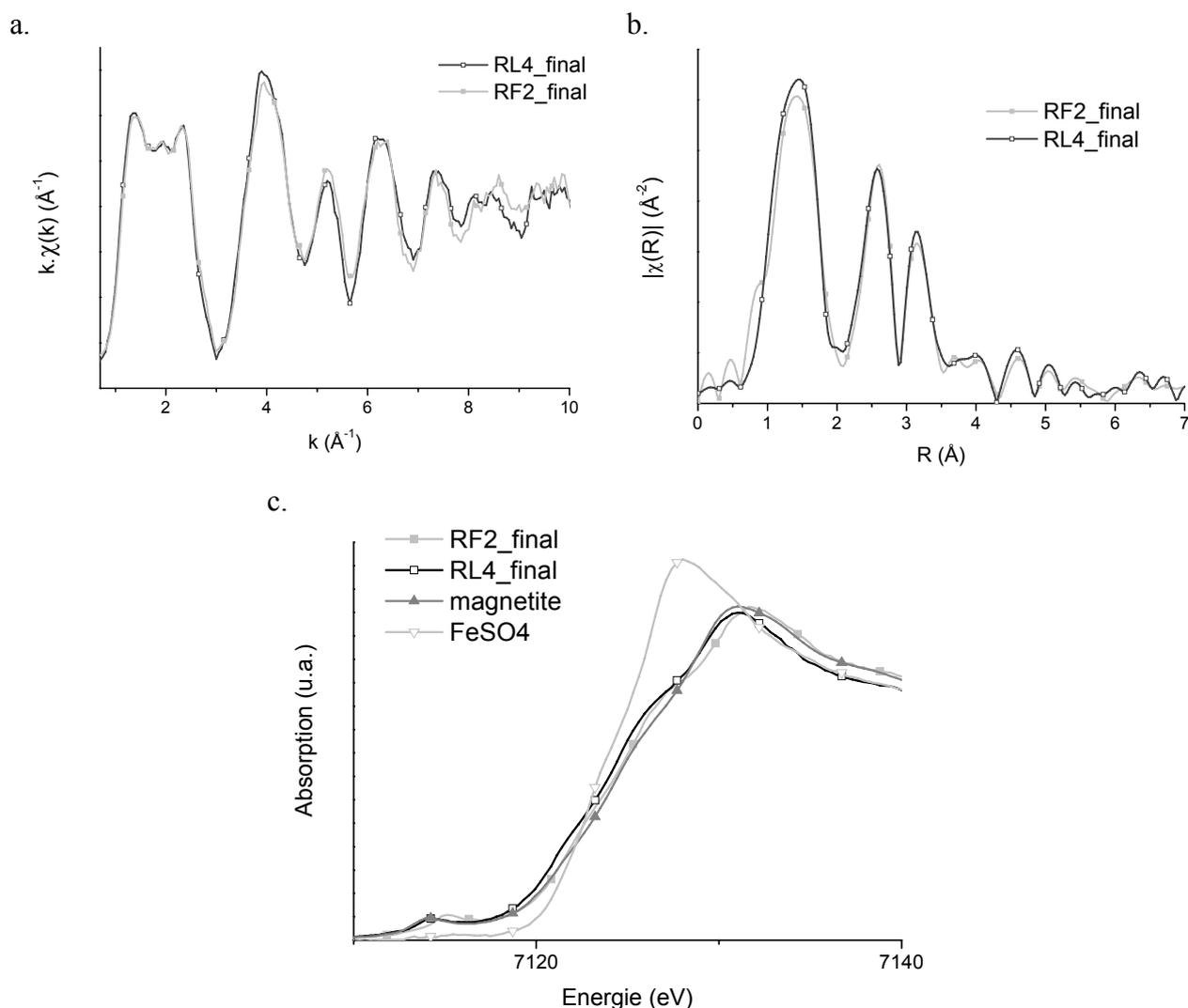


Figure 4.42 : a. Spectres EXAFS b. Transformées de Fourier et c. Spectres d'absorption enregistrés au seuil du fer après réduction de lépidocrocite (RL4_final) et de ferrihydrite 2 raies (RF2_final) en solution NaCl (0,1 mol.L⁻¹) à pH=7,5 et comparaison à des spectres de magnétite et de sulfate de fer II.

De même, les spectres EXAFS (figure 4.43.a) et les transformées de Fourier (figure 4.43.b) des produits RL3 et RF1 formés à pH = 9 à potentiel imposé et RF4 obtenu à p = 7,5 à courant imposé sont très proches. On peut en déduire que les structures des produits réduits lors de ces trois expérimentations sont également très proches. Cette analyse est confortée par l'examen des spectres d'absorption. Dans les trois cas, le seuil semble présenter deux bosses, d'énergies proches ($E_1 = 7126,8$ eV et $E_2 = 7129,5$ eV). La première, pour les plus faibles énergies, correspond à un fer II, elle est par ailleurs plus marquée pour le produit RF4 (courant imposé à pH = 7,5) que pour les deux autres (RL3 et RF1). La seconde bosse est quant à elle décalée vers les basses énergies par rapport au seuil de la magnétite et elle est plus marquée pour les produits RL3 et RF1 que pour RF4. On peut donc en déduire que l'on est en présence de deux phases : $\text{Fe}(\text{OH})_2$ et Fe_3O_4 qui ont été identifiées par DRX. De plus, il semble que l'hydroxyde ferreux soit majoritaire par rapport à la magnétite, surtout dans les produits issus de la réduction à courant imposé à pH = 7,5 (RF4) et à pH = 9 (RL3). Là encore, une modélisation des spectres EXAFS serait nécessaire pour affiner ces résultats qualitatifs.

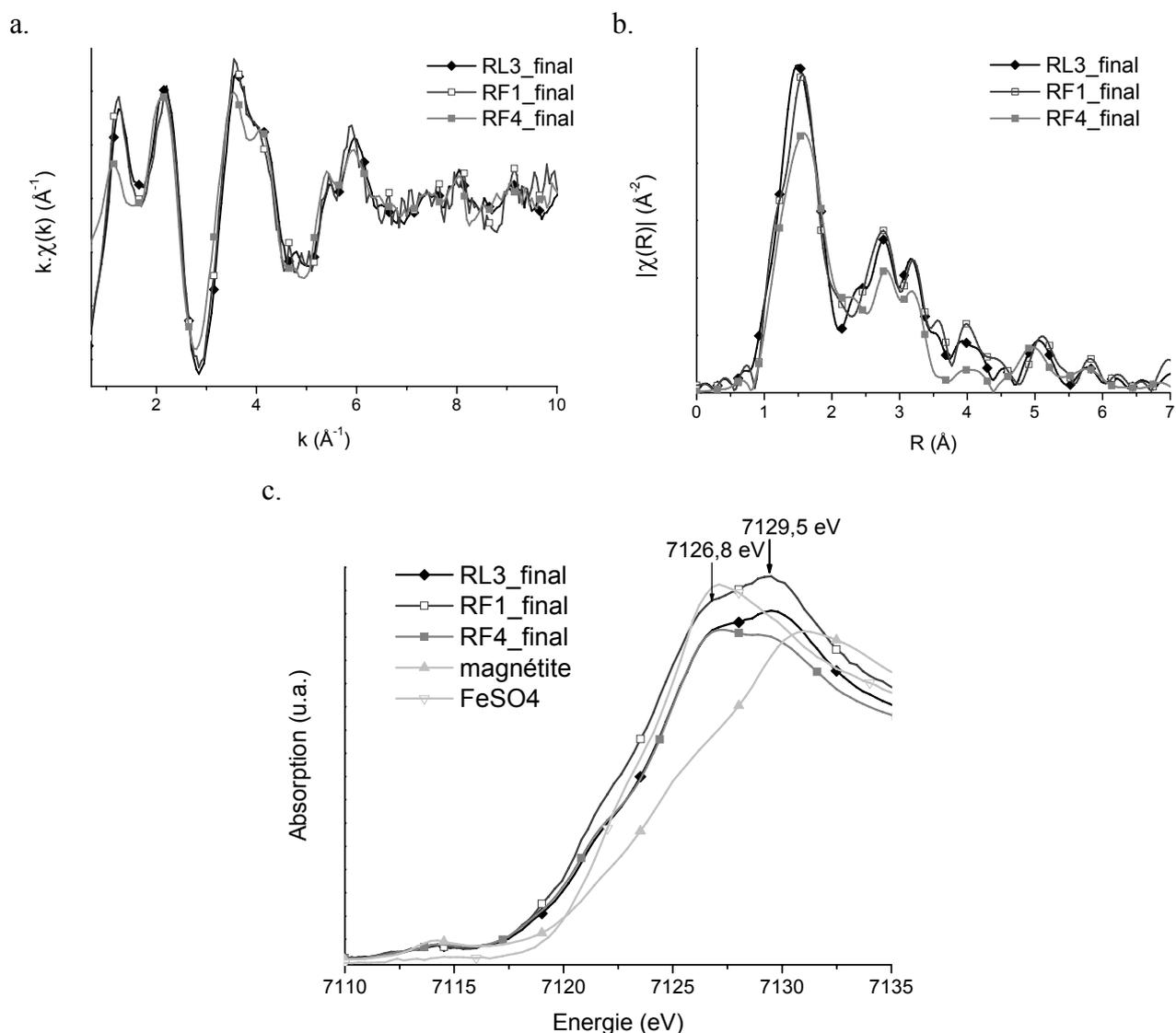


Figure 4.43 : a. Spectres EXAFS, b. Transformées de Fourier et c. Spectres d'absorption enregistrés au seuil du fer sur les composés finaux des expériences RL3 (réduction de lépidocrocite à potentiel imposé à pH=9), RF1 (réduction de ferrihydrite 2 raies à potentiel imposé à pH=9) et RF4 (réduction de ferrihydrite 2 raies à courant imposé à pH=7,5). Comparaison avec les spectres d'absorption de la magnétite et du sulfate de fer II.

Pour conclure, on peut proposer pour les expériences de réduction de la lépidocrocite et de la ferrihydrite 2 raies par potentiel imposé le tableau de synthèse simplifié suivant (tableau 4.6).

Tableau 4.6 : Récapitulatif simplifié des résultats obtenus à potentiel imposé.

pH/E(V/ECS)	pH = 7,5 -1 V/ECS	pH = 9 -1 V/ECS
Phase		
Lépidocrocite	Fe ₃ O ₄	Fe(OH) ₂ majoritaire + Fe ₃ O ₄
Ferrihydrite 2 raies	Fe ₃ O ₄ + ε Fe(OH) ₂	Fe(OH) ₂ + Fe ₃ O ₄

On peut également noter que les résultats obtenus en mode potentiel imposé sont en bonne cohérence avec les données thermodynamiques présentées sur les diagrammes de Pourbaix du système fer – eau en milieu NaCl 0,1 mol.L⁻¹ ([Fe_{totale}] = 10⁻³ mol.L⁻¹). Deux diagrammes ont été tracés, afin de faire apparaître respectivement les phases de lépidocrocite (figure 4.44.a) et de ferrihydrite (figure 4.44.b). On constate que lorsque l'on impose un potentiel à un pH de 7,5, on traverse principalement le domaine de la magnétite, phase effectivement observée majoritairement à ce pH. De même, lorsque l'on impose un potentiel dans un milieu à pH = 9, les domaines de la magnétite et de l'hydroxyde ferreux sont traversés, ce qui est cohérent avec la détection de ces deux phases.

Dans le cas du mode courant imposé, qui conduit, même à pH = 7,5, à la formation prépondérante d'hydroxyde ferreux, il n'est pas possible de discuter des résultats obtenus par rapport aux diagrammes de Pourbaix, dans la mesure où ce mode de réduction entraîne des changements locaux du pH.

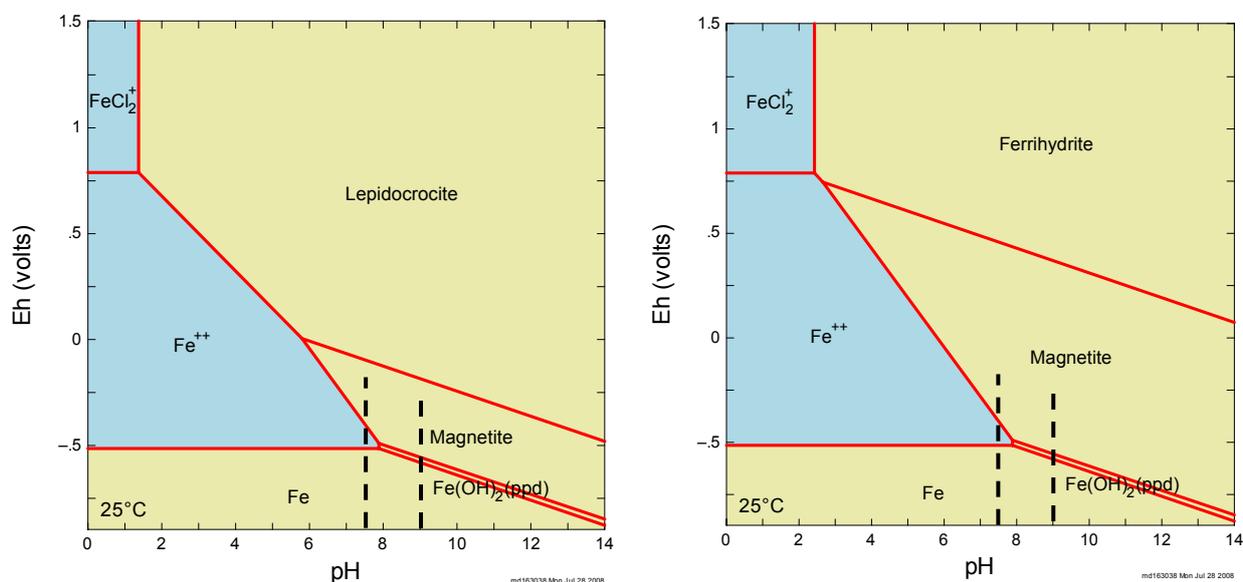


Figure 4.44 : Diagramme de Pourbaix pour le système fer – eau en milieu NaCl 0.1 M ([Fe_{totale}] = 10⁻³ mol.L⁻¹). **a.** Phase de goéthite masquée pour faire apparaître la lépidocrocite et **b.** Phases de goéthite et de lépidocrocite masquée pour faire apparaître la phase de ferrihydrite.

2.3. Réoxydation de phases de synthèse réduites en couplage XAS et DRX

Lors de la dernière étape du cycle humidification-séchage, les phases réduites au cours des processus de corrosion se ré-oxydent. La nature des phases formées lors de la réoxydation des deux phases identifiées lors des expériences de réduction en cellule *in situ* a donc été étudiée. Deux protocoles ont été suivis pour cette étude. D'une part, la réoxydation à la suite de l'expérience de réduction, après avoir de nouveau rempli la cellule avec le même milieu d'étude ($\text{NaCl } 0,1 \text{ mol.L}^{-1}$ à $\text{pH} = 7,5$ ou $\text{pH} = 9$). Dans ce cas, la réoxydation se fait en milieu désaéré, en imposant un potentiel oxydant de $+ 800 \text{ mV/ECS}$, valeur déterminée d'après la littérature [41], et cette réoxydation est suivie *in situ* par diffraction des rayons X et/ou absorption des rayons X. L'autre protocole de réoxydation consiste à remettre la pastille à l'air, généralement en laissant quelques gouttes d'électrolyte à sa surface, et à réaliser une analyse plusieurs semaines après cette remise à l'air.

2.3.1. Réoxydation *in situ* en milieu désaéré

La réoxydation *in situ* en milieu désaéré en imposant un potentiel de $+ 800 \text{ mV/ECS}$ a pu être faite dans le cas des expériences RL4, de réduction de la lépidocrocite à $\text{pH} = 7,5$, et RF4 (réduction de la ferrihydrite en mode courant imposé à $\text{pH} = 7,5$). La phase réduite pour ces deux expériences est de nature différente, il s'agit principalement de magnétite dans le cas de l'expérience RL4, et d'hydroxyde ferreux pour l'expérience RF4.

La comparaison du seuil d'absorption des phases réduite et des phases réoxydées montre un décalage vers les plus hautes énergies qui doit correspondre à une augmentation du degré d'oxydation du fer donc à une réoxydation effective (figure 4.45 et figure 4.46). En effet, pour l'échantillon RL4, composé essentiellement de magnétite, le seuil passe de 7126 eV à $7127,1 \text{ eV}$ et dans le cas de l'échantillon RF4, composé essentiellement d'hydroxyde ferreux, le seuil se décale de $7124,7 \text{ eV}$ à $7127,1 \text{ eV}$. De plus, on constate également que le seuil des produits ré-oxydés se situe entre les seuils de la magnétite (7126 eV) et de la maghémite ($7128,1 \text{ eV}$).

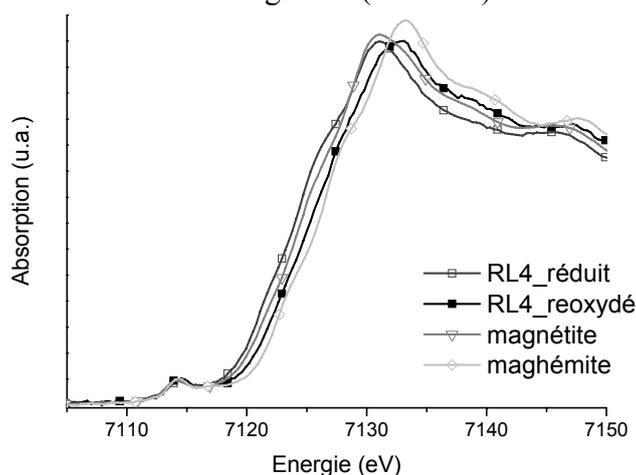


Figure 4.45 : Spectres d'absorption enregistrés au seuil du fer sur l'échantillon réduit de l'expérience RL4 (magnétite) avant et après sa réoxydation à $\text{pH} = 7,5$. Comparaison aux spectres d'absorption de la magnétite et de la maghémite.

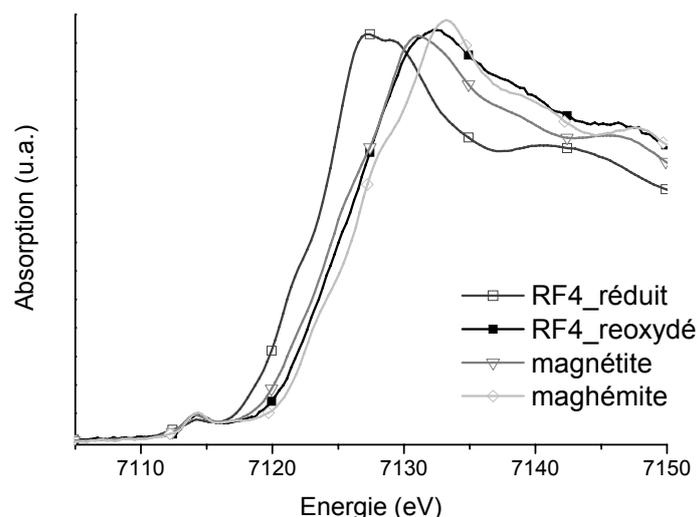


Figure 4.46 : Spectres d'absorption enregistrés au seuil du fer sur l'échantillon réduit de l'expérience RF4 (hydroxyde ferreux) avant et après sa réoxydation à pH = 7,5. Comparaison aux spectres d'absorption de la magnétite et de la maghémite.

Les spectres EXAFS et les transformées de Fourier associées enregistrés après la réoxydation des phases Fe_3O_4 et $\text{Fe}(\text{OH})_2$ montrent que le ou les produits après réoxydation possèdent une structure proche de celles des phases de référence magnétite et maghémite³⁷ (figure 4.47). Si l'on compare l'amplitude des deuxième et troisième contributions du signal des transformées de Fourier, on constate que la maghémite présente des amplitudes moins importantes que la magnétite. Les amplitudes associées aux produits de réoxydation de l'expérience RF4 sont très proches de celles de la maghémite, alors que celles de l'expérience RL4 sont intermédiaires entre la maghémite et la magnétite. On peut donc supposer pour les deux expériences de réoxydation la formation d'un mélange de maghémite et de magnétite, la maghémite étant probablement en part plus importante dans le cas de RF4.

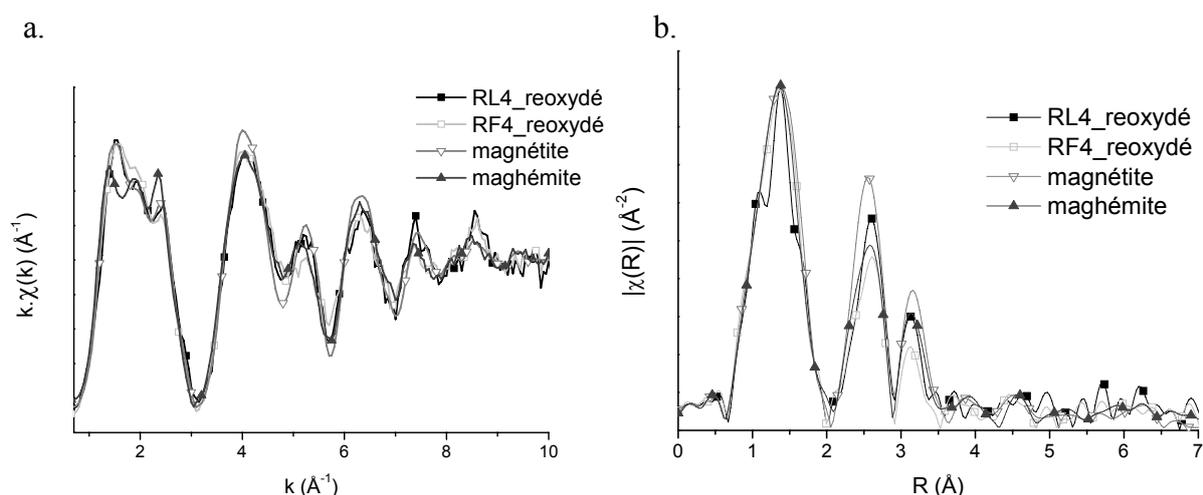


Figure 4.47 : a. Spectres EXAFS et b. Transformées de Fourier des phases obtenues après la réoxydation de la magnétite et de $\text{Fe}(\text{OH})_2$ en milieu NaCl ($0,1 \text{ mol.L}^{-1}$) à $\text{pH}=7,5$ et comparaison avec des références de magnétite et de maghémite.

³⁷ On peut noter sur la TF RL4_ré-oxydé un épaulement anormal au niveau de la première contribution. Il est lié à un problème de statistique d'acquisition, puisqu'un seul spectre a pu être enregistré sur cette phase ré-oxydée.

Une expérience de réoxydation *in situ* a également pu être réalisée en diffraction des rayons X, sur une pastille de lépidocrocite réduite à courant imposé à pH = 9, donc composée principalement de $\text{Fe}(\text{OH})_2$ avec une faible proportion de Fe_3O_4 . Sur cet échantillon, la réoxydation en milieu désaéré en imposant un potentiel de + 800 mV/ECS entraîne l'apparition de nouveaux pics, qui semble bien correspondre aux fiches JCPDF de la magnétite et de la maghémite, sans permettre toutefois de trancher entre ces deux phases, qui, comme on l'a vu, ont des structures très proches.

En conclusion, le suivi par diffraction des rayons X et absorption des rayons X semble indiquer que la réoxydation en milieu désaéré réalisée en imposant un potentiel oxydant conduit à la formation d'une ou plusieurs phases proche de la maghémite et de la magnétite. Il est difficile de trancher entre ces deux phases tant leurs structures sont proches. Cependant, l'augmentation du degré d'oxydation lors de la réoxydation permet d'exclure la présence de magnétite seule. On peut donc supposer la présence soit d'un mélange de magnétite et de maghémite, soit d'une phase intermédiaire entre les deux.

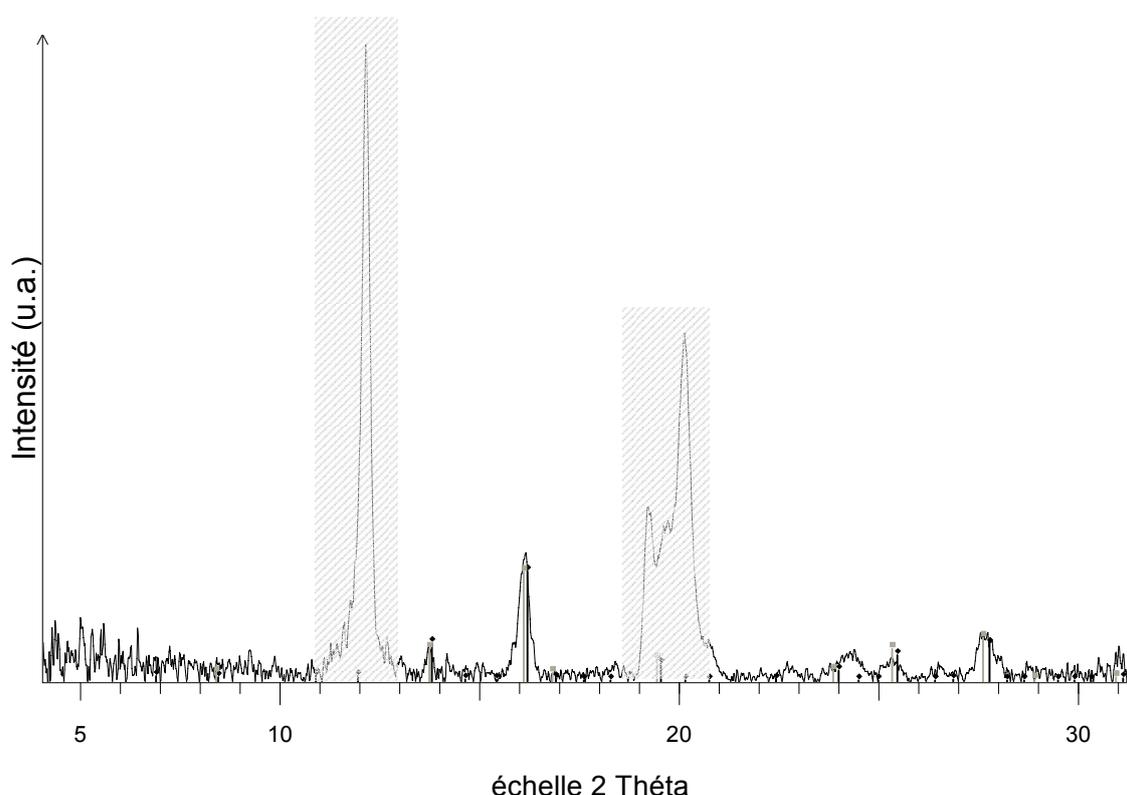


Figure 4.48 : Diffractogramme de l'échantillon R'L3 ($\text{Fe}(\text{OH})_2 + \varepsilon \text{Fe}_3\text{O}_4$) ré-oxydé à pH = 9. Comparaison avec les fiches JCPDF de la maghémite (en noir, PDF n°39-1346) et de la magnétite (en gris, PDF n°19-0629). Les zones grisées correspondent au graphite ($\lambda = 0,070932 \text{ nm}$).

2.3.2. Réoxydation après la remise à l'air

Après les expériences de réduction et de réoxydation en cellule *in situ*, les pastilles utilisées ont été remises au contact de l'atmosphère, et stockées en dessiccateur à l'abri de l'humidité. Trois mois après cette remise à l'air, plusieurs diagrammes de microdiffraction des rayons X ont été réalisés sur différentes pastilles.

Quatre diagrammes de microdiffraction réalisés en divers endroits de la pastille de l'expérience RL4, c'est-à-dire de la lépidocrocite réduite en magnétite sous potentiel imposé puis réoxydée en milieu désaéré avant d'être laissée à l'air, permettent l'identification de deux espèces différentes. Sur trois des quatre diffractogrammes enregistrés, dont un exemple est donné sur la figure 4.49.b, la fiche JCPDF la plus proche correspond à celle de la maghémite. Sur ce diagramme de diffraction, l'ensemble des pics associés à la maghémite sont présents. Les fiches JCPDF de la magnétite et de la maghémite étant très proches, il est souvent délicat d'affirmer la présence de l'une plutôt que l'autre phase. Toutefois, les pics de diffraction de la magnétite pure présentent un léger décalage vers les petits angles par rapport à ceux de la maghémite pure, et sont de ce fait en moins bon accord avec ceux du diffractogramme expérimental, ce qui semble confirmer la présence de maghémite. Sur le quatrième diffractogramme enregistré sur cet échantillon, on identifie la présence de lépidocrocite (figure 4.49.a). Cette phase pourrait être un résidu non réduit lors de l'application du potentiel négatif. Cependant, la présence de résidus orangés en surface, apparus après la remise à l'air de la pastille, laisse penser qu'elle a été formée par un processus d'oxydoréduction et de précipitation dans l'électrolyte résiduel sur la pastille en présence d'oxygène gazeux. Sur la pastille RL3, c'est-à-dire de la lépidocrocite réduite principalement en $\text{Fe}(\text{OH})_2$ sous potentiel imposé puis remise à l'air avec un peu d'électrolyte résiduel à sa surface, la remise en atmosphère sèche durant trois mois permet là encore d'identifier la maghémite (figure 4.50.b) et la lépidocrocite (figure 4.50.a).

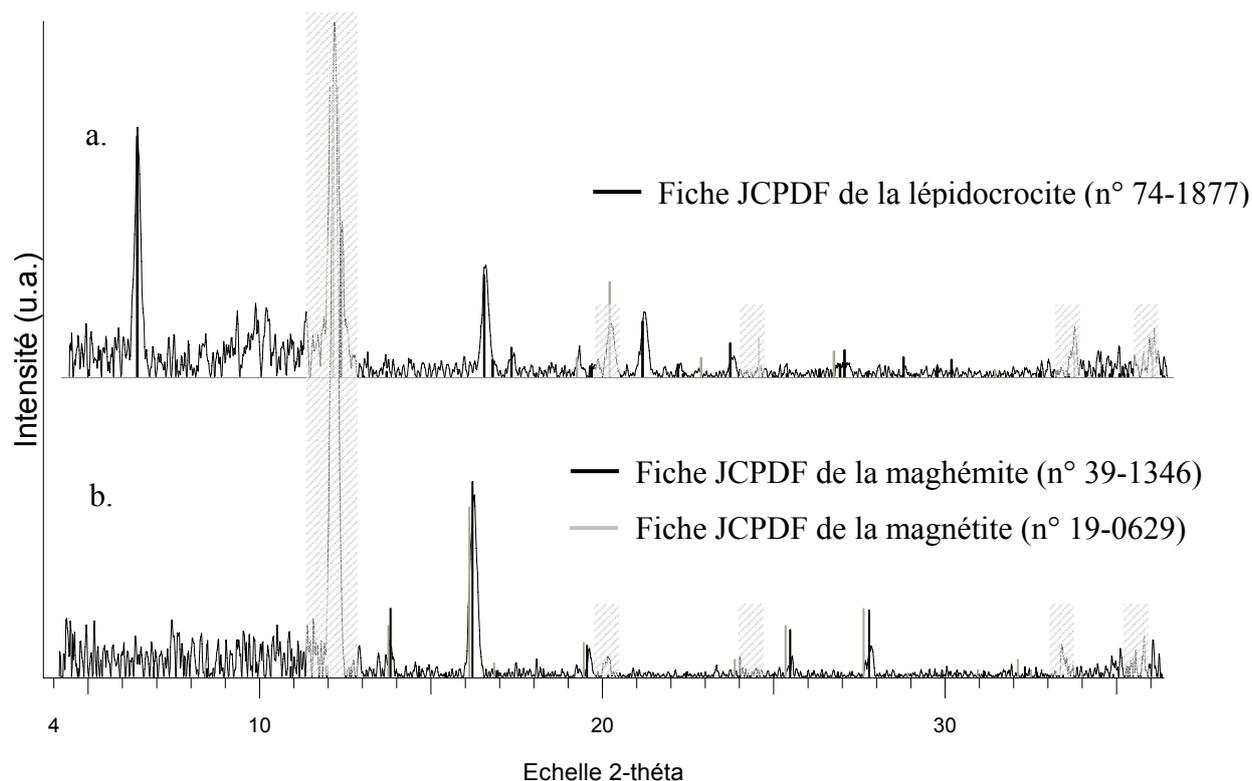


Figure 4.49 : Diffractogrammes de la pastille RL4 (réduction à potentiel imposée à $\text{pH} = 7,5$ puis mise à l'air pendant trois mois). **a.** Présence de lépidocrocite (en noir, PDF n°74-1877) et **b.** Présence de maghémite (en noir, PDF n°39-1346) et/ou la magnétite (en gris, PDF n°19-0629) ($\lambda = 0,070932 \text{ nm}$).

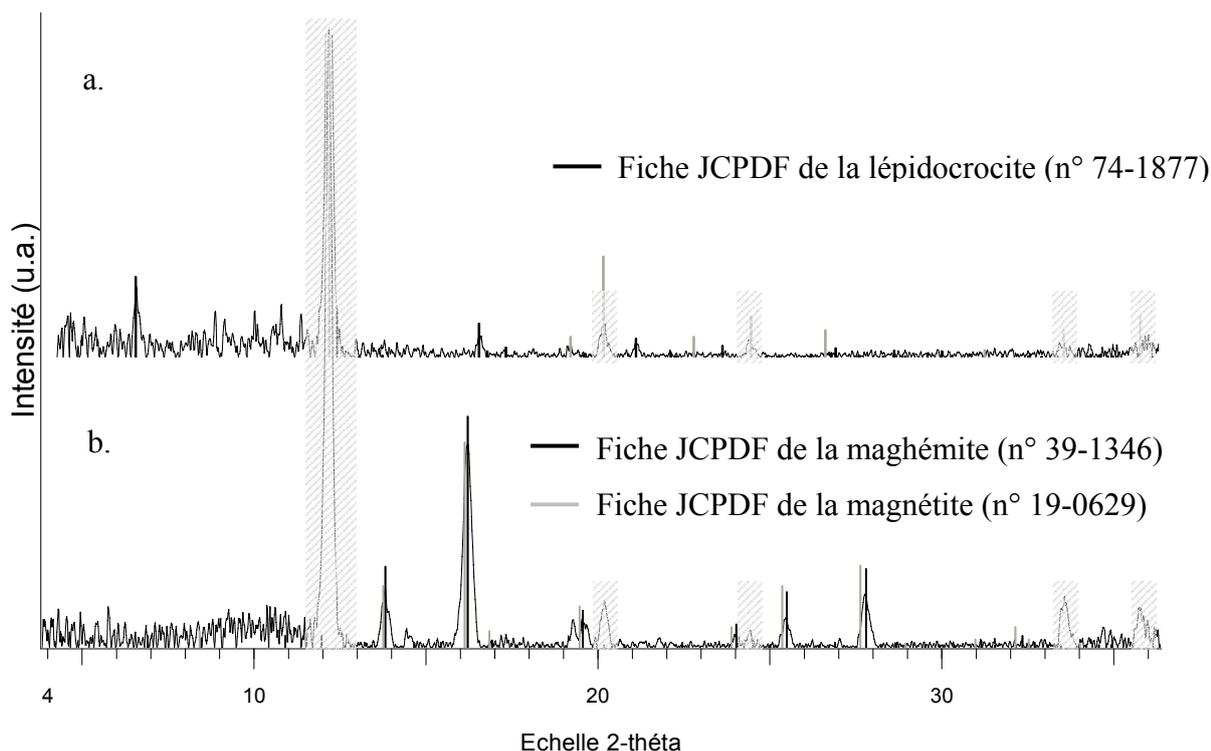


Figure 4.50 : Diffractogrammes de la pastille RL3 (réduction à potentiel imposée à pH = 9 puis mise à l'air pendant trois mois). **a.** Présence de lépidocrocite (en noir, PDF n°74-1877) et **b.** Présence de maghémite (en noir, PDF n°39-1346) et/ou la magnétite (en gris, PDF n°19-0629) ($\lambda = 0,070932$ nm).

Les pastilles de ferrihydrite 2 raies réduites à potentiel imposé en magnétite avec des traces de $\text{Fe}(\text{OH})_2$ à pH = 7,5 (RF2) et en hydroxyde de fer II contenant un peu de magnétite à pH = 9 (RF1) puis remises à l'air avec de l'électrolyte résiduel à la surface et placée en dessiccateur pendant trois mois conduisent là encore toutes deux à des résultats comparables. Il y a principalement formation de maghémite (figure 4.51).

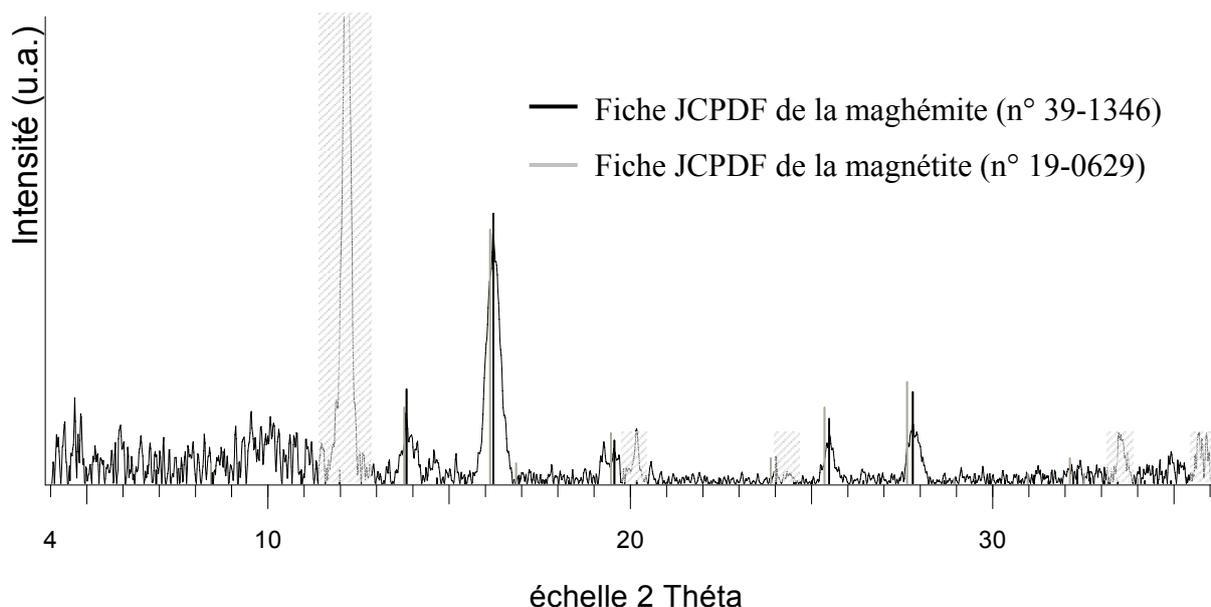


Figure 4.51 : Diffractogramme de la pastille RF2 (réduction à potentiel imposé à pH = 7,5 puis mise à l'air pendant trois mois). Comparaison avec la fiche JCPDF de la maghémite (en noir, PDF n°39-1346) et de la magnétite (en gris, PDF n°19-0629) ($\lambda = 0,070932$ nm).

Des analyses en microspectrométrie Raman ont également été effectuées, notamment sur les pastilles initialement constituées de ferrihydrite 2 raies. Sur les spectres Raman acquis après trois mois de remise à l'air, la grande proportion de graphite rend difficile l'obtention d'un spectre exploitable. Cependant, comme le montre la figure 4.52, les phases de lépidocrocite et de ferrihydrite/feroxyhyte ont été identifiées sur les échantillons issus des expérimentations RF1 et RF2. De même, un des spectres obtenu sur l'échantillon issu de l'expérience RL3, bien que bruité, montre la présence de ferrihydrite/feroxyhyte également sur cet échantillon.

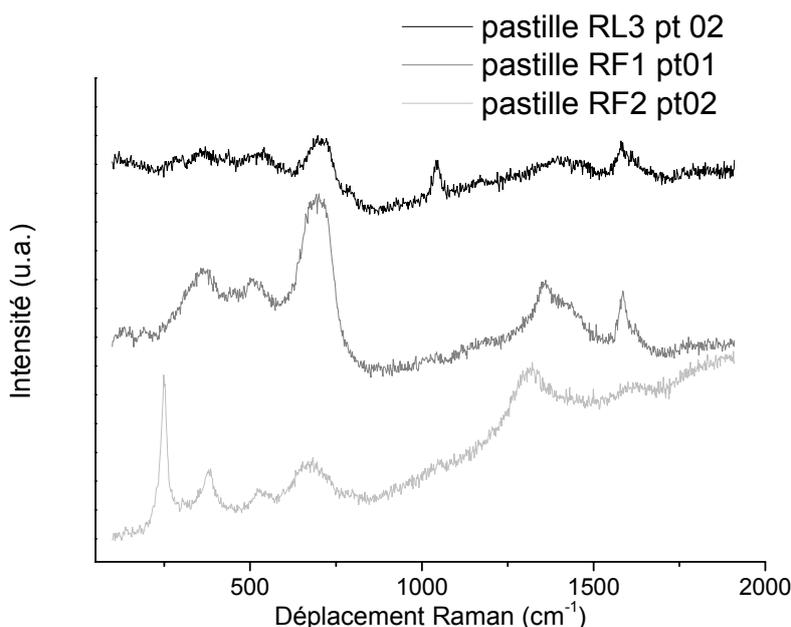


Figure 4.52 : Spectres micro-Raman obtenus sur les échantillons issus des expériences RF1, RF2 et RL3. Conditions d'acquisition : Conditions d'acquisition : 300 secondes, 80 μ W, $\varnothing = 6 \mu$ m. Les pics à 1046 cm^{-1} et 1581 cm^{-1} correspondent respectivement au tampon pH utilisé et à du graphite.

2.3.3. Synthèse sur la réoxydation

La réoxydation sous un potentiel imposé de + 800 mV/ECS en milieu désaéré semble conduire à la formation d'une phase de structure proche de la maghémite, avec un degré d'oxydation intermédiaire entre la magnétite (2,66) et la maghémite (III).

La mise à l'air des pastilles après les essais de réduction (suivis ou non de réoxydation) *in situ* semble conduire à la formation d'une phase de structure proche de celle de la maghémite avec un peu de lépidocrocite et de ferrihydrite/feroxyhyte. La lépidocrocite a été identifiée par diffraction des rayons X sur des zones de pastilles, initialement composées de lépidocrocite, présentant des reflets orangés. Cette dernière phase pourrait s'être formée à partir de l'électrolyte résiduel à la surface des pastilles, par précipitation ou oxydation au contact du dioxygène de l'air. L'utilisation de la microspectrométrie Raman a confirmé la présence de lépidocrocite, que ce soit sur des échantillons initialement formés de lépidocrocite ou de ferrihydrite 2 raies. Cette technique a également permis d'identifier la ferrihydrite/feroxyhyte sur des échantillons initialement composés de ferrihydrite 2 raies ou de lépidocrocite.

2.4. Bilan sur les expériences en cellule

La réduction *in situ* couplée à la diffraction des rayons X et à l'absorption des rayons X permet de mettre en évidence deux principaux facteurs qui déterminent la nature de la phase formée. Le premier facteur est le pH. En effet, pour les expériences menées à potentiel imposé, un pH de 7,5 conduit à la présence majoritaire de magnétite, alors qu'un pH de 9 conduit à celle d'hydroxyde ferreux. Le second facteur est le mode de réduction choisi. En effet, pour deux expériences menées à $\text{pH} = 7,5$, le fait d'imposer un potentiel conduit comme on l'a dit à la présence majoritaire de magnétite, alors que lorsqu'on impose un courant, l'apport constant d'électrons conduit à la formation largement préférentielle d'hydroxyde de fer II, même en milieu neutre. Ce second facteur semble ainsi prévaloir sur le pH.

Lors de la réoxydation en milieu désaéré par application d'un potentiel anodique, la phase formée semble posséder une structure proche de celles de la maghémite et de la magnétite, et un degré d'oxydation intermédiaire entre ceux de ces deux phases. Les analyses menées sur plusieurs pastilles après trois mois de remise à l'air sec montrent que la présence résiduelle d'électrolyte en surface des pastilles conduit localement à la précipitation de lépidocrocite et de ferrihydrite/feroxyhyte.

Chapitre 5 :

Discussion

Chapitre 5 : Discussion

Les résultats obtenus ont permis de mettre en évidence la complexité morphologique et structurale du système de corrosion développé en conditions de corrosion atmosphérique sous abri. De plus, les expériences de remise en corrosion en milieu marqué ont montré que cette complexité entraîne des localisations variables des sites de réduction de l'oxygène, ce qui suggère différents mécanismes d'altération. Enfin, les expériences en cellule *in situ* sur les phases, dites réactives, du système de corrosion, ont souligné l'influence prépondérante du milieu sur la nature de la phase formée. Ce chapitre a pour objectif de discuter l'ensemble de ces résultats, afin de proposer des mécanismes de corrosion pouvant se mettre en place lorsqu'un objet ferreux déjà couvert d'une couche de produits de corrosion est placé dans des conditions de corrosion atmosphérique sous abri. Les mécanismes avancés permettront de discuter de l'apport de ce travail à l'établissement d'un diagnostic de réactivité des couches de produits de corrosion, ainsi qu'à la modélisation actuelle des phénomènes de corrosion atmosphérique sous abri du fer.

1. Le système de corrosion : nature et réactivité des phases

La caractérisation du système de corrosion a permis d'identifier plusieurs phases au sein de la couche dense. Celle-ci est constituée d'une matrice de goethite α -FeOOH, phase composée de cristallites qui semblent, au moins en partie, être de taille nanométrique. Dans certaines fissures de la zone externe de la couche de produits de corrosion, l'akaganéite β -FeOOH a été

identifiée. Il semble que cette phase précipite très localement, dans les fissures, là où le chlore, apporté par l'atmosphère, est passé en solution dans l'électrolyte.

La lépidocrocite γ -FeOOH, souvent tenue pour l'unique phase réactive du système de corrosion [41, 61], a également été identifiée. Cependant, elle reste minoritaire et se présente de façon isolée, principalement dans la zone externe de la couche. Cette observation est en contradiction avec plusieurs travaux qui la considèrent comme la phase majoritaire des systèmes de corrosion développés à court ou moyen termes [48, 17, 49], mais en accord avec d'autres portant sur la corrosion à très long terme [75].

Enfin, la matrice de goethite est traversée de marbrures apparaissant claires en microscopie optique, qui peuvent être ou non connectées au métal. Ces marbrures, dont la nature et la structure sont difficiles à déterminer et souvent discutées, sont susceptibles d'intervenir dans les mécanismes. Aussi leur description a été réalisée le plus finement possible. Un résultat important, apporté tant par la microspectrométrie Raman que par la micro-spectroscopie d'absorption des rayons X, est l'absence de magnétite Fe_3O_4 . Ce résultat est en opposition avec plusieurs travaux [65, 52, 61]. Cependant, dans ces cas, l'identification de magnétite s'appuyait sur des analyses en diffraction des rayons X de poudres, technique qui ne permet pas une identification univoque de cette phase. Les investigations menées au cours de ce travail à l'aide de plusieurs techniques d'analyse microfocalisées ont montré l'absence de magnétite à l'échelle microscopique dans les couches de produits de corrosion anciennes. Ces analyses indiquent qu'une minorité des marbrures est composée de maghémite γ - Fe_2O_3 , la majorité étant constituée d'une phase peu cristallisée de type ferrihydrite et/ou feroxyhyte δ -FeOOH. La distinction entre ferrihydrite 2 raies, ferrihydrite 6 raies et feroxyhyte n'a pas pu être réalisée expérimentalement. Toutefois, la formation de la ferrihydrite 6 raies nécessite un pH inférieur à 3 et une température proche de 100°C [15]. Il est donc peu probable que cette phase puisse être formée dans les conditions de la corrosion atmosphérique sous abri. En revanche, il est plus difficile de trancher entre la ferrihydrite 2 raies et la feroxyhyte. Si l'on considère leurs protocoles de synthèse [15], ces deux phases se forment sur une large gamme de pH, la ferrihydrite 2 raies par hydrolyse de solutions de Fe III à des pH supérieurs à 3 et la feroxyhyte par oxydation rapide de $\text{Fe}(\text{OH})_2$ (ajout de H_2O_2 ou exposition à l'air) [15]. On pourrait donc considérer que la formation de feroxyhyte est plus probable, dans les conditions de la corrosion atmosphérique. Cependant, la présence d'impuretés (silicium...) dans une solution de sels de fer II peut favoriser la formation de ferrihydrite 2 raies [15]. Compte tenu du nombre important d'éléments mineurs présents dans le système de corrosion, on ne peut exclure la présence de cette phase. On peut ainsi simplement conclure que les marbrures sont majoritairement composées d'une phase peu cristallisée, pouvant être de type ferrihydrite 2 raies ou feroxyhyte, ou encore un mélange des deux. Cependant, dans la mesure où ces deux phases sont peu cristallisées et présentent des propriétés très proches, l'incertitude sur la nature exacte de ces marbrures claires ne modifiera pas réellement la discussion sur les mécanismes de corrosion qui va suivre.

2. Mécanismes de la corrosion atmosphérique sous abri

La complexité des couches de produits de corrosion formées à très long terme semble indiquer l'implication de plusieurs mécanismes d'altération. Cette hypothèse est confortée par les résultats obtenus en microanalyse par réaction nucléaire qui mettent en évidence différents sites de précipitation de l'oxygène 18 sur les échantillons remis en corrosion dans un milieu marqué. En particulier, la nature du processus d'altération semble principalement dépendre de la présence ou de l'absence de marbrures réductibles connectées au substrat métallique.

Dans un premier temps, le mécanisme de corrosion atmosphérique à long terme sera décrit dans le cas où une marbrure de phases réactives en réduction est connectée au métal. Les autres cas possibles, absence de phase fortement réductible, îlot de phase réactive non connecté au métal..., seront présentés dans une seconde partie. Ces deux mécanismes seront discutés en tenant compte des propriétés respectives de la couche d'oxydes, morphologie, réseaux de fissures et de pores, et de l'électrolyte. Un dernier paragraphe sera consacré à une discussion comparative des mécanismes prenant place en conditions atmosphériques et dans les liants hydrauliques.

2.1. Mécanismes par l'intermédiaire d'une phase réductible connectée au métal

Le premier mécanisme proposé intervient dans le cas d'une couche de produits de corrosion peu fissurée présentant une marbrure de phase réductible connectant le métal et la zone externe de la couche dense. Il sera présenté en suivant les trois étapes du cyclage en humidité : le mouillage, l'étape humide et le séchage.

2.1.1. Etape de mouillage

Pendant l'étape de mouillage, c'est-à-dire lorsque le film d'électrolyte sature progressivement la couche de produits de corrosion, l'oxydation du fer, qui libère des électrons, est possible grâce à la réaction cathodique de réduction des phases réactives connectées au métal. La marbrure initiale étant faiblement conductrice, la réduction doit débuter au voisinage du métal à l'endroit où la marbrure est en contact avec celui-ci afin de consommer les électrons produits par l'oxydation du substrat métallique (figure 5.1.a). Dans l'hypothèse où la phase réduite nouvellement formée peut conduire les électrons, on peut supposer une propagation de la réduction dans la marbrure (figure 5.1.b à d). Si la phase formée n'est pas conductrice, on peut penser que la réduction restera confinée à la zone de contact entre la marbrure et le métal et cessera rapidement. Il est aussi possible que ce mécanisme, basé sur la conductivité de la phase réduite soit en concurrence, en présence de fissures, avec un mécanisme de dissolution, de la phase de degré d'oxydation III, et de migration des ions Fe^{3+} à l'interface métal/oxyde. La connectivité de la marbrure ne serait alors plus nécessaire dans ce cas et cette éventualité sera reprise par la suite (paragraphe 2.3.1).

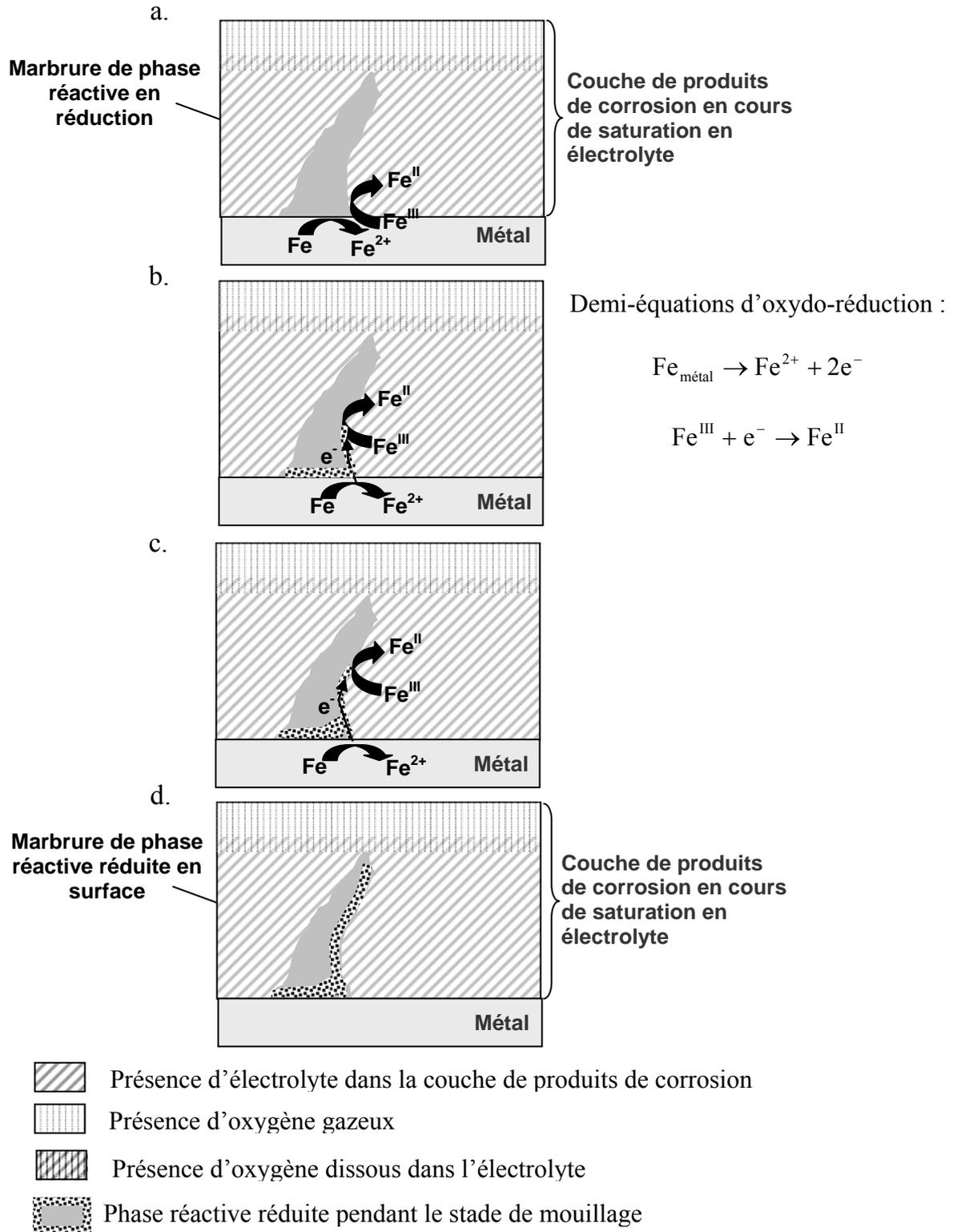


Figure 5.1 : Schéma du mécanisme réactionnel pendant l'étape de mouillage, dans le cas d'une marbrure de phase réactive connectée au métal.

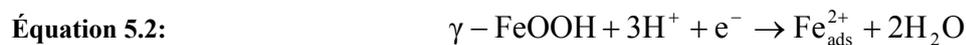
Les expériences de réduction en cellule *in situ* ont montré que le pH et le mode de réduction ont une influence prépondérante sur le produit final de la réduction. Pour la lépidocrocite et la ferrihydrite 2 raies, elle conduit à la formation de deux phases, plus ou moins mélangées, la magnétite Fe₃O₄ et/ou l'hydroxyde ferreux Fe(OH)₂ et ce, quelle que soit la nature de la phase initiale. Par ailleurs, lorsque la réduction est réalisée en imposant un potentiel de -1 V/ECS, la formation de magnétite est favorisée à pH = 7,5 alors que celle de l'hydroxyde ferreux l'est à pH = 9. En revanche, les expériences menées en appliquant un courant de -100 µA.mg⁻¹ conduisent, dans tous les cas, à la formation d'hydroxyde ferreux.

Deux mécanismes sont mentionnés dans la littérature pour la réduction de la lépidocrocite [41, 90] :

- o Le premier est un mécanisme en phase solide, proposé pour des réductions réalisées à un pH voisin de 6, qui permet la transformation de la lépidocrocite en une phase de degré d'oxydation II de type γ-Fe.(OH).(OH), en formant un « gel » conducteur électronique à la surface de la lépidocrocite [41].



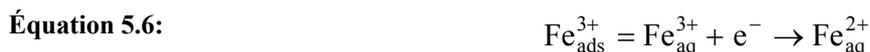
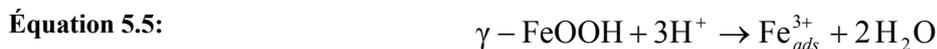
- o Le second mécanisme a été proposé après des expériences sur une large gamme de pH, couplant les analyses électrochimiques et des mesures par microbalance à quartz. Ce couplage a permis d'affirmer que la réduction de la lépidocrocite implique un ratio du nombre de protons sur le nombre d'électrons égal à 3, non compatible avec une réaction à l'état solide qui n'implique l'échange que d'un seul proton et d'un seul électron [90]. Ce second mécanisme procède donc par dissolution-reprécipitation.



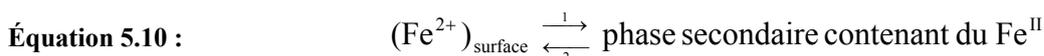
Or les réductions couplées à un suivi structural *in situ* ont montré que la phase initiale, lépidocrocite ou ferrihydrite, disparaissait avant la détection de la phase réduite. On peut donc poser l'hypothèse qu'une dissolution précède l'étape de réduction.

Un mécanisme qui implique une première étape de dissolution de la phase réactive contenant le fer III avant la réduction peut donc être proposé. Dans ce mécanisme, deux alternatives peuvent être avancées pour la réduction du fer III en fer II. En effet, on peut soit observer d'abord une solvatation du fer III en ions Fe³⁺ puis réduction de ces ions Fe³⁺ en ions Fe²⁺ (équation 5.6), soit une réduction des ions Fe³⁺ encore absorbés en surface de la phase mère en ions Fe²⁺ adsorbés qui peuvent ensuite passer en solution (équation 5.7). Les ions Fe_{aq}²⁺ formés dans les deux cas précipitent ensuite pour former une espèce réduite contenant du

fer II (équation 5.8). Les deux processus respectent le rapport de trois protons pour un seul électron, et ne représentent en réalité qu'une différence de localisation des espèces par rapport au modèle de la double couche de Stern [5]. En effet, l'équation 5.6 revient à positionner les ions Fe^{3+} dans la couche diffuse de Gouy-Chapman, alors que le cas de l'équation 5.7 les place dans la couche compacte, ou zone de Helmholtz. Cette hypothèse pourrait expliquer la formation d'un « gel de phase réduite » en surface observée par Stratmann [41, 90], tout en respectant le ratio de trois électrons pour un proton observé par Antony [90].



On peut ainsi combiner les hypothèses de Stramann [41, 90], Antony *et al.* [90] avec la réflexion menée ici pour proposer le mécanisme de réduction « simplifié » suivant :



La formation d'une phase secondaire de type Fe(II) (équation 5.10), et donc la réduction en surface de la phase initiale (équation 5.9), sont favorisées par une augmentation de pH [90]. Dans le cas de film minces, et dans les milieux confinés, où la concentration en oxygène est plus faible, la libération en solution d'ions Fe^{2+} due à l'oxydation du métal entraîne une légère acidification du milieu, avec un pH voisin de 6 [90]. Or cette acidification du milieu semble entraîner une diminution de la vitesse de dissolution de la phase réactive et favoriser la présence de la magnétite comme produit de la réduction, au détriment de l'hydroxyde de fer II. Cependant, la magnétite n'a pas été identifiée dans les produits de corrosion anciens analysés au cours de ce travail. Deux arguments peuvent être avancés pour expliquer l'absence de magnétite dans les échantillons anciens. Tout d'abord, la phase réduite peut se réoxyder lors de l'application d'un courant anodique mais surtout au contact de l'air pour former une phase proche de la maghémite, ce qui expliquerait l'absence de magnétite lors des analyses des produits de corrosion. D'autre part, on ne peut exclure la présence dans les couches anciennes d'éléments mineurs (éléments endogènes et polluants) qui peuvent modifier le pH, et favoriser la précipitation de l'hydroxyde ferreux. Citons par exemple le carbonate de calcium CaCO_3 détecté lors des analyses quantitatives par spectroscopie infrarouge à des teneurs voisines de 5 %_{mass}, ce qui implique la présence d'ions carbonates CO_3^{2-} dans l'électrolyte. Or cet anion est une base faible qui favorise la formation de rouilles vertes, phases se formant normalement en milieu neutre à légèrement basique [157]. La présence de ces anions dans l'électrolyte conduit à un milieu légèrement basique, favorable à la formation de $\text{Fe}(\text{OH})_2$.

Enfin, d'autres facteurs peuvent aussi avoir une influence sur la nature de la phase formée lors de la réduction de la lépidocrocite et/ou de la ferrihydrite, comme la composition de la

solution ou la vitesse de réduction, c'est-à-dire la densité de courant imposée, et les conditions hydrodynamiques, ou le mode d'apport des électrons au système [90]. Le couplage des mesures électrochimiques avec une caractérisation structurale *in situ* a permis de montrer que pour un même milieu (même solution, même pH), on observe sur une poudre de ferrihydrite 2 raies la formation de magnétite en mode potentiel imposé, et celle d'hydroxyde ferreux en mode courant imposé. Il semble donc bien y avoir une influence des conditions électrochimiques sur la nature de la phase formée. Le mode de courant imposé est vraisemblablement plus proche de la réalité et dans la mesure où il conduit à la formation largement préférentielle d'hydroxyde ferreux, on peut supposer que c'est cette phase qui se forme principalement lors de la réduction des marbrures réductibles pendant l'étape de mouillage.

2.1.2. Etape humide

Au début de cette étape, rappelons que dans le cas évoqué ici, le système de corrosion est composé d'un certain nombre de marbrures réactives connectées au métal et partiellement réduites en une phase conductrice contenant du fer II. C'est maintenant l'oxygène gazeux dissous dans l'électrolyte, qui remplit les pores et les fissures de la couche, qui est susceptible de se réduire à la place des phases réactives lorsqu'il arrive, par diffusion³⁸, à proximité d'un site cathodique.

Les résultats obtenus lors de la remise en corrosion d'échantillons en atmosphère marquée semblent montrer que dans le cas de marbrures connectées au métal, l'oxygène dissous dans l'eau vient se réduire à l'extrémité externe de ces marbrures, comme le montre l'accumulation d'oxygène 18 détecté à cet endroit (figure 4.10). Deux hypothèses sont alors possibles pour expliquer cette localisation :

- La phase réduite étant une espèce conductrice, elle permet le transport des électrons et peut donc servir de site cathodique pour la réduction de l'oxygène. On observe alors les mécanismes schématisés sur la figure 5.2.a, avec un découplage de la réaction anodique d'oxydation du métal à l'interface métal/oxyde et de la réaction de réduction de l'oxygène en pointe externe de marbrure.
- La seconde réaction d'oxydo-réduction qui peut avoir lieu est l'oxydation de la phase contenant des Fe^{II} en pointe de marbrure qui provoquera la réduction du dioxygène dissous (figure 5.2.b).

³⁸ En fonction de la taille des pores, d'autres mécanismes peuvent éventuellement se mettre en place. Ce point sera discuté dans les paragraphes suivant.

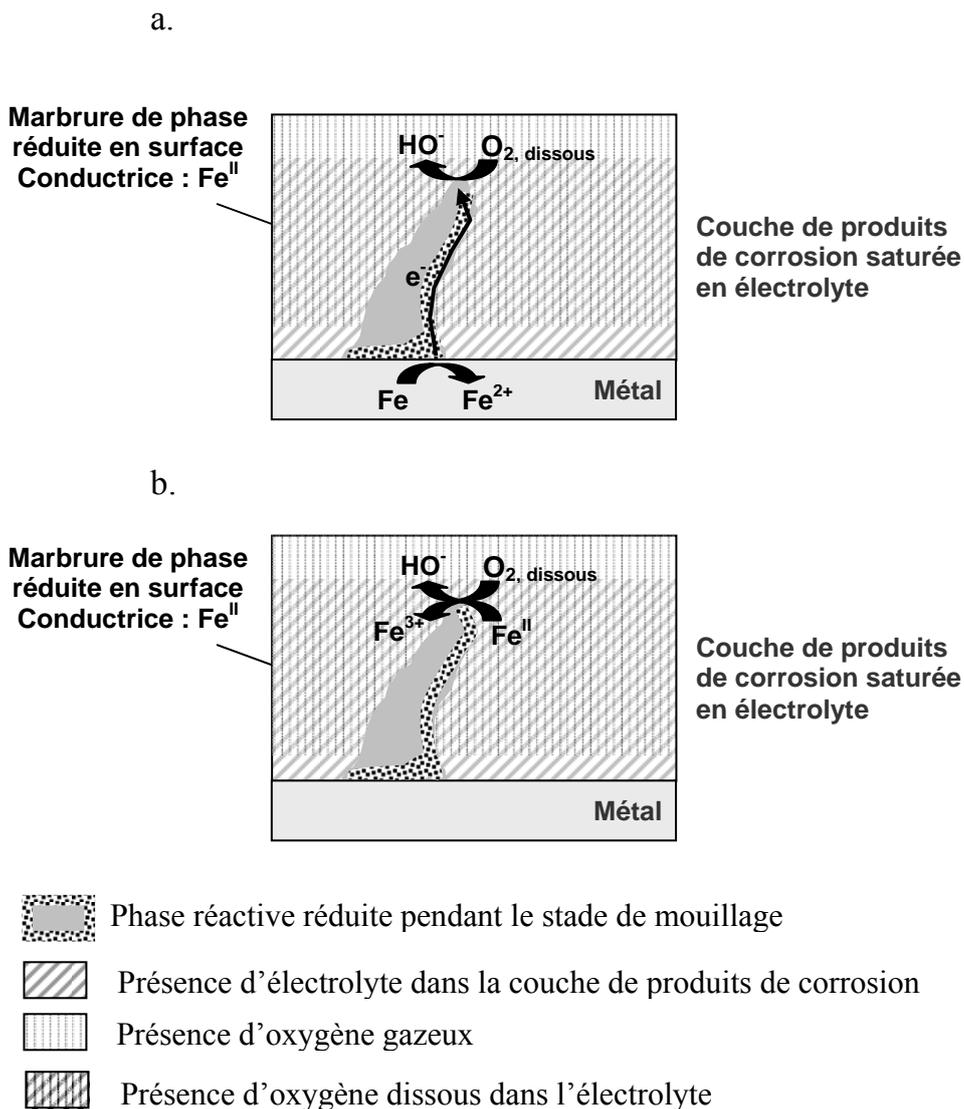


Figure 5.2 : Schématisation des mécanismes réactionnels possibles pendant l'étape humide, dans le cas d'une marbrure de phase réactive connectée au métal. **a.** oxydation du fer et réduction de l'oxygène découplées ; **b.** oxydation de la phase réduite dans l'étape de mouillage et réduction de l'oxygène.

En fonction des propriétés de conduction de la phase à l'état réduit formée lors du mouillage on peut imaginer une concurrence de ces mécanismes. Ainsi, plus la phase réduite est conductrice et plus la délocalisation de la réaction d'oxydation est aisée et la corrosion du substrat métallique importante.

En l'absence de données sur la conduction de la phase réduite, il est cependant possible de comparer les potentiels redox standards des différents couples concernés. Sachant que le potentiel standard E° du couple Fe^{3+}/Fe^{2+} est 0,77 V/ENH (Electrode Normale à Hydrogène) et que celui du couple Fe^{2+}/Fe est -0,44 V/ENH, et même si les potentiels d'électrodes dans les conditions du milieu sont différents des potentiels standard, la différence de 0,77 à -0,44

est probablement suffisante pour que l'oxygène oxyde dans un premier temps le fer métallique, avant d'oxyder la phase contenant du fer II.

Au cours de cette seconde partie du mécanisme l'oxydation du substrat métallique et la réduction de l'oxygène par l'intermédiaire des marbrures conductrices sont découplées et durent tant que l'apport d'oxygène au système est maintenu, et que l'épaisseur de l'électrolyte permet la saturation en liquide des pores nanométriques à la surface desquels se font les réactions.

2.1.3. Etape de séchage

Lorsque les conditions d'humidité relative et de température entraînent une diminution de l'épaisseur du film d'électrolyte, le système de corrosion est progressivement asséché. Tant que l'épaisseur d'électrolyte est comprise entre celle du stade mouillé et une épaisseur critique, les réactions d'oxydo-réduction perdurent, et vont même s'accélérer car l'oxygène doit diffuser à travers une couche d'électrolyte de plus en plus fine pour atteindre les sites cathodiques (figure 5.3.a). Cependant, lorsque l'on atteint l'épaisseur d'électrolyte critique, plusieurs phénomènes se produisent.

D'une part, la concentration des ions Fe^{2+} dans l'électrolyte à l'interface métal/produits de corrosion augmente à cause de la diminution du volume de l'électrolyte et de l'accélération des réactions d'oxydation du fer qui en découle. Lorsque la concentration devient suffisamment importante, les ions Fe^{2+} précipitent avec les ions hydroxydes HO^- du milieu en formant, selon toute probabilité, un hydroxyde ferreux $Fe(OH)_2$. Cet hydroxyde de fer II se transforme en phases de type $FeOOH$, en suivant par exemple le schéma réactionnel proposé par Misawa [30]. Ces précipités vont alors bloquer les sites anodiques d'oxydation du fer.

Une seconde réaction d'oxydation est également possible au cours du séchage, ou lorsqu'il n'y a plus d'électrolyte. Il s'agit de la réoxydation de la phase réduite au niveau des marbrures où le fer est à la valence Fe^{II} . Les expériences de réoxydation menées en cellule *in situ* ont suggéré plusieurs possibilités :

- La formation d'une phase ou d'un mélange de phases de degré d'oxydation entre ceux de la magnétite et de la maghémite, avec une structure spinelle. Ce résultat est compatible avec la présence de marbrures de maghémite dans les produits de corrosion anciens.
- La formation de lépidocrocite ou de ferrihydrite/feroxyhyte.

La nature de la phase formée semble surtout dépendre des conditions de réoxydation (en présence d'électrolyte désaéré ou par mise à l'air, vitesse...). En effet, la formation de la phase de type magnétite/maghémite a été observée expérimentalement lorsque l'on applique un potentiel anodique, ou immédiatement après la remise à l'air des échantillons. En revanche, la lépidocrocite ou la ferrihydrite/feroxyhyte ont été détectées après plusieurs semaines à l'air, lorsqu'un peu d'électrolyte était resté à la surface des électrodes. Ainsi, en fonction de la rapidité de séchage donc de la vitesse de la réoxydation, il semble que l'on

puisse observer soit une transformation progressive en maghémite/magnétite, soit une régénération de la ferrihydrite, ou encore une transformation en lépidocrocite.

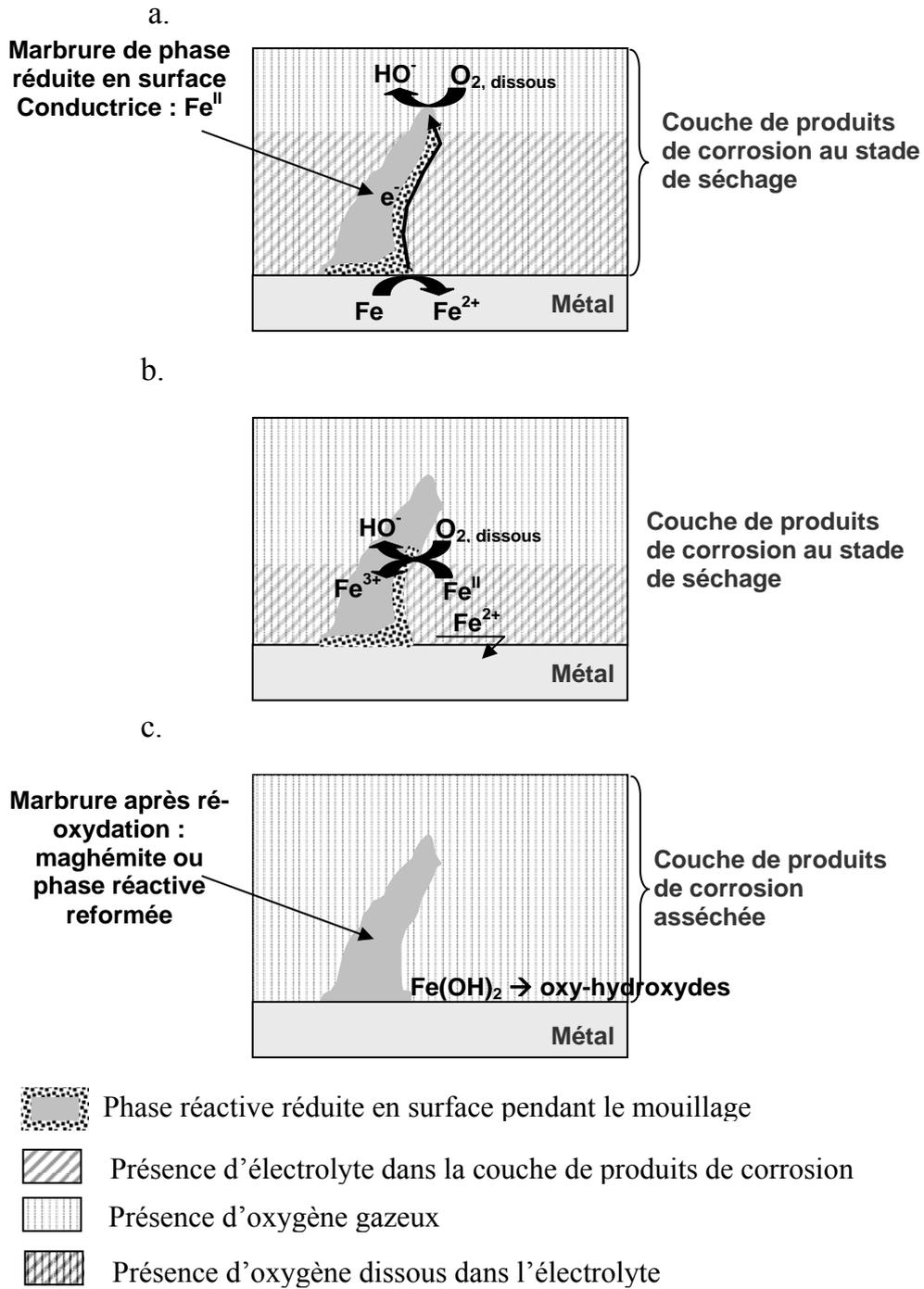


Figure 5.3 : Schématisation des mécanismes possible pendant l'étape de séchage, dans le cas d'une marbrure de phase réactive connectée au métal.

2.1.4. Synthèse

Le mécanisme proposé dans le cas d'une marbrure de phase réactive connectée au métal peut se résumer ainsi :

- lors du mouillage, on observe une oxydation du fer et la réduction de la phase réactive constituant la marbrure, pour former une phase conductrice de type $\text{Fe}(\text{OH})_2$.
- Cette phase conductrice devient une zone cathodique pour la réduction de l'oxygène dans l'étape humide du cycle, l'oxydation du fer restant la réaction anodique.
- Au cours du séchage, la diminution de l'épaisseur de l'électrolyte entraîne dans un premier temps une augmentation des vitesses de corrosion du substrat métallique, avant que les limites de solubilité des espèces oxydées ne soient atteintes, la réduction de l'oxygène dissous restant la réaction cathodique.
- A la fin de l'étape de séchage, on observe la réduction de l'oxygène et la réoxydation des phases réduites formées pendant l'étape de mouillage. Cette réoxydation conduit à la régénération d'une phase réactive, ou à la formation de maghémite.

Le mécanisme proposé pour les couches de corrosion épaisses est proche de ceux exposés dans la littérature pour les couches minces de produits de corrosion [57, 95]. En effet, dans ce cas, les études électrochimiques semblent mettre en avant un découplage des réactions anodique d'oxydation du fer et cathodique de réduction de l'oxygène de part et d'autre de la phase dite de « lépidocrocite réduite » conductrice. Dans le cas de marbrures connectées au métal et traversant une grande partie de la couche de produits de corrosion, les études menées en milieu marqué apportent une preuve analytique de la délocalisation des sites de réduction de l'oxygène et permettent d'avancer le mécanisme proposé ici. La principale différence entre les modèles réside dans la nature de la phase réactive qui est pour certains auteurs la lépidocrocite alors que dans le cas des systèmes anciens, il s'agit des phases de type ferrihydrite/feroxyhyte, sans exclure le cas hypothétique d'une zone étendue de lépidocrocite connectée au métal et traversant la couche de produits de corrosion. Cependant, pour les couches épaisses, ce mécanisme n'est pas le seul à pouvoir être invoqué, en particulier si la marbrure réductible n'est pas connectée au métal ou encore s'il n'y en a pas.

2.2. Mécanisme dans les autres cas

Dans le cas où aucune marbrure de phase réactive n'est connectée au métal, les expériences de remise en corrosion en milieu marqué montrent non plus une augmentation localisée de la teneur en oxygène ^{18}O dans la couche, mais une dispersion de cet isotope dans l'ensemble de la couche dense. Il faut cependant noter que l'enrichissement isotopique est supérieur près des fissures du réseau primaire lorsqu'elles sont présentes. Ces observations conduisent à concevoir un autre mécanisme que le précédent.

2.2.1. Etape de mouillage

Lors de la formation du film d'électrolyte à la surface de l'objet, les phases disséminées dans la couche dense et susceptibles de se dissoudre, vont former des ions $\text{Fe}_{\text{aq}}^{3+}$ selon l'équation 5.11. Ces phases sont représentées sous forme d'un îlot sur la figure 5.4. Il s'agit de zones de taille variable, qui peuvent être composées des phases de type ferrihydrite/feroxyhyte ou de lépidocrocite ou encore de goethite nanocristallisée plus réactive en réduction et que l'on peut également supposer plus soluble.



Les ions $\text{Fe}_{\text{aq}}^{3+}$ formés lors de cette dissolution sont en mesure de migrer par diffusion dans l'ensemble du système de corrosion. Cette migration peut avoir pour origine un gradient de concentration ionique, ou encore un gradient électrostatique induit par des différences de charge dans le système de corrosion, par exemple. Certains ions Fe^{3+} sont susceptibles dans ces conditions de migrer jusqu'au métal, où ils se réduiront alors en provoquant l'oxydation du fer (figure 5.4.c). Les ions Fe^{2+} formés par les deux demi-équations d'oxydo-réduction ont la possibilité à leur tour de migrer dans la couche dense de produits de corrosion, les moteurs de cette migration étant identiques.



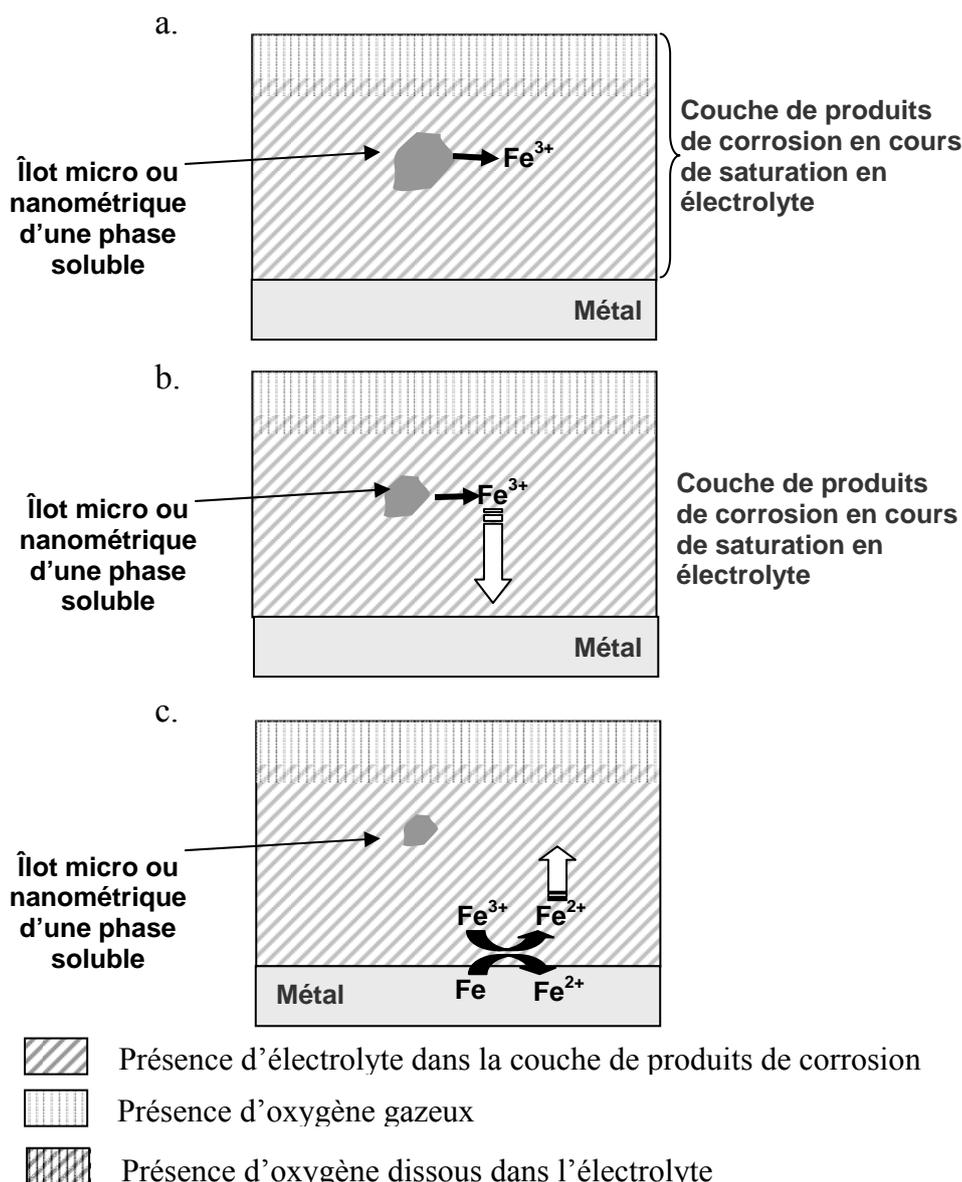


Figure 5.4 : Schématisation des mécanismes possibles pendant l'étape de mouillage, dans le cas où aucune marbrure de phase réactive n'est connectée au métal.

2.2.2. Etape humide

Comme précédemment, au cours de cette phase, l'oxygène gazeux dissous dans l'électrolyte, va lui aussi diffuser (figure 5.5.a) mais à partir de la zone externe des produits de corrosion vers l'interface métal/oxyde. Lors de sa rencontre avec les ions $\text{Fe}_{\text{aq}}^{2+}$ ayant migré à partir de l'interface métal/oxyde, il peut se produire une réaction d'oxydo-réduction locale (figure 5.5.b) avec la réduction de l'oxygène gazeux et l'oxydation du Fe^{2+} en Fe^{3+} , et éventuellement, précipitation des espèces formées, le milieu étant basique à cause de la formation des ions HO^- à la fois dans l'étape humide et lors de la réduction de O_2 dissous.



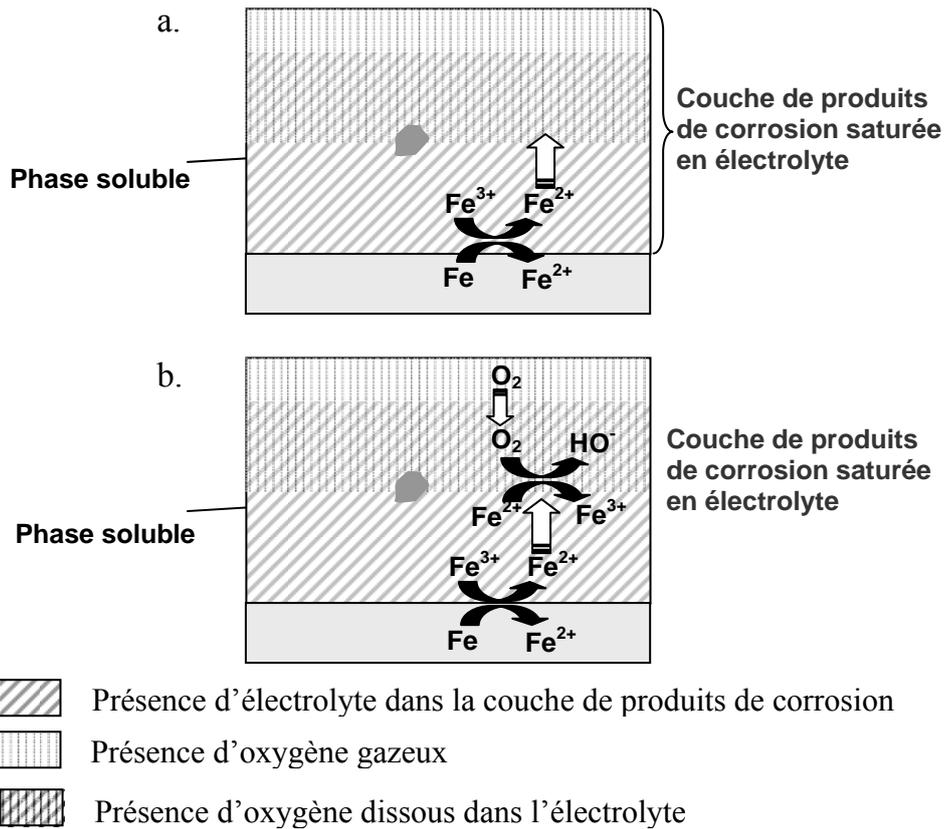


Figure 5.5 : Schématisation des mécanismes réactionnels possibles pendant l'étape humide, dans le cas où aucune marbrure de phase réactive n'est connectée au métal.

2.2.3. Etape de séchage

Au cours de la phase de séchage, la diminution de l'épaisseur de l'électrolyte va accentuer le processus de précipitation des espèces Fe^{3+} et HO^- formés lors de l'étape humide. Cette précipitation va entraîner la formation de phases plus ou moins solubles, qui pourront ou non prendre part aux processus de corrosion lors du cycle d'humidification-séchage suivant.

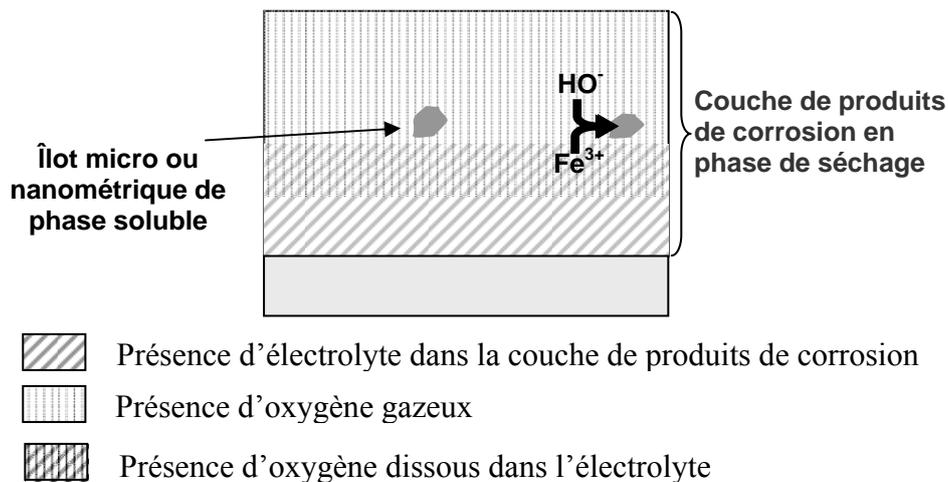


Figure 5.6 : Schématisation des mécanismes possibles pendant l'étape de séchage, dans le cas où aucune marbrure de phase réactive n'est connectée au métal.

2.2.4. Synthèse

Le mécanisme proposé dans le cas où les phases réactives ne sont pas connectées au métal se fonde sur la solubilité des phases présentes dans les couches de produits de corrosion. Lors de la progressive saturation du système en électrolyte, des zones de taille micro ou nanométrique libèrent des ions ferriques par dissolution. Ces ions migrent dans le système de corrosion et une partie d'entre eux, atteignant l'interface métal/oxyde, se réduisent en permettant l'oxydation du substrat métallique. Les ions ferreux formés migrent également dans le système de corrosion, et rencontrent l'oxygène dissous dans l'électrolyte saturant la couche de produits de corrosion. Les ions ferriques et hydroxydes formés lors de l'oxydation des ions ferreux par la réduction de l'oxygène dissous précipitent lors de la phase de séchage, pour former de nouvelles phases plus ou moins solubles et réparties dans l'ensemble du système de corrosion.

Ce type de mécanisme est probablement celui qui se met en place dans le cas où la phase réduite formée autour d'une marbrure n'est pas conductrice.

Les deux mécanismes proposés peuvent donc être en concurrence, et cette concurrence va être favorable à l'un ou à l'autre en fonction de la morphologie et de la nature de la couche de produits de corrosion, ainsi que de la proportion de marbrures connectées.

2.3. Influence des propriétés de la couche de produits de corrosion sur les mécanismes proposés

Les mécanismes, qui peuvent se mettre en place au cours de la corrosion atmosphérique sous abri à très long terme sont multiples, et en grande partie déterminés par la nature et la structure de la couche de produits de corrosion initiale. Par ailleurs, ces mécanismes dépendent de nombreux autres facteurs comme la porosité du système et la répartition des fissures dans le système qui conditionnent sa capacité à s'humidifier ou encore les propriétés de transports des espèces.

2.3.1. Influence des phases oxydées et de leurs propriétés

La réactivité lors des épisodes de réduction électrochimique, la solubilité et la conductivité électronique des différentes phases présentes dans le système peuvent influencer les mécanismes de corrosion.

Ainsi, le premier type de mécanisme ne peut intervenir que lorsqu'une phase réductible est connectée au métal. Les phases les plus réactives, donc susceptibles de se réduire, sont comme on l'a vu la lépidocrocite et les phases de type ferrihydrite/feroxyhyte [27, 28]. Si la lépidocrocite est classiquement citée comme étant la seule phase réactive dans les processus de corrosion atmosphérique [41, 61], elle n'est que minoritaire dans les couches de corrosion épaisses étudiées et, de plus, isolée et située principalement en zone externe. Elle n'est donc pas en contact avec le métal, et il semble peu probable qu'elle intervienne de manière significative dans le premier type de mécanisme. A l'inverse, les phases de type ferrihydrite/feroxyhyte peuvent être présentes sous forme de marbrures connectées au métal.

On peut donc penser que ce sont principalement ces marbrures qui, en se réduisant, vont permettre l'oxydation du métal et pourront intervenir dans le premier mécanisme proposé en formant une phase réduite qui, si elle est conductrice, permettra au processus de se propager dans la marbrure.

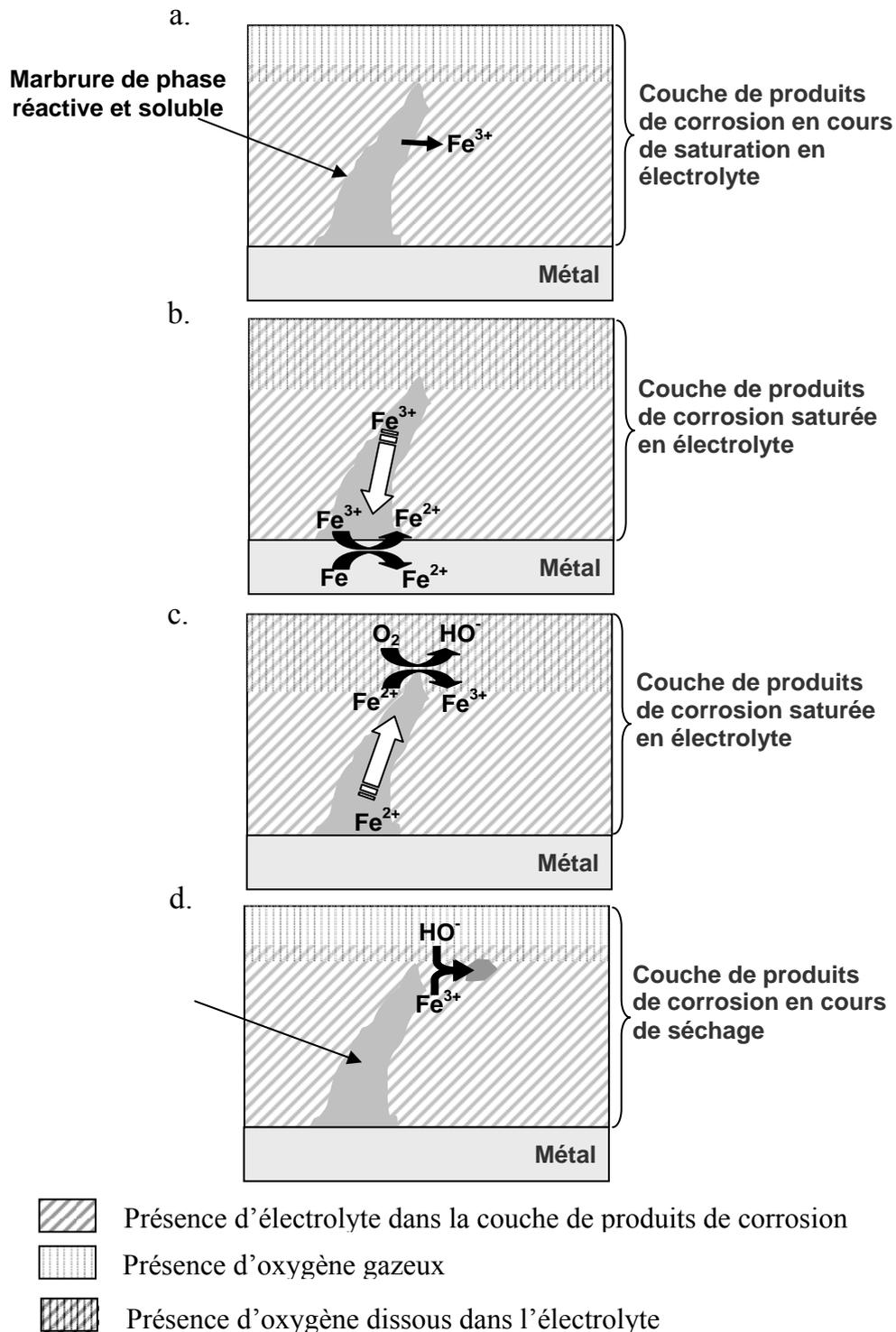


Figure 5.7 : Schématisation d'un mécanisme concurrent pouvant intervenir en cas de marbrure de phase réactive connectée au métal.

Par ailleurs, la revue bibliographique a permis de montrer que les phases de type ferrihydrite/feroxyhyte présentent une solubilité non négligeable. On peut donc envisager la mise en place d'un second mécanisme impliquant la dissolution de la marbrure, soit concurrent de la formation d'une phase réduite conductrice, soit dans le cas où la phase formée n'est pas conductrice. Pour expliquer la concentration en oxygène 18 en bout de marbrure, observée lors de la remise en corrosion en milieu marqué, il faut alors invoquer l'hypothèse que celle-ci, mal cristallisée et plus poreuse, constitue un chemin de diffusion préférentiel pour les ions Fe^{2+} formés à l'interface lors de l'oxydation du fer métallique. Il est donc possible de proposer le mécanisme alternatif présenté sur la figure 5.7.

De même, on peut penser qu'en l'absence de marbrures, le mécanisme agissant par dissolution n'est pas, lui non plus, le seul acteur des processus de corrosion. En effet, la réactivité en réduction de la goethite peut augmenter si cette phase est mal cristallisée ou du moins nanocristallisée [27, 28]. Or on est en droit de supposer que les dissolutions-précipitations successives entraînent un certain désordre structural au niveau des joints de grains des cristallites nanométriques de goethite identifiés dans les produits de corrosion (chapitre 3, figure 3.20). On ne peut dès lors exclure une certaine réactivité en réduction de ces zones mal cristallisées, et supposer qu'un mécanisme différent puisse prendre place. Lors de la formation du film d'électrolyte, on observe une progressive hydratation de la couche de produits de corrosion. Lorsque les fissures millimétriques et nanométriques sont saturées en électrolyte, il est possible d'avoir, au niveau de l'interface métal/oxydes où la goethite mal cristallisée est en contact avec le métal, une réduction de cette goethite et une oxydation de la matrice métallique. Si la phase formée est conductrice la réduction peut alors s'étendre dans la couche dense. Au cours du stade humide stationnaire, l'oxygène dissous est alors susceptible de se réduire au contact de la goethite réduite, provoquant sa réoxydation. En parallèle, les ions métalliques Fe^{2+} et/ou Fe^{3+} formés lors de l'oxydation du substrat métallique migrent dans la couche dense en empruntant les différents réseaux de porosités. Lorsque l'épaisseur de la couche d'électrolyte diminue, la limite de solubilité des différentes espèces peut être atteinte et on forme des hydroxydes de fer II ou de fer III qui se transforme par déshydratation à l'air ou réarrangement structural en oxyhydroxydes de fer selon les schémas réactionnels décrits par Misawa [30].

On peut, par ailleurs, essayer de déterminer la part potentielle de chacun des deux mécanismes, en fonction de la morphologie et de la nature de la couche de produits de corrosion. La proportion de marbrures connectées est faible au regard de l'ensemble des marbrures de phase réactive présentes dans la couche de produits de corrosion. On n'a en effet observé des marbrures de ferrihydrite/feroxyhyte connectées au métal que sur deux des vingt échantillons préparés pour les analyses isotopiques. Même si la vision bidimensionnelle des coupes des couches de produits de corrosion laisse supposer que d'autres marbrures, en apparence non connectées au métal, le sont dans l'espace, on peut conclure que le mécanisme prenant la plus grande part aux processus de corrosion est le second, c'est-à-dire celui qui implique la dissolution des phases réactives.

2.3.2. *Propriétés hydriques de la couche de corrosion*

Pour que le mécanisme de corrosion qui implique la dissolution des phases réactives puisse se mettre en place, il faut que la couche de corrosion soit saturée en électrolyte et que les ions formés puissent migrer dans le système.

Afin de déterminer les cinétiques de corrosion à très long terme, il est nécessaire de savoir quand un film mince d'électrolyte peut se former à la surface des objets ferreux, mais surtout si le réseau de fissures et de pores présent dans les couches de produits de corrosion anciens permet à celles-ci de se saturer en électrolyte. Une fois la saturation de la couche atteinte, il est bien entendu important d'évaluer la durée de la saturation.

Sur les couches de produits de corrosion déjà formées, la surface externe présente un relief très accidenté, permettant une germination aisée des amas de molécules d'eau. Cependant, pour qu'un film continu soit formé à la surface du matériau, il faut savoir si les germes sont stables et peuvent croître, puis coalescer et enfin avoir des données sur la mouillabilité des couches d'oxyde. Le mouillage des couches de produits de corrosion anciennes par l'eau n'a quasiment pas été étudié, aussi seules les études sur des couches plus jeunes, formées par vieillissement accéléré en enceinte climatique pourront être considérées. D'une façon générale, il semble que la présence de rouille sur un substrat métallique améliore sa mouillabilité [158]. On peut donc supposer que les couches anciennes présentent également une bonne mouillabilité et que l'on peut former, même avec une épaisseur d'électrolyte faible, un film mince continu à la surface des échantillons. Le facteur essentiel pour assurer la présence de ce film mince sera l'amplitude et la durée des cycles humidification-séchage, qui sont conditionnées par les dimensions de la pièce, la température et l'humidité relative. Ainsi, sur le site d'Amiens, on a pu constater que l'inertie thermique due à l'épaisseur des murs entraîne un cyclage en humidité lent, sur plusieurs jours, voire plusieurs semaines. Ce cyclage lent laisse probablement assez de temps pour qu'un film mince d'électrolyte soit présent à la surface des échantillons. On peut par ailleurs supposer que la formation et la durée de vie de ce film soient différentes selon la position verticale ou horizontale du substrat métallique.

Au-delà de ce film mince, l'hydratation et la saturation de l'ensemble du système de corrosion sont-elles totales ou partielles ? Comme il a été précisé dans le chapitre 3, la couche dense de produits de corrosion est traversée par trois réseaux de porosités, connectées les uns aux autres et qui se déploient dans l'espace. La facilité d'accès du premier réseau, constitué des fissures de largeur supérieure à la dizaine de micromètres, le rend susceptible d'être rempli ou vidé très rapidement par l'électrolyte. Le remplissage de ce réseau primaire permet, par capillarité, de remplir le réseau secondaire, constitué des fissures de largeur micrométrique. On peut donc supposer que ce réseau est lui aussi rapidement saturé en eau lors de la phase humide du cycle. Ce deuxième réseau sert alors d'intermédiaire pour le remplissage, toujours par capillarité, du réseau tertiaire constitué des pores de quelques dizaines de nanomètres, observé par Dillmann [73]. Pour ce dernier réseau, la taille nanométrique des porosités rend l'accès plus difficile, et donc la saturation moins sûre.

2.3.3. Transport de l'oxygène

Les mécanismes qui peuvent se mettre en place sont donc complexes et concurrents. De plus la nature et les propriétés des phases constitutives de la couche qui viennent d'être évoquées, ne sont pas les seules à jouer un rôle sur ces mécanismes, d'autres facteurs, comme le transport de l'oxygène dans le système, lié à la porosité de celui-ci sont à prendre en compte. Dans le cadre de ce travail, seule la diffusion des espèces sera discutée, même s'il est possible que d'autres mécanismes de transport interviennent dans les couches de produits de corrosion.

Pour que les mécanismes proposés puissent se produire, il faut que l'oxygène dissous dans l'électrolyte soit présent, à un moment ou à un autre du cycle, dans l'ensemble du système de corrosion. Ceci implique que le transport de l'oxygène dans le système saturé soit suffisamment rapide pour que, sur la durée de la phase humide, on puisse observer sa réduction dans l'ensemble de la couche de produits de corrosion, comme cela a été montré par les analyses NRA (chapitre 4, paragraphes 1.2.2 et 1.2.3). Il est possible d'évaluer cette vitesse en utilisant la valeur du coefficient de diffusion effectif de l'oxygène, déterminé par Chitty sur des couches de produits de corrosion multiséculaires saturées en eau : $D_O = 2.10^{-11} \text{ m}^2.\text{s}^{-1}$ [104]. On suppose que la concentration de l'oxygène en surface C_S est égale à la concentration de l'oxygène dissous dans l'eau à 25°C, soit $C_S = C_{(0,t)} = [\text{O}_2]_{\text{dissous}} = 8,26 \text{ mg.L}^{-1}$ d'après les tables de Winkler, et que la concentration initiale en oxygène dissous dans la couche est nulle : $C_0 = C_{(x,0)} = 0 \text{ mg.L}^{-1}$. On peut calculer simplement la concentration en oxygène $C_{(x,t)}$ en tout point de la couche de produits de corrosion sur l'axe x , après un temps t de diffusion en considérant que la concentration superficielle C_S reste constante :

Équation 5.16 :

$$C_x = C_S \left(1 - \operatorname{erf} \left(\frac{x}{2\sqrt{D_O \cdot t}} \right) \right)$$

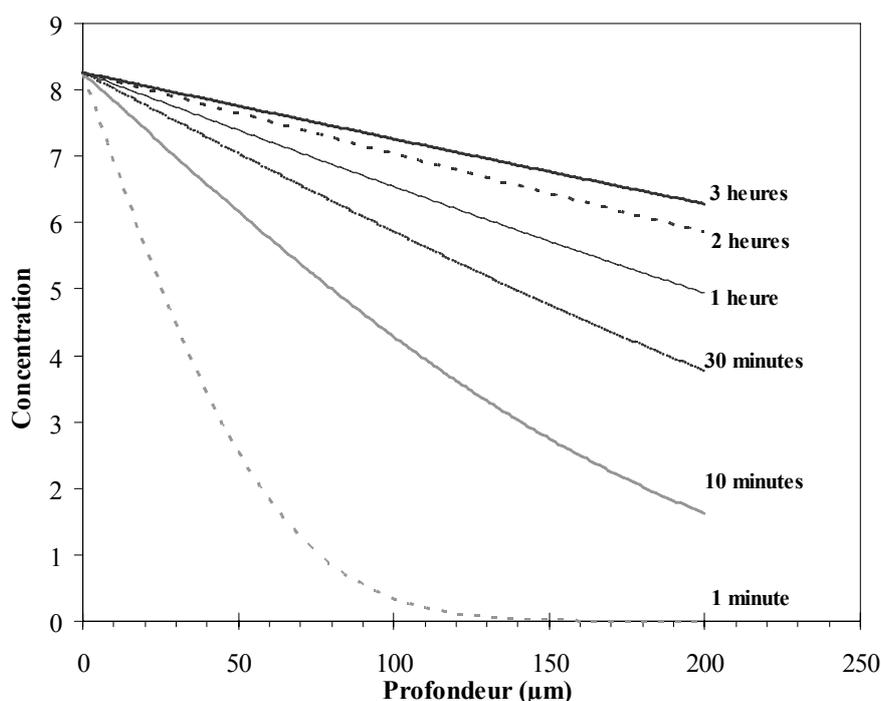


Figure 5.8 : Courbes de diffusion de l'oxygène dans des couches de produits de corrosion saturées en électrolyte.

L'équation 5.6 permet de tracer les courbes de diffusion de l'oxygène dans des couches de produits de corrosion saturées en eau présentées sur la figure 5.8. On constate que la diffusion de l'oxygène est donc assez rapide. Si l'on considère par exemple la durée de la phase humide lors des expériences en milieu marqué, soit trois heures, on observe à la profondeur $x = 100 \mu\text{m}$, soit en moyenne aux $2/3$ de la couche de produits de corrosion, une concentration en oxygène dissous $C_{(100,3h)} = 7,26 \text{ mg.L}^{-1}$.

On constate donc que si la saturation en eau du système est assurée et en admettant les hypothèses simplificatrices de ce calcul, la concentration en oxygène dissous est tout à fait significative au centre de la couche de produits de corrosion trente minutes après que le système soit saturé en électrolyte, c'est-à-dire bien avant la fin de l'étape humide. Ceci signifie que la diffusion est assez rapide pour que l'oxygène arrive à l'interface métal/oxyde durant la phase humide du cyclage en milieu marqué, et donc a fortiori sur le site de la cathédrale d'Amiens où le cyclage est plus lent. Cette vitesse élevée de diffusion peut probablement s'expliquer par l'importance des réseaux de fissures nano et micrométriques. Cependant, la vitesse de diffusion calculée est basée sur le coefficient de diffusion mesuré sur un échantillon vieilli dans un liant hydraulique³⁹, et non pas dans des conditions atmosphériques. Le coefficient de diffusion de l'oxygène réel dans des couches de produits de corrosion formées en milieu atmosphérique serait donc à déterminer.

2.3.4. Transports des autres espèces dans le système de corrosion

Si on compare les coefficients de diffusion des espèces ioniques Fe^{2+} et HO^- dans une solution aqueuse diluée ([159] d'après [160]), on constate qu'ils sont environ du même ordre de grandeur, les ions HO^- migrant toutefois un peu plus rapidement (tableau 5.1).

Il est possible de faire une comparaison de ces coefficients de diffusion avec le coefficient de diffusion du dioxygène dissous dans l'eau à $20 \text{ }^\circ\text{C}$: $D_{\text{O}_2} = 20.10^{-10} \text{ m}^2.\text{s}^{-1}$. On constate que l'ensemble des coefficients de diffusion des différentes espèces sont du même ordre de grandeur. On peut donc supposer que les coefficients de diffusion effectifs de ces espèces dans des couches de produits de corrosion seront également du même ordre de grandeur. Cette constatation est compatible avec la présence d'oxygène 18 dans l'ensemble du système de corrosion lors des expériences en milieu marqué. Par ailleurs, les fissures servent de court circuit de migration ou de diffusion, ce qui entraîne lors des expériences en milieu marqué une augmentation en oxygène 18 plus importante en bordure de ces fissures que dans le reste de la couche.

³⁹ On considère ici comme liant hydraulique, par extension, le mortier et le béton. 104. Chitty, W.-J., *Etude d'analogues archéologiques ferreux corrodés dans les liants aériens et hydrauliques. Application à la prédiction de la corrosion à long terme des armatures métalliques de béton armé*. 2006, Thèse de l'Université de Compiègne. 250 pages..

Tableau 5.1 : Coefficients de diffusion pour des ions présents sous forme de traces dans des solutions aqueuses infiniment diluées à 25°C ([159] d'après [160]).

Cations	D (x 10 ⁻¹⁰ m ² .sec ⁻¹)	Anions	D (x 10 ⁻¹⁰ m ² .sec ⁻¹)
H ⁺	93,1	HO ⁻	52,7
Na ⁺	13,3	Cl ⁻	20,3
K ⁺	19,6	I ⁻	20,0
Mg ²⁺	7,05	SO ₄ ²⁻	10,7
Ca ²⁺	7,93	CO ₃ ²⁻	9,55
Sr ²⁺	7,94	HCO ₃ ⁻	11,8
Ba ²⁺	8,48	NO ₃ ⁻	19,0
Fe ²⁺	7,19		
La ³⁺	6,17		

2.4. Comparaison avec les mécanismes de corrosion à très long terme dans les liants hydrauliques.

L'évolution des faciès des produits de corrosion liée aux mécanismes décrits précédemment, notamment dans le cas d'une marbrure de phase réactive connectée au métal, semble présenter plusieurs similitudes avec des observations réalisées sur des échantillons corrodés dans des liants hydrauliques à plus ou moins long terme [161, 104, 162-164]. En effet, dans des conditions de corrosion atmosphérique sous abri, le cyclage en humidité semble entraîner une transformation progressive des marbrures de type ferrihydrite/feroxyhyte en maghémite. Cette évolution est également observée dans le cas d'un substrat métallique vieilli dans un liant hydraulique. Cependant, la vitesse de la transformation est différente dans les deux milieux. En effet, dans les systèmes atmosphériques sous abri, les phases de type ferrihydrite/feroxyhyte sont encore très présentes après 500 ans, alors qu'elles disparaissent dans les liants hydrauliques pour des durées supérieures à une centaine d'année [161]. La seconde différence entre les deux milieux d'altération est la présence de magnétite dans les couches de produits de corrosion formées dans les liants hydrauliques, alors qu'elle est absente des produits de corrosion formés dans des conditions atmosphériques. Cependant, cette différence s'explique facilement si on considère le pH des deux milieux, beaucoup plus basique dans le cas de la corrosion dans les liants (autour de 13), ce qui favorise la présence de magnétite (figure 4.44, page 192).

Dans les liants hydrauliques, il apparaît ainsi que la disparition des marbrures réactives de ferrihydrite/feroxyhyte connectées au métal au profit de marbrures de magnétite traduit une modification des moteurs des processus de corrosion. On peut en effet considérer que l'on est dans un premier temps sous le contrôle de la proportion de phases réactives, alors que pour la corrosion à long terme dans les liants hydrauliques le contrôle des processus de corrosion se fait par la diffusion de l'oxygène à travers les couches de produits de corrosion [161, 104, 162-164] et éventuellement par la vitesse de la réaction anodique si les marbrures de magnétite entraînent un découplage. On pourrait imaginer ce même transfert du contrôle des

processus pour la corrosion atmosphérique, mais dans ce cas on serait sur le site d'Amiens toujours dans la phase de contrôle par le pourcentage de phases réactives.

3. Vers un diagnostic de la corrosion des couches anciennes

L'un des objectifs de ce travail est de proposer une méthode de diagnostic destinée à évaluer les cinétiques de corrosion et la réactivité des couches développées sur des alliages ferreux historiques du patrimoine. Ce diagnostic pourrait également toucher la conservation préventive des objets ferreux placés dans les réserves des musées où les conditions d'humidité relative et de température ne peuvent pas toujours être régulées.

3.1. Milieu environnant

Le cycle humidification-séchage, qui gouverne les processus de la corrosion atmosphérique sous abri, est un paramètre fondamental qu'il est nécessaire de déterminer afin de pouvoir établir un diagnostic de la stabilité des systèmes de corrosion. Le cyclage en humidité dépend notamment des variations de température et d'humidité relative. Ainsi, lorsque les paramètres atmosphériques ne sont pas contrôlés, comme c'est le cas pour la majorité des Monuments Historiques, ces cycles peuvent être plus ou moins réguliers et d'ampleur variable en fonction du bâtiment considéré, de la taille et de la localisation de l'élément métallique.

On peut constater que sur des sites comme celui de la cathédrale d'Amiens, l'inertie thermique due à l'épaisseur des murs entraîne des cycles de faible amplitude, relativement lents, puisqu'ils peuvent durer de quelques jours à quelques semaines. Ainsi, les pièces métalliques présentes dans ce milieu où de plus la température est à peu près stable possèdent des vitesses de corrosion relativement faibles. A l'inverse, des pièces exposées en atmosphère extérieure sous abri, et subissant donc un cyclage journalier, voire bi-journalier, risquent de présenter des vitesses d'altération plus importantes. Il convient donc, pour diagnostiquer la corrosion sur un bâtiment ou dans des réserves de musées, de disposer de données fiables de températures et d'humidité relative afin de pouvoir déterminer la fréquence et l'ampleur des cycles humidification-séchage.

3.2. Importance relative des différentes phases présentes

3.2.1. *Ferrihydrite/feroxyhyte*

Les phases de type ferrihydrite/feroxyhyte semblent jouer un rôle important dans les processus de corrosion, qu'elles soient ou non connectées au substrat métallique. Si certaines études pointent la présence de ferrihydrite dès les premiers stades de l'altération [63], une part importante des travaux ne mentionne que la goëthite et la lépidocrocite comme produits de corrosion initiaux [96, 47]. Afin de connaître et d'analyser dans les mêmes conditions les phases formées dans les premières années de la corrosion atmosphérique sous abri, des échantillons d'acier poli ont été exposés sur le toit de la tour Nord de l'église Saint Eustache⁴⁰. Les plaques oxydées pendant différentes durées ont été analysées en microscopie

⁴⁰ Collaboration avec T. Lombardo, LISA Laboratoire Interuniversitaire des Systèmes Atmosphériques UMR 7583 CNRS, Université Paris 7 et Université Paris 12. Exposition de plaquettes d'acier XC38 (dimensions 40x25x3 mm³) pendant des durées de 4 semaines à 2 ans. Les plaquettes sont exposées sur un support tournant,

électronique à balayage et en microspectrométrie Raman. Les résultats obtenus montrent dès le premier mois d'exposition la présence de goethite, de lépidocrocite et de ferrihydrite/feroxyhyte. Il semble donc que ces phases ferrihydrite/feroxyhyte soient présentes dès la formation de la couche de produits de corrosion. On peut supposer que ce sont les méthodes analytiques employées par certains auteurs, la diffraction des rayons X notamment, qui n'ont pas permis de les identifier plus régulièrement.

3.2.2. *Autres phases réactives*

Comme la présentation des différents mécanismes pouvant intervenir au cours de la corrosion atmosphérique sous abri l'a souligné, les phases qui présentent une certaine solubilité peuvent également prendre part aux processus de corrosion. Ainsi, la lépidocrocite doit être comptabilisée comme une phase réactive du système de corrosion. De même, il faut considérer les cristallites nanométriques de goethite comme une phase potentiellement réactive.

3.2.3. *Akaganéite*

L'akaganéite pouvant avoir une grande influence sur les mécanismes de corrosion dans certains milieux [165, 166, 32], en a-t-elle aussi dans le cadre de la corrosion atmosphérique sous abri ? Dans le cas de la corrosion dans les sols riches en chlorure ou en milieu marin, l'influence du chlore se fait ressentir principalement après la mise au jour des objets archéologiques, qui entraîne une rupture des conditions environnementales, avec un apport important et soudain d'oxygène. Ce phénomène ne se retrouve pas dans les conditions atmosphériques. Le chlore présent dans le système reste confiné dans les fissures de la zone externe de la couche dense. La microfluorescence des rayons X sous rayonnement synchrotron a montré que cette espèce ne migre pas au sein des produits de corrosion. Ces observations sont en parfait accord avec la localisation des phases par micro-spectroscopie Raman, qui identifie l'akaganéite uniquement en zone externe de la couche dense, près des fissures. Cette phase se forme donc extrêmement localement, dans les fissures où du chlore apporté par l'atmosphère a été mis en solution dans l'électrolyte, et ne migre pas dans le système. On n'est donc pas dans le cas des milieux riches en ions chlorures, où un apport constant de ces espèces entraîne leur migration et leur précipitation à l'interface métal/produits de corrosion. En raison de sa présence aléatoire et très limitée, la phase d'akaganéite n'est pas prise en compte dans la méthode de diagnostic proposée et ne sera pas considérée comme une phase active.

3.2.4. *Synthèse : proposition d'un rapport phases stables/phases réactives*

Sur le site d'Amiens, les résultats obtenus permettent d'identifier les phases présentes dans le système de corrosion et d'en déterminer un pourcentage moyen (tableau 3.4, page 143). Lorsque la couche corrodée est épaisse, la variable qui peut être utilisée pour prévoir la réactivité du système est le rapport de la quantité de phases non réactives sur les phases réactives en électrochimie et/ou solubles. Ce rapport, aussi appelé rapport de « protectivité »

placé dans une caisse fermée sur 5 côtés et dont le fond est ouvert par un grille. Ce mode d'exposition garanti une atmosphère sous abri (pas de ruissellement de pluie sur les échantillons), tout en laissant un passage venteux par la grille.

(chapitre 1), doit être défini en prenant en compte l'ensemble des phases réactives du système, à savoir la lépidocrocite, les phases de type ferrihydrite/feroxyhyte, mais aussi les cristallites de goethite de taille nanométrique, alors que les phases stables du système sont la maghémite et la goethite bien cristallisée (équation 5.17) :

$$\text{Équation 5.17 : } r = \frac{\text{phases stables}}{\text{phases réactives}} = \frac{\%_{\text{maghémite}} + \%_{\text{goethite bien cristallisée}}}{\%_{\text{lépidocrocite}} + \%_{\text{ferrihydrite/feroxyhyte}} + \%_{\text{goethite mal cristallisée}}}$$

Les proportions des différentes phases utilisées pour calculer ce rapport pourraient être évaluées par le biais du programme de semi-quantification CorAtmos. Par ailleurs, on sait que la réactivité (réductibilité et/ou solubilité) est différente d'une phase à l'autre. Celles représentées dans le rapport r n'ont donc pas toutes la même influence sur les processus de corrosion. Pour intégrer ce paramètre, on pourrait proposer l'utilisation de coefficients de pondération dans la définition du rapport, basés, dans un premier temps, sur les facteurs de réductibilité $\%Q_{\tau}$. En considérant les facteurs de réactivité en réduction définis par Antony [27] (chapitre 1, figure 1.7) et retrouvés dans ce travail (annexe 5), on peut proposer un nouveau rapport, appelé s , tel que :

$$\text{Équation 5.18 : } s = \frac{100}{0,5 \times \%_{\text{Fh/fero}} + 0,35 \times \%_{\text{Lep}} + 0,25 \times \%_{\text{G mal cristallisée}} + 0,16 \times \%_{\text{Mh}} + 0,14 \times \%_{\text{G bien cristallisée}}}$$

Ce rapport de stabilité serait ainsi compris entre $s = \frac{100}{0,5 \times 100} = 2$, pour une couche entièrement composée de ferrihydrite ($\%_{\text{Fh/ferro}} = 100 \%$) et $s = \frac{100}{0,14 \times 100} = 7,14$ pour une couche entièrement composée de goethite bien cristallisée.

Pour le site d'Amiens, la composition moyenne des couches corrodées est 39 % de goethite, 43 % d'oxy-(hydroxy)de de fer III hydraté, 7 % de lépidocrocite et 11 % d'akaganéite, le programme CorATmos ne permettant, pour l'instant, ni la discrimination entre les différentes goethites, ni entre les phases peu cristallisées. En moyennant les coefficients Q_{τ} pour les goethites bien et mal cristallisées ($Q_{\tau} = 0,14$ et $0,25$ respectivement) et pour la ferrihydrite/feroxyhyte et la maghémite ($Q_{\tau} = 0,5$ et $0,16$ respectivement), on obtient pour le site d'Amiens une valeur du rapport de stabilité $s = 4,12$.

Afin d'améliorer ce premier « diagnostic de la stabilité » du système, de nouvelles études devront être effectuées pour déterminer la solubilité des différentes phases, propriété influençant probablement la définition des coefficients de pondération. Enfin, il faudrait également étudier l'influence des éléments mineurs sur les rapports proposés.

L'application de ce rapport de « protectivité » pour un diagnostic de la corrosion pourrait s'appuyer sur l'analyse par microspectrométrie Raman de plusieurs échantillons incluant le substrat métallique, afin de ne pas se focaliser sur un unique spécimen. Pour les mêmes raisons, plusieurs cartographies Raman devraient être réalisées sur chaque prélèvement.

Dans le cas où le prélèvement massif serait impossible, l'échantillonnage de poudre pourrait être envisagé, même s'il risque de « sur-représenter » les couches externes. Néanmoins,

l'intérêt d'un tel prélèvement réside dans la possibilité de réaliser l'étude électrochimique de sa réactivité en réduction et de reporter le point analysé sur l'échelle de réactivité en fonction de l'âge de l'échantillon (figure 4.20, page 171). A terme, on pourrait imaginer la réalisation d'un abaque de stabilité des systèmes en corrosion atmosphérique, associant le rapport de stabilité s déterminé sur des échantillons massifs et le coefficient de réactivité en réduction mesuré sur la poudre prélevée, selon, par exemple, le modèle de la figure 5.9. Il serait donc nécessaire de déterminer les pourcentages moyens des différentes phases présentes dans les systèmes de corrosion des autres sites (Marly, Rouen, Avignon...) afin de valider cette approche.

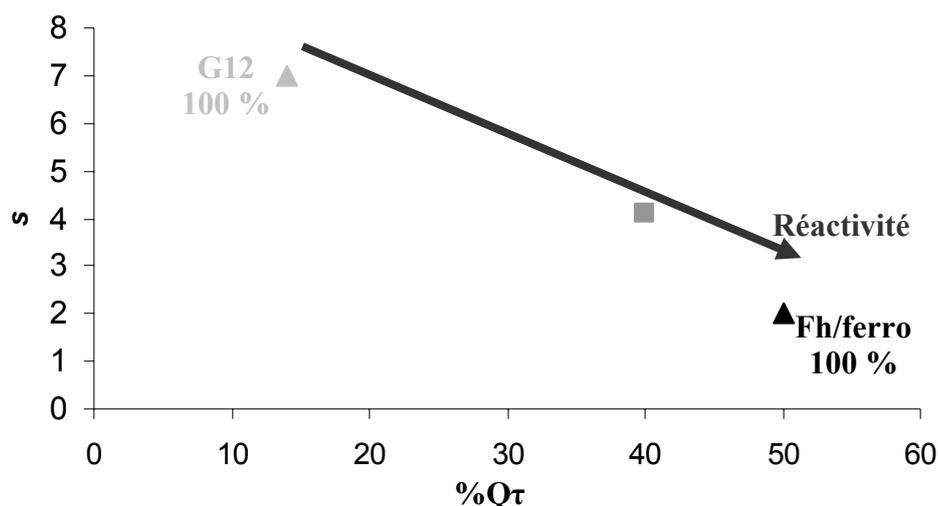


Figure 5.9 : Abaque de la stabilité des systèmes développés en conditions atmosphériques, Les points représentent un échantillon composé uniquement de ferrihydrite/feroxyhyte (\blacktriangle), un échantillon pur de goethite bien cristallisée (\blacktriangle), et le site d'Amiens (\blacksquare , $s = 4,12$, et $\%Q_t$ moyen = 40 %, Figure 4.22, page 173).

4. Apport à la modélisation

Il est intéressant de reprendre ici le modèle de la corrosion atmosphérique sous abri développé par Hoerlé [62] afin de voir quels points pourraient être modifiés afin de prendre en compte les observations réalisées au cours de ce travail. Dans ce but, cette partie sera divisée en trois paragraphes, reprenant les trois étapes du cycle humidification-séchage, comme cela a été réalisé lors de la description des mécanismes.

4.1. Première étape

Cette étape est définie comme l'intervalle de temps durant lequel l'épaisseur de l'électrolyte passe d'une épaisseur nulle à une valeur stationnaire $d = d_0$. Pour pouvoir calculer la quantité de métal oxydé pendant cette période, la réaction limitante prise en compte est la réduction des phases réactives du système. En se basant sur les données de la littérature, [41], le modèle de Hoerlé identifie la lépidocrocite comme phase réactive, et la réaction limitante de cette étape est définie comme la réduction de $\gamma\text{-FeOOH}$ en $\gamma\text{-Fe.OH.OH}$ par une réaction en phase solide selon l'équation 5.19, k étant la constante de la réaction.



Pour réaliser le calcul, le modèle considère que toute la lépidocrocite est connectée au métal, et peut se réduire. Cependant, ce travail montre que le rôle de cette phase ne peut être que minime, car elle est minoritaire dans le système de corrosion et se présente sous forme d'îlots principalement localisés en zone externe.

En revanche, les phases de type ferrihydrite/feroxyhyte sont présentes en quantité notable dans les produits de corrosion, et peuvent être connectées au métal. Les expériences de réduction menées ici confirment également les résultats de Lair *et al.* [28] sur la réductibilité importante de cette phase. Il apparaît donc que les phases de type ferrihydrite/feroxyhyte sont parties prenante des mécanismes de corrosion, et qu'il serait préférable, pour une meilleure évaluation des vitesses de corrosion, de les prendre en compte, et plus particulièrement la proportion de celles-ci qui est connectée au métal. Ainsi, nous proposons d'utiliser, à la place de la fraction β de lépidocrocite dans le système, proposée par Hoerlé, un autre facteur, pouvant être appelé β^* , qui représenterait la fraction de phases réactives connectées au métal. Ce facteur β^* pourrait dans une première approximation représenter un pourcentage à définir de la teneur en phases de type oxy-(hydroxy)des de fer III hydratés déterminée par le moyen du programme de semi-quantification CorATmos. Ceci ne représenterait qu'une première approximation, dans la mesure où ce programme ne permet pas à l'heure actuelle de différencier les phases de type ferrihydrite/feroxyhyte de la maghémite⁴¹, il y aurait donc une légère surestimation des phases réactives. Il faudra par ailleurs faire une étude statistique afin de définir sur un échantillon d'un volume donné le pourcentage de phase réactive connectée au métal, par rapport à l'ensemble des phases réactives.

Par ailleurs, les résultats obtenus ont montré l'importance des différentes échelles de porosité dans le système de corrosion. Dans le modèle actuel du « film d'électrolyte macroscopique », l'assimilation de l'ensemble des porosités du système à une unique valeur de tortuosité, qui entraîne un mouillage instantané du système et une épaisseur constante sur l'ensemble de l'échantillon considéré, pourrait être une simplification trop forte du système. Il faudrait pouvoir modéliser les différents niveaux de porosité du système, afin de traduire la complexité de la migration de l'électrolyte et des autres espèces dans le système, et ce pour l'ensemble des étapes du cycle humidification-séchage. Il faudrait intégrer au modèle de croissance de film un module prenant en compte les trois réseaux de porosités observés dans les couches de produits de corrosion, à savoir les fissures larges, que l'on peut considérer comme instantanément hydratées, les fissures micrométriques du réseau secondaire qui s'hydratent rapidement par capillarité à partir du réseau primaire, et surtout les pores nanométriques qui se répartissent dans l'ensemble du système et au niveau desquelles vont avoir lieu les réactions électrochimiques. Enfin, les mesures d'humidité relative et de température réalisées sur le site d'Amiens pourraient être intégrées dans le premier module de ce modèle [167, 110], qui permet d'obtenir une vision des cycles humidification-séchage sur la surface d'un échantillon de géométrie donnée.

⁴¹ Rappelons que seul l'usage de la micro absorption des RX sous rayonnement synchrotron permet d'effectuer cette distinction de manière univoque.

4.2. Deuxième étape

Dans le modèle de Hoerlé, cette étape correspond à la période durant laquelle l'épaisseur d'électrolyte d reste constante et égale à d_0 . Le système est considéré sous contrôle cathodique, la réaction de réduction de l'oxygène (équation 5.20) étant limitée par la diffusion de l'oxygène dissous à travers l'électrolyte et la couche de produits de corrosion jusqu'à la zone de la marbrure réduite lors de l'étape de mouillage. Le modèle suppose des réactions d'oxydo-réduction découplées, l'oxydation du substrat métallique et la réduction de l'oxygène se produisant de part et d'autre des marbrures de phase réduites. Cette hypothèse a été confirmée expérimentalement au cours de ce travail dans le cas d'une marbrure traversant la couche de produits de corrosion du métal à la zone externe. Par ailleurs, le coefficient de diffusion utilisé dans le modèle est le coefficient tabulé de la diffusion de l'oxygène dans l'eau ($D_O = 1,9 \cdot 10^{-9} \text{ m}^2 \cdot \text{s}^{-1}$), corrigé par les valeurs de tortuosité du système. Cependant, les données sur la porosité du système seraient à préciser pour pouvoir être introduites dans le modèle. Une possibilité pour contourner le problème de leur détermination exacte est la mesure du coefficient de diffusion effectif dans les couches de produits de corrosion issues de la corrosion atmosphérique sous abri, comme cela a été fait pour les liants hydrauliques ($D_O = 10^{-11} \text{ m}^2 \cdot \text{s}^{-1}$) [104].



4.3. Séchage

4.3.1. Début du séchage

Lors de cette étape, l'épaisseur de l'électrolyte passe, suivant une loi linéaire, de $d = d_0$ à une valeur nulle. La diminution de l'épaisseur d'électrolyte conduit à une augmentation du courant de diffusion de l'oxygène, puisque celui-ci a moins de chemin à parcourir pour atteindre le lieu de réaction. C'est donc la vitesse de la réaction anodique d'oxydation du fer (équation 5.21) qui devient la réaction limitante. De plus, avec la diminution du volume d'électrolyte, la limite de solubilité des espèces dissoutes est plus rapidement atteinte, et pour prendre en compte ce phénomène de blocage des sites de réaction, une réaction de précipitation des espèces dissoutes est nécessaire (équation 5.22).



4.3.2. Fin du séchage

Au cours de cette étape, l'électrolyte s'évapore, mettant en contact avec l'atmosphère les pores nanométriques et les phases réduites lors du mouillage qu'elles contiennent. Cette étape, bien qu'elle n'entraîne pas de consommation du fer, est essentielle dans la mesure où la nature de la phase après réoxydation conditionne la possibilité d'entretenir la corrosion au cours des futurs cycles humidification séchage. Elle n'a cependant pas été modélisée dans les travaux de

Hoerlé, qui considère en suivant les hypothèses de Stratmann que la réaction de formation de la phase réduite de type γ -Fe.OH.OH est totalement réversible pour former à nouveau de la lépidocrocite.

Cependant, cette hypothèse ne permet pas de prendre en compte la diminution du taux de phases réactives au cours du temps. De plus, les expériences réalisées en cellule *in situ* ont montré que la réoxydation en milieu désaéré conduit à la formation d'une phase de structure identique à celle de la magnétite et de la maghémite (spectres EXAFS et diffractogrammes identiques) et de degré d'oxydation intermédiaire entre la magnétite et la maghémite.

L'analyse après un long temps de remise à l'air a montré que si on laissait un peu d'électrolyte en contact avec l'électrode, on pourrait retrouver les phases de type lépidocrocite et ferrihydrite, en plus de la maghémite/magnétite. Ces observations laissent supposer l'existence d'une transformation à long terme des marbrures de ferrihydrite/feroxyhyte en maghémite, comme pour la corrosion dans les bétons à long terme.

Cette étape devrait là encore être prise en compte afin de pouvoir calculer la perte de phase réactive à chaque cycle, bien que le formalisme soit probablement délicat à établir.

4.4. Autre mécanismes

L'ensemble du modèle de Hoerlé, avec ses modifications éventuelles pour une approche plus fine des processus de corrosion, ne représente pour l'instant qu'un seul type de mécanisme, impliquant la présence d'une marbrure réductible connectée au métal. Cependant, les résultats présentés semblent indiquer que les mécanismes de la corrosion atmosphérique sous abri peuvent également mettre en jeu un processus de dissolution de certaines phases et de migration. Cette approche n'avait pas été envisagée dans le modèle de Hoerlé, alors qu'il semble au vu de la proportion de phases réductibles connectées au métal que le processus de dissolution-migration joue une part majeure dans les processus de corrosion. Il pourrait être intéressant de créer un nouveau module permettant la prise en compte du cas plus général où aucune marbrure réactive n'est connectée au métal, lorsque le formalisme des mécanismes mis alors en jeu sera parfaitement défini. La difficulté résidera ensuite dans la détermination de la part de chaque mécanisme dans le modèle.

Conclusion

Conclusion

Les études menées, afin de mieux comprendre les mécanismes de la corrosion atmosphérique sous abri à très long terme du fer, se sont articulées autour de deux axes. La caractérisation fine du système de corrosion développé sur un corpus de 31 objets provenant du chaînage de la cathédrale d'Amiens a été réalisée dans un premier temps. Dans un second temps, les sites de précipitation de l'oxygène au sein des couches de produits de corrosion, ainsi que les propriétés de réduction électrochimique des systèmes naturels mais également de poudres de référence ont été étudiés.

Les échantillons anciens et les poudres de référence ont été analysés selon une méthodologie fine, s'appuyant aussi bien sur l'emploi de techniques spécifiques au rayonnement synchrotron que sur des techniques usuellement employées pour les études en corrosion et en science des matériaux, depuis la métallographie jusqu'à la microspectrométrie Raman. Les analyses multi-échelle effectuées ont permis de caractériser le système de corrosion développé sur le site d'Amiens, d'un point de vue morphologique, élémentaire et structural, depuis le substrat métallique jusqu'au milieu environnant. Les relevés d'humidité relative et de température réalisés à l'intérieur de la cathédrale permettent de considérer le milieu atmosphérique comme homogène. L'étude du substrat métallique a montré que le corpus expérimental se divise en deux groupes, selon la teneur en phosphore du métal et les analyses élémentaires des inclusions non métalliques présentes. La zone corrodée, malgré des

épaisseurs extrêmes variables, présente une épaisseur moyenne relativement homogène sur l'ensemble du site ($\langle e \rangle = 150 \pm 50 \mu\text{m}$). Cette zone corrodée se divise en deux parties, une couche dense composée principalement de produits de corrosion du fer, et une surcouche incluant les polluants exogènes provenant du milieu extérieur.

La couche dense possède différentes morphologies, fonctions notamment de la distribution des réseaux de fissures primaires, secondaires et tertiaires, qui vont contrôler l'hydratation des couches de produits de corrosion lors du cyclage en humidité. Les phases présentes dans ce système sont multiples. On distingue dans tous les cas une matrice composée de goethite présentant des tailles de cristallites nanométriques ($\langle d \rangle = 17 \pm 12 \text{ nm}$). Des îlots principalement situés en zone externe contiennent de la lépidocrocite et de l'akaganéite, cette dernière phase étant toujours formée à proximité des fissures extérieures où le chlore provenant de l'atmosphère s'est localement dissous dans l'électrolyte. Enfin, la matrice est traversée de marbrures claires, parfois composées de maghémite mais majoritairement constituées d'une phase peu cristallisée de type ferrihydrite 2 raies/feroxyhyte. Ces marbrures peuvent être soit connectées au métal, soit présentes de façon dispersée dans la couche dense de produits de corrosion. Par ailleurs, les éléments mineurs, notamment le potassium, le soufre, le calcium et le phosphore, se concentrent dans cette ou ces phases claires lorsqu'ils diffusent dans le système. La spéciation du phosphore a été étudiée au cours de ce travail, et il semble que le phosphore est présent sous forme de poly-phosphates, qui peuvent être soit adsorbés sur les cristallites de ferrihydrite, soit correspondre à des cristallites enchâssés dans la structure de l'oxyhydroxyde de fer hydraté.

Les études électrochimiques ont confirmé le caractère réductible de la couche de produits de corrosion, mais ont par ailleurs montré, sur un même site, une grande hétérogénéité du facteur de réactivité en réduction $\%Q_{\tau}$, ce qui met en doute la possibilité de datation d'un échantillon à partir d'un unique prélèvement de poudre. Ces études ont aussi confirmé le caractère fortement réductible des phases de type ferrihydrite/feroxyhyte et lépidocrocite. Le travail mené en cellule électrochimique couplée *in situ* avec des techniques d'analyses structurales ont montré que l'évolution des phases au cours de la réduction dépend principalement du mode de réduction, courant ou potentiel imposé, et du milieu réactionnel, en particulier du pH. En fonction de ces deux paramètres (application d'un potentiel ou d'un courant et pH), les deux phases, ferrihydrite/feroxyhyte et lépidocrocite, évoluent lors de leur réduction par un processus de dissolution-reprécipitation en un mélange, de proportions variables, d'hydroxyde ferreux et de magnétite. Lors de leur réoxydation, ces phases sont susceptibles de former de la maghémite, ce qui pourrait expliquer l'identification de cette phase dans quelques marbrures des échantillons d'Amiens.

Les mécanismes de corrosion discutés sur la base des expériences de remise en corrosion en atmosphère marquée semblent fortement dépendre de la morphologie du système de corrosion, en particulier de la présence de marbrures réactives connectée au métal et de la distribution des réseaux de fissure. En effet, si une marbrure de phase réactive connectée au métal est présente dans une zone ne présentant pas de fissures primaires, on observe une dissociation des sites anodiques et cathodiques de part et d'autre de la marbrure, qui doit devenir conductrice lors de sa réduction dans la première étape du cycle humidification-séchage. Si aucune marbrure connectée n'est présente, il semble qu'un mécanisme différent se

mette en place, peut-être basé sur une dissolution des phases et leur migration dans le système de corrosion. Ce second mécanisme serait favorisé par la présence de fissures larges qui permettent une bonne hydratation de la couche de produits de corrosion en créant des chemins de diffusion préférentielle des ions solvatés.

En se fondant sur la caractérisation fine du système de corrosion, on peut supposer que les phases de lépidocrocite, de ferrihydrite/feroxyhyte et de goethite sont les premières à être formées lors de la création de la couche de produits de corrosion. Par la suite, la réduction des marbrures connectées de ferrihydrite/feroxyhyte peut conduire à la formation de maghémite. Par ailleurs, les dissolutions et reprécipitations successives entraînent la formation de cristallites de goethite nanométriques, qui peuvent jouer un rôle dans les mécanismes de corrosion. A très long terme, on peut supposer que le faciès présent dans les couches soumises à la corrosion atmosphérique sous abri est identique à celui identifié sur du fer corrodé dans des liants hydrauliques, à savoir une matrice de goethite traversée de marbrures de maghémite, sans ferrihydrite/feroxyhyte. Cette hypothèse permet de proposer une méthode de diagnostic de la réactivité des couches de produits de corrosion, pour la conservation du fer dans le patrimoine bâti. Cette méthode est basée sur la détermination d'un nouveau ratio r ou s des phases stables sur les phases réactives. Ce ratio pourrait être déterminé par l'intermédiaire du programme de semi-quantification CorAtmos, après la réalisation de cartographies spectrales en microspectrométrie Raman sur des prélèvements permettant de conserver l'organisation du système de corrosion, depuis le métal jusqu'à la zone externe. Le calcul de ce ratio sur un ensemble d'échantillons provenant de différents sites datés et en différents états de conservation devrait permettre de déterminer les valeurs optimales à atteindre afin de pouvoir qualifier une couche de produits de corrosion de stable. Il serait par ailleurs extrêmement intéressant pour la mise en place de cette méthode de diagnostic de disposer d'un corpus d'échantillons d'âges différents mais ayant vieilli dans les mêmes conditions environnementales, c'est-à-dire sur un même site.

Le programme de semi-quantification pourrait également être employé pour affiner la modélisation des mécanismes de la corrosion atmosphérique sous abri, en permettant le calcul du pourcentage réel de phases réactives connectées au métal. Par ailleurs, les travaux réalisés ont permis de montrer l'importance de la prise en compte de la porosité du système lors de la modélisation des mécanismes. Sur la base des mécanismes possibles discutés dans ce travail, un module permettant d'intégrer la mesure de la vitesse de corrosion dans le cas, fréquent, où aucune marbrure de phase réactive n'est connectée au métal, devrait être développé. De plus, une modélisation complète des mécanismes de corrosion devrait prendre en compte l'influence des éléments mineurs endogènes et exogènes. Ainsi qu'il a été fait pour le phosphore, l'étude de la spéciation de chacun des éléments mineurs présents dans le système de corrosion devrait être faite, avant l'étude de leur influence sur la structure ou les propriétés des différentes phases.

Ce travail offre plusieurs perspectives. Les études menées ici n'ont pas permis de discriminer la nature exacte de la phase constitutive des marbrures claires dispersées dans la matrice de la couche dense. Il semble que la microscopie électronique en transmission puisse permettre cette discrimination, et des études complémentaires devront être réalisées. La cellule développée pour les expériences *in situ* doit également être améliorée afin de limiter les

problèmes de conductivité. Pour cela, l'utilisation de films mince formés sur des substrats inertes conducteurs devra être envisagée. De plus, des études spécifiques sur les propriétés de la phase d'hydroxyde ferreux $\text{Fe}(\text{OH})_2$ sont nécessaires. Afin d'améliorer la compréhension des mécanismes déduits des premières expériences de remise en corrosion en milieu marqué, les expériences doivent être multipliées afin de décrire l'ensemble des dispositions possibles des marbrures de phases réactives et des fissures dans la couche dense.

Enfin, les nombreuses similitudes relevées avec la corrosion du fer dans les liants hydrauliques permettent de penser qu'un modèle intégrant plusieurs modules pourrait être développé pour ces deux thématiques.

Bibliographie

1. Dillmann, P., *Les métaux ferreux dans les monuments historiques avant le XIXe siècle, structure et propriétés des matériaux*. Monumental, 2007. **semestriel 2**: p. 92-97.
2. Chaussin, C. et Hilly, G., *Métallurgie*. 1962, Paris: Dunod. 228 pages.
3. David, D., *Matériaux : analogues archéologiques et corrosion*. 2002, éd. ANDRA, Collection science et techniques. Paris: BIO Intelligence Service. 75 pages.
4. Foct, F. et Gras, J.-M., *Semi-empirical model for carbon steel corrosion in long term geological nuclear waste disposal*. Dans *Prediction of long term corrosion behaviour in Nuclear Wastes System (EFC 36)*, éditeurs Damien Féron et Digby D. Macdonald. 2003, Cambridge: Woodhead Publishing Limited. p. 91-102.
5. Philibert, J., Vignes, A., Bréchet, Y. et Combrade, P., *Métallurgie : du minerai au matériau*. 1998, Paris: Masson. 1107 pages.
6. Guyot, G., *Climatologie de l'environnement*. 1997, Paris: Masson. 507 pages.
7. Stratmann, M. et Streckel, H., *On the atmospheric corrosion of metals which are covered with thin electrolyte layers - I. Verification of the experimental technique*. Corrosion Science, 1990. **30** (6/7): p. 681-696.
8. Stratmann, M. et Streckel, H., *On the atmospheric corrosion of metals which are covered with thin electrolyte layers - II. Experimental results*. Corrosion Science, 1990. **30** (6/7): p. 697-714.
9. Landolt, D., *Traité des matériaux : Corrosion et chimie de surface des matériaux*. 1993, Lausanne: Presse polytechniques et universitaires romandes. 552 pages.
10. Béranger, G., Henry, G. et Sanz, G., *Le livre de l'acier*. 1994, Paris: Lavoisier - Technique et documentation. 1491 pages.
11. Graedel, T.E. et Frankenthal, R.P., *Corrosion Mechanism for Iron and Low Alloy Steels Exposed to the Atmosphere*. Journal of the Electrochemical Society, 1990. **137**: p. 2385-2394.
12. Lefèvre, R.-A., *Source et rôle des microparticules atmosphériques dans la formation des croûtes d'altération superficielle des pierres monumentales*. Dans *La pietra dei monumenti nel suo ambiente fisico*, éditeurs Scienze e Materiali del Patrimonio Culturale. 1995, Rome: Istituto Poligrafico a Zecca dello Stato. p. 179-194.
13. Lefèvre, R.-A. et Ausset, P., *Les effets de la pollution atmosphérique sur les matériaux du patrimoine bâti : la pierre et le verre*. Pollution Atmosphérique, 2001. **172**: p. 571-588.
14. Dillmann, P., Vigneau, V., Mazaudier, F., Blanc, C. et Hoerle, S., *Rust characterisation of ancient ferrous artefact exposed to indoor atmospheric corrosion*. Dans *Prediction of long term corrosion behaviour in Nuclear Wastes System (EFC 36)*, éditeurs Damien Féron et Digby D. Macdonald. 2003, Cambridge: Woodhead Publishing Limited. p. 316-333.
15. Cornell, R. et Schwertmann, U., *The iron oxides - Structure, Properties, Occurrences and Uses*. 2003, 2nd édition, Weinheim: Wiley-VCH. 664 pages.
16. Shinoda, K., Matsubara, E., Muramatsu, A. et Waseda, Y., *Local structure of ferric hydroxide Fe(OH)₃ in aqueous solution by the anomalous X-ray scattering and EXAFS methods*. Materials transactions, 1994. **35** (6): p. 394-398.
17. Misawa, T., Asami, K., Hashimoto, K. et Shimodaira, S., *The mechanism of atmospheric rusting and the protective amorphous rust on low alloy steel*. Corrosion Science, 1974. **14**: p. 279-289.
18. Drits, V.A., Sakharov, B.A., Salyn, A.L. et Manceau, A., *Structural model for ferrihydrite*. Clay Minerals, 1993. **28** (2): p. 185-207.

19. Manceau, A. et Drits, V.A., *Local structure of ferrihydrite and ferroxihite by EXAFS spectroscopy*. Clay minerals, 1993. **28** (2): p. 165-184.
20. Cornell, R.M. et Schwertmann, U., *Iron Oxydes in the laboratory*. 2000, Weinheim: Wiley-VCH. 137 pages.
21. Janney, D.E., Cowley, J.M. et Buseck, P.R., *Structure of synthetic 6-line ferrihydrite by electron nanodiffraction* American Mineralogist, 2001. **86** (3): p. 327-335.
22. Michel, F.M., Ehm, L., Antao, S.M., Lee, P.L., Chupas, P.J., Liu, G., Strongin, D.R., Schoonen, M.A.A., Phillips, B.L. et Parise, J.B., *The Structure of Ferrihydrite, a Nanocrystalline Material*. Science, 2007. **316** (5832): p. 1726-1729.
23. Refait, P., Drissi, H., Pytkiewicz, J. et Genin, J.-M.R., *The anodic species competition in iron aqueous corrosion : role of various green rust compounds*. Corrosion science, 1997. **39** (9): p. 1699-1710.
24. Refait, P., Abdelmoula, M. et Genin, J.-M.R., *Mechanisms of formation and structure of green rust one in aqueous corrosion of iron in the presence of chloride ions*. Corrosion Science, 1998. **40** (9): p. 1547-1560.
25. Genin, J.-M., Refait, P., Bourrie, G., Abdelmoula, M. et Trolard, F., *Structure and stability of the Fe(II)-Fe(III) green rust "fougerite" mineral and its potential for reducing pollutants in soil solution*. Applies Geochemistry, 2001. **16**: p. 559-570.
26. Refait, P., Benali, O., Abdelmoula, M. et Génin, J.-M.R., *Formation of "ferric green rust" and/or ferrihydrite by fast oxidation of iron(II-III) hydroxichloride green rust*. Corrosion science, 2003. **45**: p. 2435-2449.
27. Antony, H., *Etude électrochimique des composés du fer - Apport à la compréhension des processus environnementaux*. 2005, Thèse de l'Université d'Evry. 213 pages.
28. Lair, V., Antony, H., Legrand, L. et Chausse, A., *Electrochemical reduction of ferric corrosion products and evaluation of galvanic coupling with iron*. Corrosion Science, 2006. **48**: p. 2050-2063.
29. BRGM, *Atlas minéralogique* 1997, disponible à l'adresse: <http://webmineral.brgm.fr:8003/mineraux/Main.html>
30. Misawa, T., Hashimoto, K. et Shimodaira, S., *The mechanism of formation of iron oxide and oxyhydroxides in aqueous solutions at room temperature*. Corrosion Science, 1974. **14**: p. 131-149.
31. Refait, P. et Genin, J.-M.R., *The mechanisms of oxidation of ferrous hydroxichloride β -Fe₂(OH)₃Cl in aqueous solution : the formation of akaganeite vs goethite*. Corrosion Science, 1997. **39** (3): p. 539-553.
32. Réguer, S., *Phases chlorées sur les objets archéologiques ferreux corrodés dans les sols : caractérisation et mécanismes de formation*. 2005, Thèse de l'Université Paris 11-Orsay. 330 pages.
33. Pons, E., *Corrosion à long terme du fer et des aciers non ou faiblement alliés dans les sols à dominante argileuse - Caractérisation Physico-chimique et étude électrochimique d'analogues archéologiques*. 2002, Thèse de l'Université de Technologie de Compiègne. 239 pages.
34. Descostes, M., *Evaluation d'une perturbation oxydante en milieux argileux : mécanisme d'oxydation de la pyrite*. 2001, Thèse de l'Université Paris VII. 308 pages.
35. Chivot, J., *Sélection de données thermodynamiques concernant le système Fe-H₂O*. 1998, CEA/FAR SCECF, Rapport Technique SCECF n°481.
36. Chivot, J., *Les diagrammes E-pH révisés du système Fer-H₂O en fonction de la température*. 1999, CEA/SCECF, Rapport Technique SCECF n°496.
37. Réguer, S., Dillmann, P., Mirambet, F., Susini, J. et Lagarde, P., *Studies of the corrosion mechanisms related to the presence of chlorine on the archaeological*

- ferrous artefacts. Contribution of the local and structural characterisation.* Applied Physics A, 2006. **83**: p. 189-193.
38. Neff, D., *Apport des analogues archéologiques à l'estimation des vitesses moyennes et à l'étude des mécanismes de corrosion à très long terme des aciers non alliés dans les sols.* 2003, Thèse de l'Université de Technologie de Compiègne. 360 pages.
 39. Neff, D., Dillmann, P., Decostes, M. et Beranger, G., *Corrosion of iron archaeological artefacts in soil: Estimation of the average corrosion rates involving analytical techniques and thermodynamic calculations.* Corrosion Science, 2006. **48**: p. 2947-2970.
 40. Miyamoto, H., *The magnetic properties of Fe(OH)₂.* Materials Research Bulletin 1976. **11** (3): p. 329-335.
 41. Stratmann, M. et Hoffmann, K., *In Situ Mössbauer spectroscopic study of reactions within rust layers.* Corrosion Science, 1989. **29** (11-12): p. 1329-1352.
 42. Majzlan, J., Navrotsky, A. et Schwertmann, U., *Thermodynamics of iron oxides: Part III. Enthalpies of formation and stability of ferrihydrite (Fe(OH)₃), schwertmannite (FeO(OH)_{3/4}(SO₄)_{1/8}), and γ -Fe₂O₃.* Geochimica et Cosmochimica Acta, 2004. **68** (5): p. 1049-1059.
 43. Yu, J.-Y., Heo, B., Choi, I.-K., Cho, J.-P. et Chang, H.-W., *Apparent solubilities of schwertmannite and ferrihydrite in natural stream waters polluted by mine drainage.* Geochimica et Cosmochimica Acta, 1999. **63** (19-20): p. 3407-3416.
 44. Leidheiser, H. et Music, S., *The atmospheric corrosion of iron as studied by Mössbauer spectroscopy.* Corrosion Science, 1982. **22** (12): p. 1089-1096.
 45. Dünnwald, J. et Otto, A., *An investigation of phase transitions in rust layers using Raman spectroscopy.* Corrosion Science, 1989. **29** (9): p. 1167-1176.
 46. Larroumet, D., Greenfield, D., Akid, R. et Yarwood, J., *Raman spectroscopic studies of the corrosion of model iron electrodes in sodium chloride solution.* Journal of Raman Spectroscopy, 2007. **38**: p. 1577-1585.
 47. Yamashita, M., Konishi, H., Kozakura, T., Mizuki, J. et Uchida, H., *In situ observation of initial rust formation process on carbon steel under Na₂SO₄ and NaCl solution films with wet/dry cycles using synchrotron radiation X-rays.* Corrosion Science, 2005. **47**: p. 2492-2498.
 48. Keller, P., *Quantitative, Röntgenographische Phaseanalyse Verschiedener Rosttypen.* Werkstoffe und Korrosion, 1967. **18**: p. 865.
 49. Oh, S.J., Cook, D.C. et Townsend, H.E., *Atmospheric corrosion of different steels in marine, rural and industrial environments.* Corrosion Science, 1999. **41**: p. 1687-1702.
 50. Suzuki, S., Suzuki, T., Kimura, M., Takagi, Y., Shinoda, K., Tohji, K. et Waseda, Y., *EXAFS Characterization of Ferric Oxyhydroxides.* Applied surface science, 2001. **169-170**: p. 109-112.
 51. Usami, A., Tomita, Y., Kihira, H., Tsuzuki, T. et Tanabe, K., *Characteristics of protective rust layer formed on weathering steel after 35 year exposure.* CAMPS-ISIJ (Current Advances in Materials Processing - Iron Steel Institut of Japan), 1998. **11** (3): p. 452-453.
 52. Kihira, H., Misawa, T., Kusunoki, T., Tanabe, K. et Saito, T., *How to use the composition ratio index obtained by internal standard quantitative X-Ray diffraction Analysis to evaluate the state of rust on weathering steel.* Corrosion Engineering, 1999. **48**: p. 979-987.
 53. Shiotani, K., Tanimoto, W., Maeda, C., Kawabata, F. et Amano, K.I., *Analysis for Structure of rust layer formed on weathering steel bridge for bare use exposed in coastal industrial zone for 27 years.* Corrosion Engineering, 2000. **49** (2): p. 67-71.

54. Takemura, M., Fujita, S., Morita, K., Sato, K. et Sakai, J.I., *Protectiveness of rust formed on weathering steel in atmosphere rich in air-born chloride particles*. Corrosion Engineering, 2000. **49** (2): p. 111-117.
55. Yamashita, M., Misawa, T., Oh, S.J., Balasubramanian, R. et Cook, D.C., *Mössbauer spectroscopic study of X-ray amorphous substance in the rust layer of weathering steel subjected to long-term exposure in North America*. Corrosion Engineering, 2000. **49**: p. 133-144.
56. Stratmann, M., Bohnenkamp, K. et Engell, H.-J., *An electrochemical study of phase-transitions in rust layers*. Corrosion Science, 1983. **23** (9): p. 969-985.
57. Stratmann, M., *The atmospheric corrosion of iron and steel*. Metallurgica I Odlewnictwo (traduction anglaise), 1990. **16** (1): p. 46-52.
58. Yamashita, M., Miyuki, H., Matsuda, Y., Nagano, H. et Misawa, T., *The long term growth of the protective rust layer formed on weathering steel by atmospheric corrosion during a quarter of a century*. Corrosion Science, 1994. **36** (2): p. 283-299.
59. Kishikawa, H., Miyuki, H., Hara, S., Kamiya, M. et Kamashita, M., *Proceedings of the 45th Japan Conference Materials and Environments (Japan Society of Corrosion Engineering)*, 1998: p. 115.
60. Miyuki, H., Yamashita, M., Fujiwara, M. et Misawa, T., *Titre japonais*. Zairyo to Kankyo (Corrosion Engineering), 1998. **47**: p. 186-192.
61. Kashima, K., Hara, S., Kishikawa, H. et Miyuki, H., *Evaluation of protective ability of rust layers on weathering steels by potential measurement*. Corrosion Engineering, 2000. **49**: p. 25-37.
62. Hoerlé, S., Mazaudier, F., Dillmann, P. et Santarini, G., *Advances in Understanding Atmospheric Corrosion of Iron II - Mechanistic Modelling of Wet-Dry Cycles*. Corrosion Science, 2004. **46** (6): p. 1431-1465.
63. Leidheiser, H. et Czako-Nagy, I., *A Mössbauer spectroscopic study of rust formed during simulated atmospheric corrosion*. Corrosion Science, 1984. **24** (7): p. 569-577.
64. Marco, J.F., Gracia, M., Gancedo, J.R., Martin-Luengo, M.A. et Joseph, G., *Characterization of the corrosion products formed on carbon steel after exposure to the open atmosphere in the Antarctic and Easter Island*. Corrosion Science, 2000. **42**: p. 753-771.
65. Keller, P., *Vorkommen, Entstehung und Phasenumwandlung von beta-FeOOH in Rost*. Werkstoffe und Korrosion, 1969. **20**: p. 102-108.
66. Misawa, T., Kyuno, T., Suetaka, W. et Shimodaira, S., *The mechanism of atmospheric rusting and the effect of Cu and P on the rust formation of low alloy steels*. Corrosion Science, 1971. **11**: p. 35-48.
67. Chen, Y.Y., Tzeng, H.J., Wei, L.I., Wang, L.H., Oung, J.C. et Shih, H.C., *Corrosion resistance and mechanical properties of low-alloy steels under atmospheric conditions*. Corrosion Science, 2005. **47**: p. 1001-1021.
68. Okada, H., Hosoi, Y., Yukawa, K. et Naito, H., *Structure of the protective and decorative rust formed on low-allow steels in the atmosphere*. ASM Transactions Quarterly, 1969. **62**: p. 278-281.
69. Keiser, J.T., Brown, C.W. et Heidersbach, R.H., *Characterization of the passive film formed on weathering steels*. Corrosion Science, 1983. **23** (3): p. 251-259.
70. Keiser, J.T. et Brown, C.W., *The electrochemical Reduction of Rust Films on Weathering Steel Surfaces*. Journal of the Electrochemical Society, 1982. **129**: p. 2686-2689.
71. Balasubramaniam, R., *On the corrosion resistance of the Dehli iron pillar*. Corrosion Science, 2000. **42**: p. 2103-2129.

72. Balasubramaniam, R. et Kumar, A.V.R., *Corrosion resistance of the Dhar iron pillar*. Corrosion science, 2003. **45**: p. 2451-2465.
73. Dillmann, P., Mazaudier, F. et Hoerle, S., *Advances in understanding atmospheric corrosion of iron I - Rust characterisation of ancient ferrous artefacts exposed to indoor atmospheric corrosion*. Corrosion Science, 2004. **46** (6): p. 1401-1429.
74. Maréchal, L., Perrin, S., Dillmann, P. et Santarini, G. *Experimental atmospheric ageing of archaeological artefacts and contemporary low-alloy steel in climatic chamber*. CD-Rom. proceedings de la conférence Eurocorr'05, 2005, Lisbonne.
75. Neff, D., Bellot-Gurlet, L., Dillmann, P., Réguer, S. et Legrand, L., *Raman imaging of ancient rust scales on archaeological iron artefacts for long term atmospheric corrosion mechanisms study*. Journal of Raman Spectroscopy, 2006. **37**: p. 1228-1237.
76. Dillmann, P., Balasubramaniam, R. et Béranger, G., *Characterization of protective film on ancient indian iron using microprobes analyses*. Corrosion Science, 2002. **44**: p. 2231-2242.
77. Okada, T., Ishii, Y., Mizoguchi, T., Tamura, I., Kobayashi, Y., Takagi, Y., Suzuki, S., Kihira, H., Ito, M., Usami, A., Tanabe, K. et Masuda, K., *Mössbauer studies on particle volume distribution of α -FeOOH in rust formed on weathering steel*. Japanese Journal of Applied Physics, 2000. **39** (6A): p. pp. 3382-3391.
78. Dillmann, P. et Mirambet, F., *Mise en place d'une méthode de diagnostic pour la prévision de la corrosion atmosphérique des objets ferreux du patrimoine*. 2007: Rapport final du PNRC Corrosion Atmosphérique (Programme national de recherche sur la connaissance et la conservation des matériaux du patrimoine culturel). 84 pages.
79. Kihira, H., Ito, S., Mizoguchi, S., Murata, T., Usami, A. et Tanabe, K., *Creation of Alloy Design Concept for Anti-Airborne Salinity Weathering Steel*. Corrosion Engineering, 2000. **49** (1): p. 55-76.
80. Zhang, S.H. et Lyon, S.B., *Anodic processes on iron covered by thin, dilute electrolyte layers - II - A.C. impedance measurements*. Corrosion Science, 1994. **36** (8): p. 1309-1321.
81. Vernon, W.H.J., Hutton, R.S., Patterson, W.S., Evans, U.R., Lee, A.R., Martin, A.R., Hudson, J.C. et Coste, J.H., *A laboratory study of the atmospheric corrosion of metals. Discussion*. Transaction of the Faraday Society, 1931. **27**: p. 582 - 594.
82. Buckowiecki, Schweiz Archiv Angew. Wiss., 1957.
83. Schikorr, G., *Über den Mechanismus des atmosphärischen Rostens des Eisens*. Werkstoffe und Korrosion, 1963. **14** (2): p. 69-80.
84. Evans, U.R. et Taylor, C.A.J., *Mechanism of Atmospheric Rusting*. Corrosion Science, 1972. **12** (3): p. 227-246.
85. Suzuki, I., Masuko, N. et Hisamatsu, Y., *Electrochemical properties of iron rust*. Corrosion Science, 1979. **19** (521-535).
86. Matsushima, I. et Ueno, T., *On the protective nature of atmospheric rust on low-alloy steel*. Corrosion Science, 1971. **11**: p. 129-140.
87. Stratmann, M., Bohnenkamp, K. et Ramchandran, T., *The influence of copper upon the atmospheric corrosion of iron*. Corrosion Science, 1987. **27** (9): p. 905-926.
88. Cox, A. et Lyon, S.B., *An electrochemical study of the atmospheric corrosion of mild steel - I. Experimental method*. Corrosion Science, 1994. **36** (7): p. 1167-1176.
89. Cox, A. et Lyon, S.B., *An electrochemical study of the atmospheric corrosion of iron - II. Cathodic and anodic processes on uncorroded and pre-corroded iron*. Corrosion Science, 1994. **36** (7): p. 1177-1192.
90. Antony, H., Legrand, L., Maréchal, L., Perrin, S., Dillmann, P. et Chaussé, A., *Study of lepidocrocite electrochemical reduction in neutral and slightly alkaline solutions at 25°C*. Electrochimica Acta, 2005. **51** (4): p. 745-753.

91. Rosenfel'd, I.L. *Atmospheric corrosion of Metals*. proceedings de la conférence NACE, 1972, Houston
92. Mansfeld, F., *Corrosion Processes*. 1982, R.N. Parkins.
93. Justo, M.J. et Ferreira, M.G.S., *The corrosion of mild steel in simulated SO₂ containing atmospheres*. Corrosion Science, 1989. **29** (11/12): p. 1353-1369.
94. Zhang, S.H. et Lyon, S.B., *The electrochemistry of iron, zinc and copper in thin layer electrolytes*. Corrosion Science, 1993. **35** (1-4): p. 713-718.
95. Stratmann, M. et Müller, J., *The mechanism of the oxygen reduction on rust-covered metal substrates*. Corrosion Science, 1994. **36** (2): p. 327-359.
96. Nishikata, A., Ichihara, Y., Hayashi, Y. et Tsuru, T., *Influence of electrolyte layer thickness and pH on the initial stage of the atmospheric corrosion of iron*. Journal of Electrochemical Society, 1997. **144** (4): p. 1244-1252.
97. Yamashita, M., Nagano, H. et Oriani, R.A., *Dependence of corrosion potential and corrosion rate of a low-alloy steel upon depth of aqueous solution*. Corrosion Science, 1998. **40** (9): p. 1447-1453.
98. Jovancicevic, V. et Bockris, J.O.M., *The mechanism of oxygen reduction on iron in neutral solutions*. Journal of Electrochem. Soc., 1986. **133** (9): p. 1797-1807.
99. Vago, E.R., Calvo, E.J. et Stratmann, M., *Electrocatalysis of oxygen reduction at well-defined iron oxide electrodes*. Electrochimica Acta, 1994. **39** (11-12): p. 1655-1659.
100. Vago, E.R. et Calvo, E.J., *Oxygen electro-reduction on iron oxide electrodes: III. Heterogeneous catalytic H₂O₂ decomposition*. Journal of Electroanalytical Chemistry, 1995. **388** (1-2): p. 161-165.
101. Vago, E.R. et Calvo, E.J., *Electroreduction of oxygen on Fe₃O₄ electrodes. Part 2 - Rotating ring-disc electrode studies and mechanism*. Journal of Chemical Society, Faraday Trans., 1995. **91**: p. 2323-2329.
102. Vega, E., *Altération des objets ferreux archéologiques sur le site de Glinet (Seine-maritime, France, XVI^e siècle). Caractérisation des produits de corrosion et étude des mécanismes*. 2004, Thèse de l'Université de Technologie de Belfort Montbéliard. 127 pages.
103. Vega, E., Berger, P. et Dillmann, P., *A study of transport phenomena in the corrosion products of ferrous archaeological artefacts using 18O tracing and nuclear microprobe analysis*. Nuclear Instruments and Methods B, 2005. **240**: p. 554-558.
104. Chitty, W.-J., *Etude d'analogues archéologiques ferreux corrodés dans les liants aériens et hydrauliques. Application à la prédiction de la corrosion à long terme des armatures métalliques de béton armé*. 2006, Thèse de l'Université de Compiègne. 250 pages.
105. Stratmann, M., *The atmospheric corrosion of iron : a discussion of the physico-chemical fundamentals of this omnipresent corrosion process invited review*. Berichte der Bunsengesellschaft für Physikalische Chemie, 1990. **94** (6): p. 626-639.
106. Benali, O., Abdelmoula, M., Refait, P. et Genin, J.-M.R., *Effect of orthophosphate on the oxidation products of Fe(II)-Fe(III) hydroxycarbonate : The transformation of green rust to ferrihydrite*. Geochemica and Cosmochimica Acta, 2001. **65** (11): p. 1715-1726.
107. Suzuki, S., Shinoda, K., Sato, M., Fujimoto, S., Yamashita, M., Konishi, H., Doi, T., Kamimura, T., Inoue, K. et Waseda, Y., *Changes in chemical state and local structure of green rust by addition of copper sulphate ions*. Corrosion Science, 2008. **50** (6): p. 1761-1765.
108. Tahara, A. et Shinohara, T., *Influence of the alloy element on corrosion morphology of the low alloy steels exposed to the atmospheric environments*. Corrosion Science, 2005. **47**: p. 2589-2598.

109. Suzuki, S., Kamimura, Y., Miyuki, H., Shinoda, K., Tohji, K. et Waseda, Y., *Influence of chromium on the local structure and morphology of ferric oxyhydroxides*. Corrosion science, 2004.
110. Baklouti, M., Midoux, N., Mazaudier, F. et Feron, D., *Estimation of the atmospheric corrosion on metal containers in industrial waste disposal*. Journal of Hazardous Materials B, 2001. **85** (3): p. 273-290.
111. Kuch, A., *Investigations of the reduction and re-oxidation kinetics of iron(III) oxide scales formed in waters*. Corrosion Science, 1988. **28** (3): p. 221-231.
112. Réguer, S., Dillmann, P. et Lagarde, P., *Studies of the corrosion mechanisms related to the presence of chlorine on the archaeological ferrous artefacts. Contribution of the local and structural characterisation*. proceedings de la conférence Eurocorr 2004, 2004, Nice
113. Barralis, J. et Maeder, G., *Précis de métallurgie*. 1993, 6^{ème} édition, Paris: AFNOR/Nathan. 185 pages.
114. Stewart, J.W., Charles, J.A. et Wallach, E.R., *Iron-Phosphorus-Carbon system part III - Metallography of low carbon iron - phosphorus alloys*. Materials science and technology, 2001. **16** (3): p. 291-303.
115. Vega, E., Dillmann, P. et Fluzin, P., *Contribution à l'étude du fer phosphoreux en sidérurgie ancienne*. La revue d'Archéométrie, 2002. **26**: p. 197-208.
116. Ayache, J., Beaunier, L., Boumendil, J., Ehret, G. et Laub, D., *Technique tripode*. Dans *Guide de préparation des échantillons pour la microscopie électronique en transmission. Tome II Techniques*, éditeurs CNRS. 2007, Saint Etienne: Publications de l'Université de Saint Etienne. p. 233-256.
117. Pan, Y., Brown, A., Brydson, R., Warley, A., Li, A. et Powell, J., *Electron beam damage studies of synthetic 6-line ferrihydrite and ferritin molecule cores within a human liver biopsy*. Micron, 2006. **37** (5): p. 403-411.
118. Barbillat, J., Bougeard, D., Buntinx, G., Delhayé, M. et Dhamelincourt, P., *Spectrométrie Raman*. Techniques de l'ingénieur, 1999. **P2865**: p. 1-31.
119. Faria, D.L.A.d., Silva, S.V. et Oliveira, M.T.d., *Raman micro spectroscopy of some iron oxides and oxyhydroxides*. Journal of Raman Spectroscopy, 1997. **28**: p. 873-878.
120. Mazzetti, L. et Thistlethwaite, P.J., *Raman spectra and thermal transformations of ferrihydrite and schwertmannite*. Journal of Raman Spectrometry, 2002. **33**: p. 104-111.
121. Shebanova, O.N. et Lazor, P., *Raman study of magnetite (Fe₃O₄): laser-induced thermal effects and oxidation*. Journal of Raman Spectroscopy, 2003. **34** (11): p. 845-852.
122. Réguer, S., Neff, D., Bello-Gurlet, L. et Dillmann, P., *Deterioration of iron archaeological artefacts: μ Raman investigation on chlorinated phases*. Journal of Raman Spectroscopy, 2007. **38**: p. 389-397.
123. Levenberg, K., *A Method for the Solution of Certain Problems in Least Squares*. Quarterly of Applied Mathematics-, 1944. **2**: p. 164-168.
124. Marquardt, D.W., *An Algorithm for Least-Squares Estimation of Nonlinear Parameters*. SIAM Journal on Applied Mathematics, 1963. **11** (2): p. 431-441.
125. Flank, A.M., Cauchon, G., Lagarde, P., Bac, S., Janousch, M., Wetter, R., Dubuisson, J.M., Idir, M., Langlois, F., Moreno, T. et Vantelon, D., *LUCIA, a microfocus soft XAS beamline*. Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section B: Beam Interactions with Materials and Atoms, 2006. **246** (1): p. 269-274.
126. Hammersley, A.P., *FIT2D Reference Manual*. ESRF International report n° EXP/AH/93-02, 1993.

127. Wilke, M., Farges, F., Petit, P.-E., Brown, G. et Martin, F., *Oxidation state and coordination of Fe in minerals : an Fe K-XANES spectroscopic study*. American Mineralogist, 2001. **86**: p. 714-730.
128. Réguer, S., Dillmann, P., Mirambet, F., Susini, J. et Lagarde, P., *Investigation of Cl corrosion products of iron archaeological artefacts using micro-focused synchrotron X-ray absorption spectroscopy*. Applied Physics A: Materials Science & Processing, 2006. **83** (2): p. 189-193.
129. Proux, O., Biquard, X., Lahera, E., Menthonnex, J.-J., Prat, A., Ulrich, O., Soldo, Y., Trévisson, P., Kapoujyan, G., Perroux, G., Taunier, P., Grand, D., Jeantet, P., Deleglise, M., Roux, J.-P. et Hazemann, J.-L., *FAME: a new beamline for X-ray absorption investigations of very-diluted systems of environmental, material and biological interests*. Physica Scripta, 2005. **115**: p. 970-973.
130. Wielunski, L.S. et Wiczorek, L., *Detection of submonolayer ^{18}O on a gold surface by nuclear reaction analysis*. Nuclear Instruments and Methods in Physics Research B, 1994. **85**: p. 352-355.
131. Liu, J.R., Li, Y.P., Chen, Q.Y., Cui, X.T., Christoffersen, R., Jacobson, A. et Chu, W.K., *Depth resolution and dynamic range of $^{18}\text{O}(p,\alpha)^{15}\text{N}$ depth profiling*. Nuclear Instruments and Methods in Physics Research B, 1998. **136-138**: p. 1306-1311.
132. Berger, P., Gaillet, L., Tahhann, R.E., Moulin, G. et Viennot, M., *Oxygen diffusion studies in oxide scales thermally grown or deposited on mechanically loaded metallic surfaces (MS-P2)*. Nuclear Instruments and Methods in Physics Research B, 2001. **181**: p. 382-388.
133. Hoerle, S. et Mazaudier, F. *A contribution to the modelling of atmospheric corrosion of iron*. proceedings de la conférence *Prediction of long term corrosion behaviour in Nuclear Wastes System*, 2001, Cadarache, France: European Federation of Corrosion,
134. Revel, G. et Duraud, J.-P., *La microsonde nucléaire*. Techniques de l'ingénieur, 1997. **P2563**: p. 1-17.
135. Khodja, H., Berthoumieux, E., Daudin, L. et Gallien, J.-P., *The Pierre Süe Laboratory nuclear microprobe as a multi-disciplinary analysis tool*. Nuclear Instruments and Methods in Physics Research B, 2001. **181**: p. 83-86.
136. Trocellier, P. et Trouslard, P., *Spectrométrie de collisions élastiques et de réactions nucléaires. Théorie*. Techniques de l'Ingénieur, 2002. **P2560**: p. 1-31.
137. Berger, P. et Revel, G., *Microsonde nucléaire - Principe et appareillage*. Techniques de l'Ingénieur, 2005. **P2563**: p. 1-16.
138. Amsel, G. et Samuel, D., *Microanalysis of the stable isotopes of oxygen by means of nuclear reactions*. Analytical Chemistry, 1967. **39**: p. 1689-1698.
139. Gurbich, A.F., *Evaluation of non-rutherford proton elastic scattering cross section for oxygen*. Nuclear Instruments and Methods B, 1997. **129**: p. 311-316.
140. Mayer, C., *SIMNRA user's guide*. 1997, Rapport technique IPP 9/113, Max-Planck-Institut für Plasma physik Garching.
141. Lefèbvre, E., *La place et le rôle des métaux dans l'architecture gothique à travers l'exemple de la cathédrale d'Amiens. Étude de cas : le chaînage du triforium de la cathédrale d'Amiens*. 2006, Master de l'Université d'Amiens. 127 pages.
142. Egger, A., *Amiens : la cathédrale peinte*. 2000, Paris: Perrin. 205 pages.
143. Durand, G., *Monographie de la cathédrale d'Amiens, t. 1, fig. II*. 1901-1903, Amiens-Paris: Yvert et Tellier-A. Picard. 229 pages.
144. L'Heritier, M., Juhin, A., Dillmann, P., Aranda, R. et Benoit, P., *Utilisation des alliages ferreux dans la construction monumentale du Moyen Age. État des lieux de l'avancée des études métallographiques et archéométriques*. La Revue d'Archéométrie, soumis.

145. Dillmann, P. et L'Héritier, M., *Slag inclusion analyses for studying ferrous alloys employed in French medieval buildings: supply of materials and diffusion of smelting processes*. Journal of Archaeological Science, 2007. **34** (11): p. 1810-1823.
146. Dillmann, P., *De Soissons à Beauvais : le fer des cathédrales de Picardie, une approche archéométrique*. Dans *L'Homme et la Matière : l'emploi du plomb et du fer dans l'architecture gothique*. , éditeurs A. Timbert. sous presse, Paris: Picard.
147. Bénard, J., *Oxydation des métaux*. 1962, Paris: Gauthier-Villard. 465 pages.
148. Bonnin-Mosbah, M., Metrich, N., Susini, J., Salome, M., Massare, D. et Menez, B., *Micro X-ray absorption near edge structure at the sulfur and iron K-edge in natural silicate glasses*. Spectrochimica acta B, 2002. **57**: p. 711-725.
149. Wilke, M., Jugo, P.J., Klimm, K., Susini, J., Botcharnikov, R., Kohn, S.C. et Janousch, M., *The origin of S⁴⁺ detected in silicate glasses by XANES*. American Mineralogist, 2008. **93** (1): p. 235-240.
150. Brandes, J.A., Ingall, E. et Paterson, D., *Characterization of minerals and organic phosphorus species in marine sediments using soft X-ray fluorescence spectromicroscopy*. Marine Chemistry, 2007. **103** (3-4): p. 250-265.
151. Khare, N., Martin, J.D. et Hesterberg, D., *Phosphate bonding configuration on ferrihydrite based on molecular orbital calculations and XANES fingerprinting*. Geochimica et Cosmochimica Acta, 2007. **71** (18): p. 4405-4415.
152. Franke, R. et Hormes, J., *The P K-near edge absorption spectra of phosphates*. Physica B: Condensed Matter, 1995. **216** (1-2): p. 85-95.
153. Okude, N., Noro, H., Nagoshi, M., Yamamoto, H., Baba, Y. et Sasaki, T.A., *Electronic structures of phosphates studied by TEY-XANES and resonant AES*. Journal of Electron Spectroscopy and Related Phenomena, 1998. **88-91**: p. 467-471.
154. Okude, N., Nagoshi, M., Noro, H., Baba, Y., Yamamoto, H. et Sasaki, T.A., *P and S K-edge XANES of transition-metal phosphates and sulfates*. Journal of Electron Spectroscopy and Related Phenomena, 1999. **101-103**: p. 607-610.
155. Hesterberg, D., Zhou, W., Hutchison, K.J., Beauchemin, S. et Sayers, D.E., *XAFS study of adsorbed and mineral forms of phosphate*. Journal of Synchrotron Radiation, 1999. **6**: p. 636-638.
156. Goldstein, S., Louvet, p. et Soulié, E. *Les isotopes stables*. proceedings de la conférence *Journées sur les isotopes stables*, 24 et 25 novembre 1993, Saclay, France: ouvrage disponible au DPE/SPEA Centre d'études de Saclay, 91191 Gif-sur-Yvette, éd. CEA.
157. Legrand, L., Savoye, S., Chausse, A. et Messina, R., *Study of oxidation products formed on iron in solutions containing bicarbonate/carbonate*. Electrochimica Acta, 2000. **46** (1): p. 111-117.
158. Lu, W. et Chung, D.D.L., *Effect of rust on the wettability of steel by water*. Cement and Concrete Research, 1998. **28** (4): p. 477-480.
159. White, W.M., *Geochemistry*. 2007: Site internet : <http://www.geo.cornell.edu/geology/classes/geo455/Chapters.HTML>. 701 pages.
160. Lasaga, A.C., *Kinetic theory in the earth sciences*. 1997, Princeton NJ: Princeton University Press. 811 pages.
161. Chitty, W.-J., Dillmann, P., L'Hostis, V. et Lombard, C., *Long term corrosion resistance of metallic reinforcements in concrete - A study of corrosion mechanisms based on archaeological artefacts*. Corrosion Science, 2005. **47**: p. 1555-1581.
162. Chitty, W.-J., Berger, P., Dillmann, P. et L'Hostis, V., *Long-term corrosion of rebars embedded in aerial and hydraulic binders - Mechanisms and crucial physico-chemical parameters*. Corrosion Science, 2008. **50**: p. 2117-2123.

163. Chitty, W.-J., Dillmann, P., L'Hostis, V. et Millard, A., *Long-term corrosion of rebars embedded in aerial and hydraulic binders – parametric study and first step of modelling*. Corrosion Science, sous presse.
164. L'Hostis, V., Foct, F. et Dillmann, P., *Corrosion behaviour of reinforced concrete: Laboratory experiments and archaeological analogues for long-term predictive modelling*. Journal of Nuclear Materials, sous presse.
165. Selwyn, L.S., Sirois, P.J. et Argyropoulos, V., *The corrosion of excavated archaeological iron with details on weeping and akaganeite*. Studies in conservation, 1999. **44**: p. 217-232.
166. Selwyn, L.S., Mckinnon, W.R. et Argyropoulos, V., *Models for chloride ion diffusion in archaeological iron*. Studies in conservation, 2001. **46**: p. 109-120.
167. King, F., Kolar, M. et Shoosmith, D.W. *paper no. 380*. proceedings de la conférence *Corrosion NACE*, 1996, Houston, TX

Annexes

Annexe 1 : Microscopie électronique en transmission

A1.1. Dispositif expérimental

Analyses morphologiques : JEOL 2000 EX

Cet appareil est un microscope conventionnel à filament de tungstène qui a permis l'analyse des tailles de cristallites des poudres de référence. Lors de ces analyses, des images en champ clair et en champ sombre ont été acquises. La longueur de caméra utilisée pour réaliser les clichés de diffraction est de 120 cm. Pour les analyses en champ sombre, un tilt pouvant aller à plus ou moins 35° a été utilisé.

Analyses élémentaires et en haute résolution : Tecnai F20

Cet appareil est un microscope muni d'un canon à émission de champ (FEG), d'un dispositif de balayage (STEM), d'un détecteur EDX et d'un spectromètre de perte d'énergie des électrons (GIF 2001). Il a été utilisé pour l'acquisition de spectres EELS, et pour acquérir des images en mode haute résolution.

Les paramètres d'acquisition des spectres EELS sont résumés ci-dessous :

- _ Diaphragme d'entrée : 0,6 mm
- _ Longueur de caméra : 30 mm
- _ Résolution 0,05 eV / canal
- _ Temps d'acquisition 10 secondes

Les clichés de diffraction utilisés pour réaliser les images en mode haute résolution ont été acquis avec une longueur de caméra de 86 cm.

A1.2. Identification de la phase de goethite par EELS lors des analyses HRTEM

Afin de pouvoir identifier la phase analysée, la diffraction des électrons - qui reste imprécise du fait notamment de l'imprécision de mesure des distances sur les clichés de diffraction - a été couplée à la spectroscopie de perte d'énergie des électrons (EELS).

La figure A.1 présente un cliché de diffraction électronique enregistré sur la zone analysée en mode haute résolution. La multitude de taches de diffraction, qui forment des cercles discontinus de diffraction, indique que les grains de goethite sont nanocristallisés. Les distances inter-annulaires ($2D$) ont été mesurées et converties en distances interatomiques, par l'intermédiaire du facteur $K = 0,374 \text{ nm.cm}$ ($d_{hkl}.D = K$). La comparaison avec les distances interatomiques de la goethite montre une bonne correspondance (tableau A.1).

Pour confirmer la présence de goethite, les spectres EELS aux seuils de l'oxygène et du fer de plusieurs références ont été enregistrés, et comparés aux spectres EELS acquis sur l'échantillon ancien (figure A.2). La composition des structures des spectres au seuil K de

l'oxygène montre sur l'échantillon ancien une absence de pic à une énergie de 548 eV, absence qui ne se retrouve que pour la référence de goethite.

Le couplage des analyses de diffraction électronique et d'EELS permet donc d'identifier la phase de goethite à l'endroit où on a été faites les analyses en mode haute résolution.

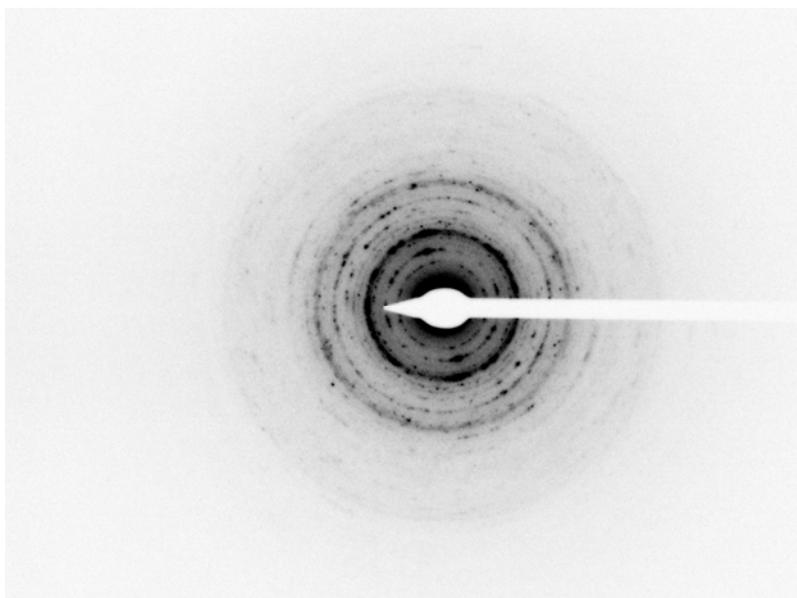


Figure A.1 : Diagramme de diffraction électronique enregistré sur la zone mince analysée lors des analyses HRTEM (Am XLVII bv).

Tableau A.1 : Comparaison des distances interatomiques mesurées sur le cliché de diffraction électronique et avec les distances interatomiques et les intensités relatives de la goethite (PDF n°81-0464).

Phase sur la zone HR		Goethite
2D (cm)	d (nm)	d (nm)
1,8	0,415	0,418 (100 %)
2,25	0,332	0,338 (9 %)
2,8	0,267	0,269 (33 %)
3	0,249	0,249 (11 %)
		0,245 (56 %)
3,7	0,202	0,219 (13 %)
3,85	0,194	0,192 (5 %)
4,3	0,174	0,172 (26 %)

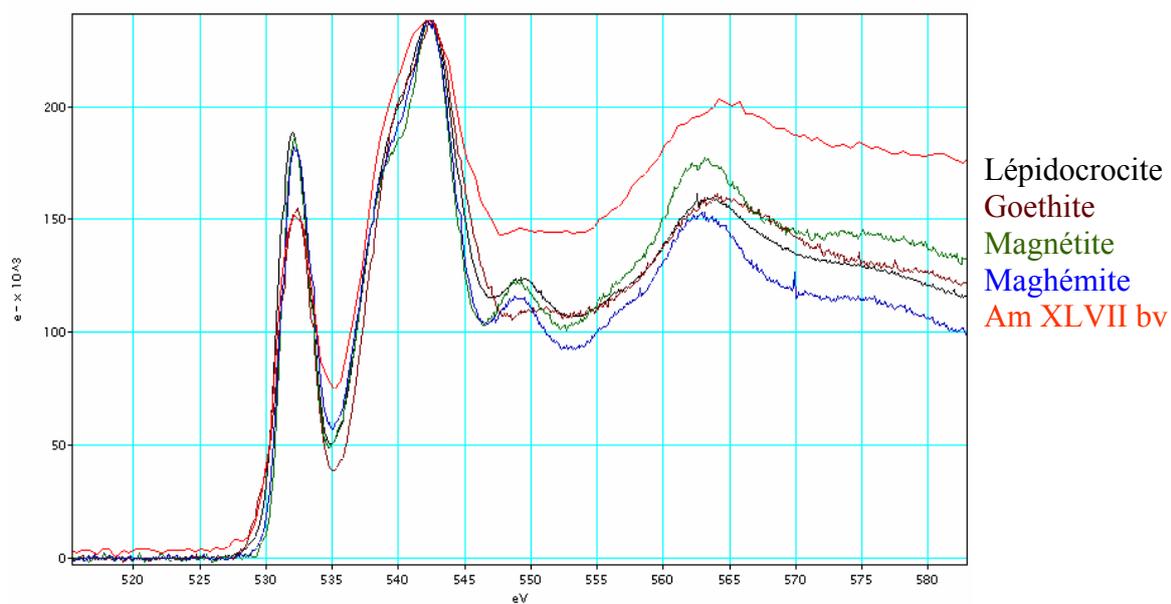


Figure A.2: Spectres EELS acquis au seuil K de l'oxygène sur plusieurs phases de référence (goethite, lépidocrocite, magnétite, maghémite) et sur un échantillon ancien (Am XLVII bv).

Annexe 2 : Microspectrométrie Raman

A2.1. Dispositif expérimental

Les analyses de microspectrométrie Raman ont été réalisées sur deux appareillages, un LabRam Infinity et un LabRam HR800. Les points communs et les différences des deux appareils sont présentés dans le tableau A.2. Par ailleurs, les schémas des deux appareils sont présentés sur la figure A.3.

Tableau A.2 : Dispositifs expérimentaux de microspectrométrie Raman.

	Notch-based LabRam Infinity	LabRam HR800
Type de laser	Nd :YAG double	Ar ⁺
Longueur d'onde utilisée	$\lambda = 532 \text{ nm}$	$\lambda = 514 \text{ nm}$
Élimination des raies parasites	filtre interférentiel sur le chemin incident du laser	filtre interférentiel sur le chemin incident du laser
Modulation de la puissance du laser	Filtres de densité sur le chemin optique du laser	Modulateur au niveau de l'alimentation du laser et filtre de densité sur son chemin optique
Système de microscopie optique	Microscope Olympus Objectifs x10, x50 LF*, x100 LF	Microscope Olympus Objectifs x10, x50 , x50 LF et x100
Tache de focalisation en grossissement x100	2 μm	2 μm
Élimination de la diffusion Rayleigh	Filtre Notch	Filtre Edge
Détection du signal Raman	Caméra CCD refroidie par effet Peltier	Caméra CDD refroidi par effet Peltier
Réseau utilisé	1800 traits/mm	600 traits/mm
Focale	400 mm	800 mm
Nombre de cm^{-1} /pixel à 1000 cm^{-1}	$\sim 1,5 \text{ cm}^{-1}$	$\sim 1,8 \text{ cm}^{-1}$
Fenêtre spectrale	150 cm^{-1} à 1640 cm^{-1} en une seule acquisition	120 cm^{-1} à 1930 cm^{-1} en une seule acquisition

* LF = Longue distance frontale

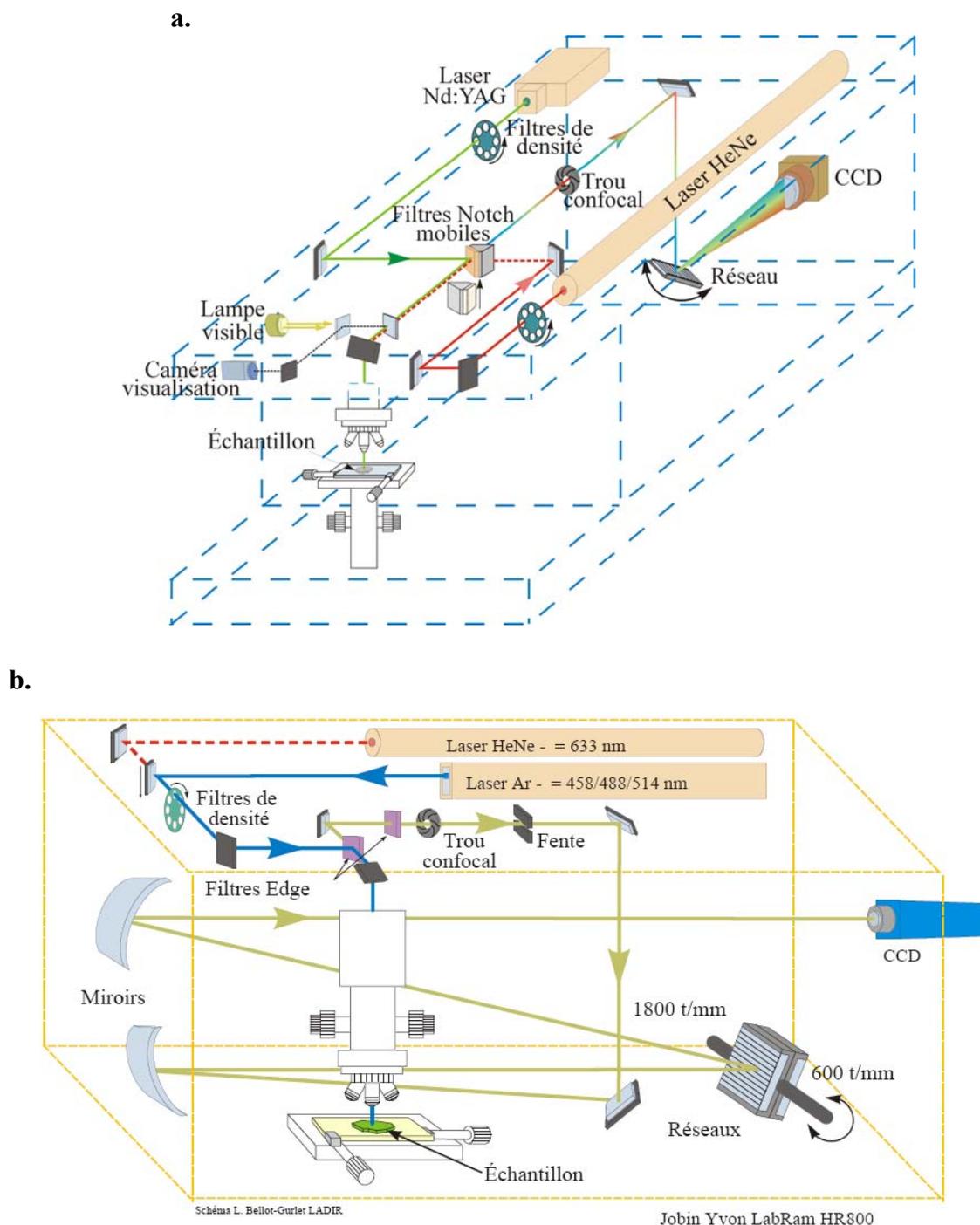


Figure A.3 : Schéma de principe des appareillages Raman utilisés : **a.** Raman Labram Infinity et **b.** LabRamn HR800, dessins L. Bellot-Gurlet, LADIR.

A2.2. Spectres de référence

L'ensemble des spectres de référence acquis au cours de ce travail sur le spectromètre LabRam Infinity est présenté sur la figure A.4.

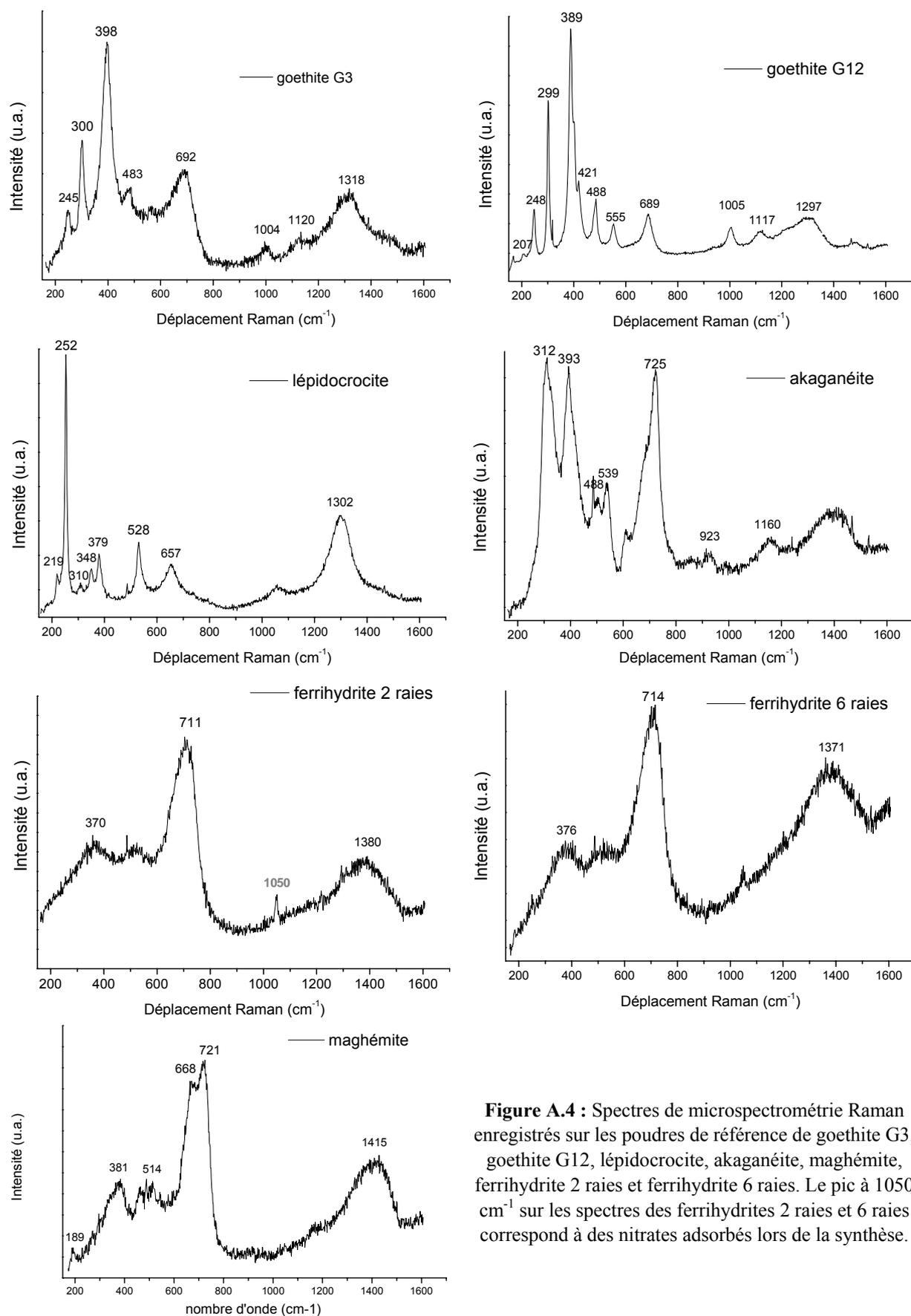


Figure A.4 : Spectres de microspectrométrie Raman enregistrés sur les poudres de référence de goethite G3, goethite G12, lépidocrocite, akaganéite, maghémite, ferrihydrite 2 raies et ferrihydrite 6 raies. Le pic à 1050 cm⁻¹ sur les spectres des ferrihydrites 2 raies et 6 raies correspond à des nitrates adsorbés lors de la synthèse.

Annexe 3 : Absorption des rayons X sous rayonnement synchrotron

A3.1. Introduction aux principes de la spectroscopie d'absorption X

L'absorption est un phénomène important de l'interaction entre le rayonnement X et la matière, aussi la spectroscopie d'absorption X est-elle un outil d'analyse sélectif parfaitement adapté pour l'étude de la structure locale dans les matériaux.

Cette technique est basée sur l'effet photoélectrique et correspond à l'excitation voire l'éjection d'un électron de niveau de cœur d'un atome (d'une couche profonde K, L etc.) par absorption d'un photon. Le processus d'absorption n'intervient que lorsque l'énergie du photon est supérieure ou égale à celle des premiers niveaux vides de l'atome, ce qui définit le seuil d'absorption. Les modulations au delà du seuil donnent des informations sur l'environnement local de l'atome sondé : le nombre de voisins, les distances les séparant de l'atome absorbeur et dans certains cas la symétrie (coordination et valence) du site. Un spectre d'absorption typique au seuil K est représenté sur la figure A.5. Il montre trois régions qui se distinguent par le comportement de l'électron excité : le préseuil, le XANES pour X-ray Absorption Near Edge Structure et l'EXAFS pour Extended X-ray Absorption Fine Structure. Les distinctions faites entre ces trois domaines sont expliquées ci-après.

- Si l'énergie du photon est suffisante pour exciter un électron 1s de l'atome absorbeur mais reste cependant inférieure à l'énergie d'ionisation E_0 , les transitions électroniques vers les premiers niveaux inoccupés impliquent les premiers niveaux non liants ou faiblement antiliants, auxquels participent les orbitales atomiques des atomes environnants, par exemple les orbitales 3d du fer. Elles interviennent avant la rampe d'absorption dans une région appelée préseuil. L'intensité et l'énergie des structures visibles varient avec le site de l'ion, le type de liaison métal - ligand et la valence métal - ion.

- Lorsque l'énergie du photon augmente, mais sans dépasser E_0 , une discontinuité du coefficient d'absorption est observée : il s'agit du seuil. Un décalage de la position du seuil de quelques eV vers les hautes énergies est typiquement observé lorsque le degré d'oxydation de l'élément sondé augmente.

Dans le cas du fer, pour avoir une calibration interne du monochromateur, et les mêmes conditions d'acquisition sur chaque spectre, la calibration en énergie du spectre expérimental se fait sur une feuille de fer métallique. La position du premier point d'inflexion au seuil K du fer – pris sur le pic principal de la dérivée première - doit être théoriquement située à 7112 eV.

- Quand l'énergie du photon est proche et légèrement supérieure à E_0 surviennent les transitions vers les états du continuum. Les modulations observées après le seuil peuvent être reliées dans une première approximation à un phénomène d'interférence entre l'électron éjecté de l'atome et les nuages électroniques des atomes environnants. Le photoélectron est alors émis avec une énergie cinétique faible et possède un libre parcours élastique moyen élevé. Il est sensible à un environnement atomique dépassant les premiers voisins, de ce fait,

le spectre d'absorption X près du seuil s'interprète en terme d'ordre à moyenne distance d'un matériau (de 2 à 15 Å environ). Le photoélectron est impliqué dans des phénomènes de diffusion multiple par l'ensemble des atomes environnants, et la symétrie de site joue alors un rôle non négligeable dans le résultat final.

Les structures près du seuil contiennent 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 à environ 50 eV au delà et qui inclue donc le préseuil, le seuil et le postseuil, est appelée spectre XANES, pour X-ray Absorption Near Edge Structure.

Au delà des 50 premiers eV après le seuil, à cause de la diminution de libre parcours moyen élastique, l'électron ne sonde que le voisinage immédiat de l'atome absorbeur, c'est la région de l'EXAFS pour Extended X-ray Absorption Fine Structure. Les oscillations qui caractérisent cette région sont dues à l'interférence entre l'onde émise associée à l'électron qui a subi la transition électronique depuis un niveau de cœur vers un état vide et les ondes rétro-diffusées par les atomes voisins de l'atome absorbeur. Dans cette gamme d'énergie, de 50 à 1000 eV après le seuil, les interférences sont correctement décrites, en utilisant le formalisme de diffusion simple par les atomes des premières couches de voisins, les paramètres pertinents étant les distances interatomiques locales, la coordinance et le degré de désordre de ces liaisons.

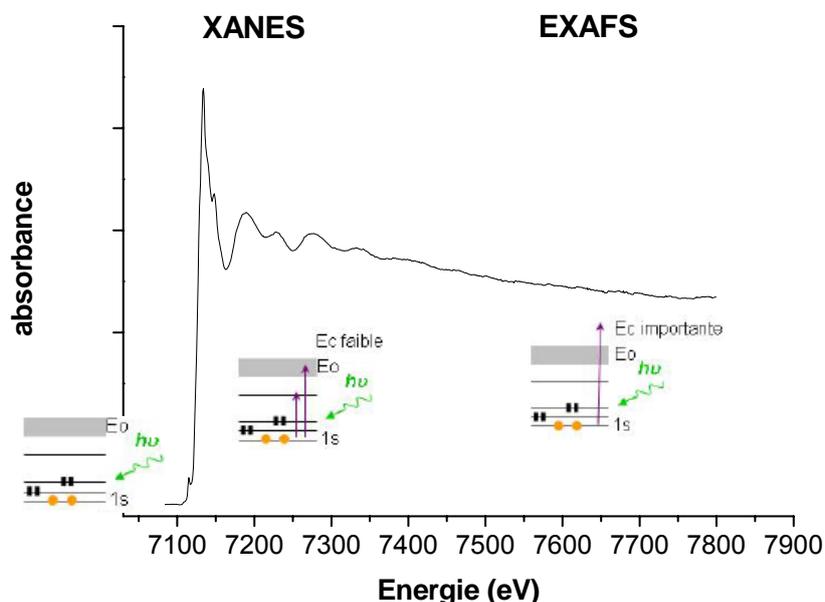


Figure A.5 : Spectre d'absorption X au voisinage du seuil d'absorption (seuil K du fer).

Extraction du signal EXAFS : normalisation du spectre

Le signal expérimental absolu d'absorption est proportionnel à la quantité d'atomes absorbants présents dans le faisceau (loi de Beer Lambert $I = I_0 \cdot e^{-\mu x}$). L'intensité du signal (spectre 'brut' μ) va donc dépendre du volume d'échantillon analysé, ce qui rend à priori impossible des analyses, telle que l'étude du nombre de voisins, qui tiennent elles-mêmes

compte de cette intensité. Il faut donc normaliser le signal par la quantité d'atomes absorbeurs. Or la hauteur du saut d'absorption est directement proportionnelle à cette quantité d'atomes absorbeurs. L'extraction du signal EXAFS doit donc commencer par une opération de normalisation par rapport à ce saut d'absorption, en vue de comparer la structure de deux spectres, en superposant au mieux le saut de seuil. On définit ainsi la contribution EXAFS χ telle que :

$$\chi = \frac{\mu - \mu_1}{\mu_1 - \mu_0} \quad \text{Équation A.1}$$

avec μ le spectre d'absorption expérimental 'brut'

μ_0 une composante d'absorption de l'échantillon avant-seuil

μ_1 une composante d'absorption après-seuil

La normalisation se présente donc comme suit :

- La première étape d'extraction consiste à éliminer le fond continu d'absorption du signal μ_0 dans la région spectrale située avant le préseuil (de 7050 à 7090 eV pour le seuil K du fer). Ce fond est créé par d'autres éléments chimiques que l'atome absorbeur, présents dans l'échantillon ainsi que par les autres seuils de l'atome considéré (L, M...). La fonction μ_0 peut être définie par une fonction affine.

- Lors de la deuxième étape d'extraction, l'absorption atomique de l'élément absorbant doit être simulée. Cette fonction correspond à l'absorption atomique de l'élément absorbant, c'est-à-dire à l'absorption qu'aurait un atome absorbeur s'il était isolé : sans oscillations EXAFS. L'objectif ici est d'extraire la contribution EXAFS la plus pure possible, débarrassée des modulations de l'absorption atomique et des artefacts expérimentaux, on définit donc une fonction μ_1 qui inclue ces modulations 'parasites' et qui est simulée par une courbe ajustée pour passer au milieu des oscillations EXAFS. Ainsi, le terme μ_1 est représenté par un polynôme de degré 5, ou une fonction cubique de type spline, soustrait(e) au signal d'absorption d'après-seuil. Le signal EXAFS est alors obtenu.

A3.2. Dispositifs expérimentaux utilisés

A3.2.1. Ligne LUCIA (Soleil – SLS)

La ligne de lumière LUCIA (SLS/Soleil) a été utilisée pour identifier la nature des phases peu cristallisées des marbrures claires. Son montage expérimental est présenté sur la figure A.6. La source de rayonnement est polychromatique. Or pour l'acquisition d'un spectre autour d'un seuil d'absorption choisi, l'énergie des photons incidents sur l'échantillon doit varier et être monochromatique. Dans le dispositif expérimental, le monochromateur de type Si(111), en faisant varier l'angle d'incidence du faisceau sur une famille de plans réticulaires du cristal, sert à sélectionner la longueur d'onde du faisceau incident et donc son énergie. Les balayages en énergie sont assurés par rotation simultanée de deux cristaux. Une contrainte est la concentration de l'absorbeur au point d'impact du faisceau. Si celle-ci est trop forte, les phénomènes de réabsorption minimisent l'intensité réelle du flux. Un système de détection permet de mesurer l'intensité du faisceau I_0 avant l'échantillon ainsi que celle du faisceau

transmis ou de fluorescence. Le type de détection utilisé dans le cadre de cette étude est le mode fluorescence. La résolution en énergie nécessaire pour exploiter toutes les données de la structure fine du spectre d'absorption doit être idéalement de l'ordre de 1,4 eV au seuil K du fer. Dans le cas présent, la résolution spectrale pour une énergie de 7112 eV est de $\Delta E/E = 10^{-4}$ soit $\Delta E = 1,1$ eV.

Afin de minimiser la perte de signal entre l'échantillon et le détecteur, la chambre expérimentale est maintenue sous vide. Le porte-échantillon (35×25 mm²) est monté sur une platine piézoélectrique permettant de faire des rotations et/ou translation. Deux microscopes optiques contribuent à ajuster la position de l'échantillon sous le faisceau. La détection de la fluorescence est faite par un mono-élément de type "Silicon Drift Diode" (Roentec) d'une résolution énergétique d'environ 120 eV au seuil du fer.

LUCIA (X07M) Beamline Layout

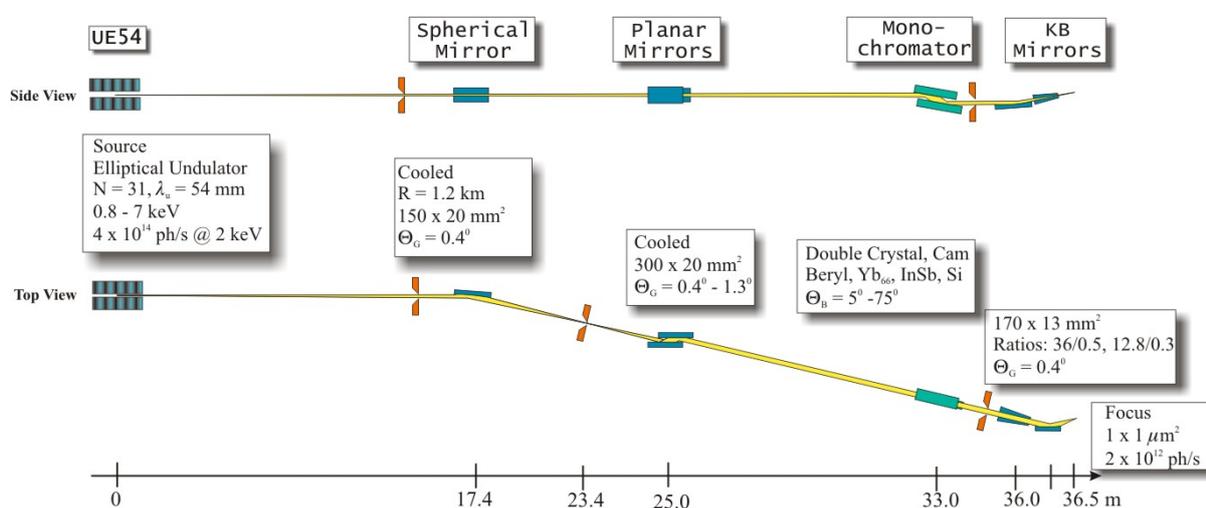


Figure A.6 : Schéma du dispositif expérimental de la ligne de lumière LUCIA, dessin P. Lagarde, <https://sls.web.psi.ch/view.php/beamlines/misox/optics/index.html>.

A3.2.2. Ligne FAME (BM30b - ESRF)

La ligne FAME a été utilisée lors des expériences en cellule avec un suivi structural *in situ*. Cette ligne est optimisée pour l'acquisition de spectres EXAFS en milieu très dilués, avec une résolution temporelle relativement bonne. Elle est positionnée sur un aimant de courbure, et les instruments optiques mis en place (figure A.7) ont donc pour objectif d'une part d'optimiser le flux de photons sur l'échantillon, et d'autre part d'assurer la stabilité du faisceau et de réduire le bruit non statistique sur le signal. Pour une acquisition optimale des spectres XAS, un système de détection hautement sensible a été mis en place. La détection en fluorescence est assurée par un détecteur multiélément au germanium (30 éléments, Canberra). Le signal transmis est quant à lui mesuré par une diode.

Le système de sélection d'énergie et de focalisation utilisé sur FAME est un monochromateur à double cristal, Si(111) ou Si(220), dont les deux cristaux sont gardés parallèles.

L'ajustement de la longueur d'onde extraite est assuré par l'inclinaison parfaitement contrôlée de la paire de cristaux autour de l'axe du monochromateur. Le premier cristal est plan, et doit dissiper l'énergie provenant de tous les photons du faisceau polychromatique incident qui ne sont pas à l'énergie choisie. Il est refroidi à l'azote liquide (LN2). Le second cristal est courbe et permet la focalisation du faisceau dans le plan horizontal. Pour cette expérience, le monochromateur utilisé est un Si(220) avec une résolution intrinsèque proche de celle des cristaux, soit 0.3 eV, qui assure une acquisition de grande qualité sur les préseuils notamment.

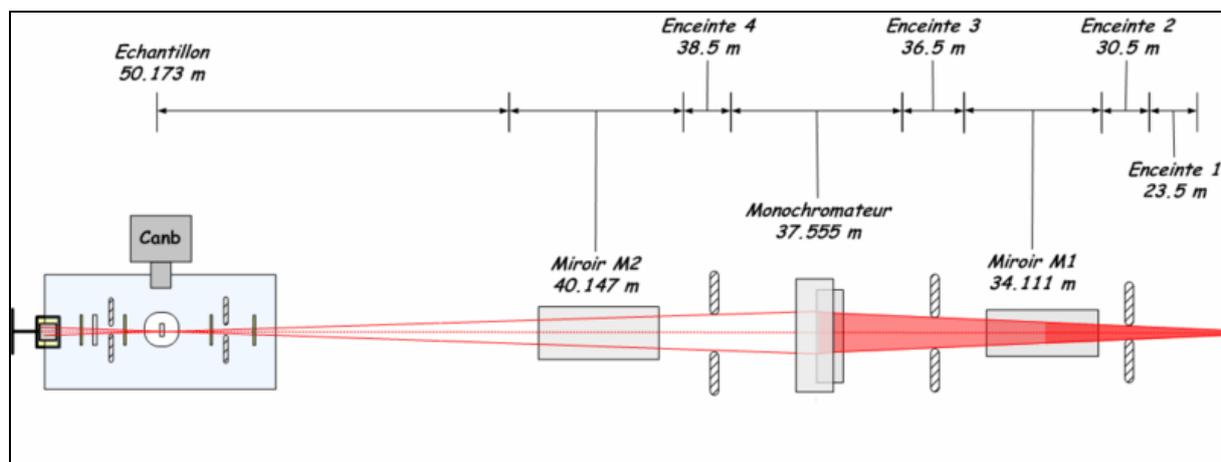


Figure A.7 : Dispositif expérimental de la ligne de lumière FAME.

Annexe 4 : Protocoles de synthèse des poudres de référence

Les protocoles expérimentaux de synthèse des composés du fer en poudre, réalisées suivant les protocoles proposés par Cornell et Schwertmann [15] et développés par Antony [27], sont décrits ci dessous.

• Goethite (α -FeOOH) :

Deux voies de synthèse sont possibles :

Voie 1 (formation de la goethite G3) : Dans un bécher fermé dans lequel plongent une électrode combinée de pH, une électrode de platine et une électrode de référence Ag/AgCl, on introduit 300 mL d'une solution de NaHCO_3 $0,1 \text{ mol.L}^{-1}$ à 25°C . La solution est mise sous atmosphère d'argon et agitée (200 t/mn) pendant 15 minutes. On introduit ensuite 1,2 g de $\text{FeCl}_2 \cdot 4 \text{ H}_2\text{O}$. Le bullage d'argon est arrêté et le bécher est ouvert pour permettre l'oxydation par l'air de l'espèce $\text{Fe}^{(II)}$. La réaction d'oxydation est suivie par potentiométrie et pHmétrie. L'oxydation complète en goethite se traduit par une forte augmentation du potentiel au bout d'environ 600 minutes.

Voie 2 (formation de la goethite G12) : Dans un flacon en polyéthylène de 500 mL, on mélange sous agitation vigoureuse 25 mL d'une solution de $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3$ 1 mol.L^{-1} et 45 mL d'une solution de NaOH 5 mol.L^{-1} . Le volume de la solution est ensuite porté à 500 mL par addition d'eau. La solution obtenue est maintenue dans une étuve à 70°C pendant 72 heures.

• Lépidocrocite (γ -FeOOH) :

Dans un bécher de 200 mL dans lequel plonge une électrode combinée de pH, on verse 100 mL d'eau distillée, puis on ajoute 4 g de $\text{FeCl}_2 \cdot 4 \text{ H}_2\text{O}$. La solution est maintenue sous agitation (500 t/mn) durant toute la synthèse et le pH est ajusté entre 6,7 et 6,8 par addition d'une solution de NaOH 1 mol.L^{-1} (environ 30 mL sur l'ensemble de la synthèse). Après environ 3 heures, la réaction d'oxydation est terminée et la solution a pris une coloration orange.

• Akaganéite (β -FeOOH) :

On dissout 5,4 g de $\text{FeCl}_3 \cdot 6 \text{ H}_2\text{O}$ dans 200 mL d'eau distillée. La solution est ensuite maintenue pendant 8 jours à 40°C .

• Feroxyhite (δ -FeOOH) :

On prépare 50 mL d'une solution de $\text{FeCl}_2 \cdot 4 \text{ H}_2\text{O}$ $0,1 \text{ mol.L}^{-1}$ que l'on maintient sous agitation et sous flux d'argon pendant 20 minutes. On ajoute ensuite 6,7 mL H_2O_2 30% ; le pH de la solution diminue à 2-2,5 et est réajusté à 8 via l'addition d'une solution de NaOH 5 mol.L^{-1} .

• Ferrihydrite (2 raies) ($\text{Fe}_2\text{O}_3, n\text{H}_2\text{O}$) :

On dissout 4 g de $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3, 9\text{H}_2\text{O}$ dans 50 mL d'eau distillée, puis on ajuste le pH de la solution à 8 en ajoutant, goutte à goutte à l'aide d'une pompe péristaltique, une solution de NaOH 5 mol.L^{-1}

• Ferrihydrite (6 raies) ($\text{Fe}_2\text{O}_3, n\text{H}_2\text{O}$) :

On chauffe 200 mL d' H_2O à 75°C , avant d'y ajouter 2 g de $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3, 9\text{H}_2\text{O}$ (soit $5 \cdot 10^{-3}$ mol). Le mélange est maintenu à 75°C pendant environ 15 min puis est refroidit à température ambiante. On prépare ensuite une solution de 150 mL de NaOH à 0.1 mol.L^{-1} (soit $1.5 \cdot 10^{-2}$ mol de NaOH) que l'on ajoute, à l'aide d'une pompe péristaltique, avec un débit de 1 mL.min^{-1} pour que l'ajout dure 2 à 3 heures, jusqu'à un pH final de 5.90

Après chacune des synthèses décrites ci-dessus, les suspensions formées sont filtrées (filtres millipores 0,22 μm) et rincées plusieurs fois à l'eau distillée. L'ensemble (filtre + précipité) est séché pendant 24 heures au minimum, à température ambiante afin d'éviter la décomposition des produits. La pureté de la poudre formée est contrôlée par infrarouge.

Annexe 5 : Simulation d'une courbe expérimentale par des mélanges de poudres de référence

Afin de montrer que la réactivité d'une couche d'oxyde dépend principalement de sa composition, c'est-à-dire de sa teneur en oxydes et oxyhydroxydes de fer, mais aussi de valider les mesures réalisées à partir de prélèvements de poudres au lieu d'échantillons massifs, une nouvelle approche a été développée. Elle consiste à reproduire les courbes expérimentales précédentes à l'aide d'un mélange de produits purs synthétiques basé sur les compositions analysées en EDS, en infrarouge et en microspectrométrie Raman. Une telle démarche avait déjà été employée par Antony [27] qui ne prenait en compte que les oxydes et les oxyhydroxydes de fer sans tenir compte des polluants. Il avait réussi à reproduire le comportement d'une poudre très pauvre en polluants, mais avait échoué dans la reproduction du comportement électrochimique d'une poudre présentant des teneurs en éléments exogènes non négligeables. En effet, même si ces composés exogènes sont non électroactifs (pas de capacité à se réduire), ils peuvent, en mélange, affecter la réponse électrochimique des composés ferriques, par exemple en occupant un certain volume dans l'électrode, en relarguant des espèces, en modifiant localement le pH dans l'électrode...

La même approche que celle employée pour la modélisation des spectres infrarouge d'un échantillon ancien (chapitre 3, paragraphe 4.2) a donc été utilisée pour reproduire la réponse électrochimique en réduction de la couche de corrosion. Les composés sélectionnés pour reproduire le comportement électrochimique des échantillons anciens sont les phases principales identifiées dans les produits de corrosion, à savoir la goethite (G3 et G12), la lépidocrocite et la ferrihydrite 2 raies. Les polluants considérés sont le sulfate de calcium, le carbonate de calcium et le gel de silice. La démarche choisie nécessite de connaître la réactivité de chaque phase pure avant de procéder au mélange.

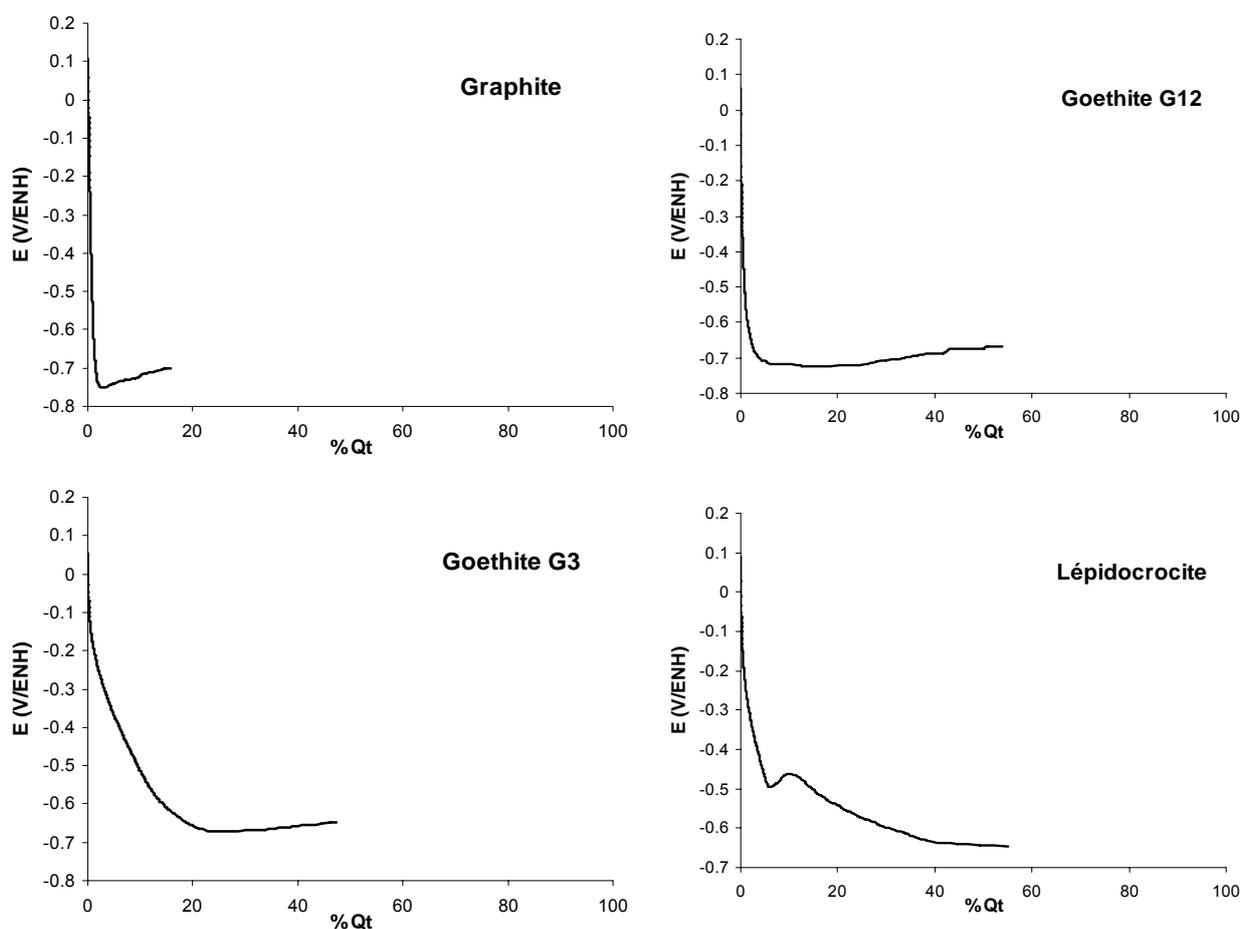
A4.1. Réponse électrochimique des composés purs

Les courbes de réduction des composés synthétiques purs qui serviront à la modélisation sont présentées sur la figure A.8. Elles ont été réalisées dans une cellule classique à trois électrodes, l'électrode de travail étant composite et constituée d'un mélange de la poudre étudiée (20 %_{mass}) et de graphite (80 %_{mass}) compacté sur une grille en acier inoxydable. Le milieu d'étude est toujours une solution NaCl 0,1 mol.L⁻¹ ajusté à un pH de 7,5 par l'ajout de tampon PIPES 0,05 mol.L⁻¹. Les courbes tracées représentent le potentiel de l'électrode composite en fonction de la charge imposée, une diminution rapide du potentiel traduisant une faible capacité de réduction. Le graphite seul correspond au « blanc », c'est-à-dire au substrat de l'électrode de travail, il permet de visualiser la remontée du potentiel lors de la réduction de l'électrolyte et constitue la référence. Les courbes des autres composés présentent des allures sensiblement différentes. La courbe de réduction de la goethite G12, bien cristallisée, montre une chute très rapide du potentiel, proche de celle du graphite pur, ce qui traduit une très faible capacité à se réduire dans ces conditions. En revanche, la goethite G3, moins bien cristallisée, témoigne d'une réactivité en réduction notable, le potentiel chutant bien moins rapidement. Les phases de lépidocrocite et de ferrihydrite 2 raies, quant à elles, présentent des

réactivités en réduction beaucoup plus importantes avec un plateau de réduction pour la lépidocrocite et une chute tardive du potentiel pour la ferrihydrite, elle aussi peu cristallisée.

L'analyse de ces courbes conduit à deux observations. Premièrement, les phases constitutives des couches de corrosion ne présentent pas toutes la même réactivité. Il semble donc que leur réactivité en réduction dépende à la fois de leur composition et de leur structure, mais également de leur cristallinité, la goethite G3 étant plus réactive que la goethite G12 par exemple. Ces différences de comportement conduisent à des valeurs de potentiel minimum, caractéristiques d'un composé donné. Outre l'allure de la courbe, il est possible, pour discuter de la réactivité en réduction, de représenter les valeurs du coefficient de réactivité en réduction $\%Q_{\tau}$ pour chaque phase en fonction du temps de demi-réduction $E_{\tau/2}$ (figure A.10). Le facteur de réactivité en réduction $\%Q_{\tau}$ traduit la capacité à se réduire d'une poudre contenant une certaine quantité de fer. Le potentiel de demi-réduction $E_{\tau/2}$ est lui aussi une mesure de la réactivité d'un composé, plus il est élevé, plus le composé sera réactif, et inversement. Ainsi, plus les valeurs de ces deux paramètres sont élevées, plus le composé considéré est réactif en réduction. Il en résulte que les composés les plus réactifs sont également les moins cristallisés. L'ensemble de ces données permet d'établir un classement de l'activité en réduction des ces phases comparable à celui de Lair [28]. On obtient ainsi par ordre de réactivité croissante :

Goethite G12 < Goethite G3 < Lépidocrocite < Ferrihydrite



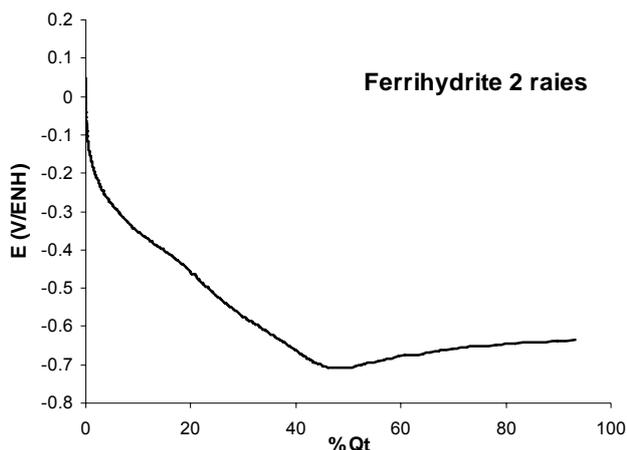


Figure A.8 : Courbes de réduction électrochimique du graphite seul (blanc), des composés de référence goethite G3 et G12, lépidocrocite et ferrihydrite 2 raies.

A4.2. Simulation d'une courbe expérimentale par des mélanges synthétiques

La partie 4.2.2.2 du chapitre 3, relative à la simulation des spectres infrarouge à partir de poudres de référence, a montré que le mélange 5, voire le mélange 4, donnent un signal infrarouge et une composition élémentaire proches de ceux de l'échantillon Am III W. Ces deux compositions (cf tableau 3.6 du chapitre 3) ont donc été choisies pour reproduire l'activité en réduction de cet échantillon et leurs courbes de réduction sont présentées sur la figure A.9. Celle de l'échantillon ancien montre une décroissance assez lente du potentiel en fonction de la charge imposée. L'allure de la courbe obtenue est assez bien reproduite par les deux mélanges synthétiques, pour une charge en réduction $\%Q_t$ comprise entre 0 et environ 30 %. La différence entre les deux mélanges tient principalement à l'introduction d'un polluant supplémentaire, le gel de silice, dans le mélange 5. En contrepartie, celui-ci contient moins de phases réactives ($\% \text{lépidocrocite} + \% \text{ferrihydrite} = 13 \% \text{ au lieu de } 20 \% \text{ dans le mélange 4}$). Cette teneur moindre en phases réactives justifie les potentiels mesurés pour le mélange 5, toujours légèrement supérieurs à ceux mesurés sur l'échantillon ancien.

Il faut cependant noter qu'aucun des deux mélanges de poudres synthétiques ne permet de modéliser de manière satisfaisante la réponse électrochimique au-delà de $\%Q_t \approx 30 \%$. En effet, il faudrait un ajout de phases non réactives en réduction (goethite G12 ou maghémite par exemple) pour obtenir des valeurs de potentiel plus faibles après cette valeur, mais cet ajout conduirait à une baisse du taux de réduction et une déviation de la courbe du mélange dans la première partie de la réduction.

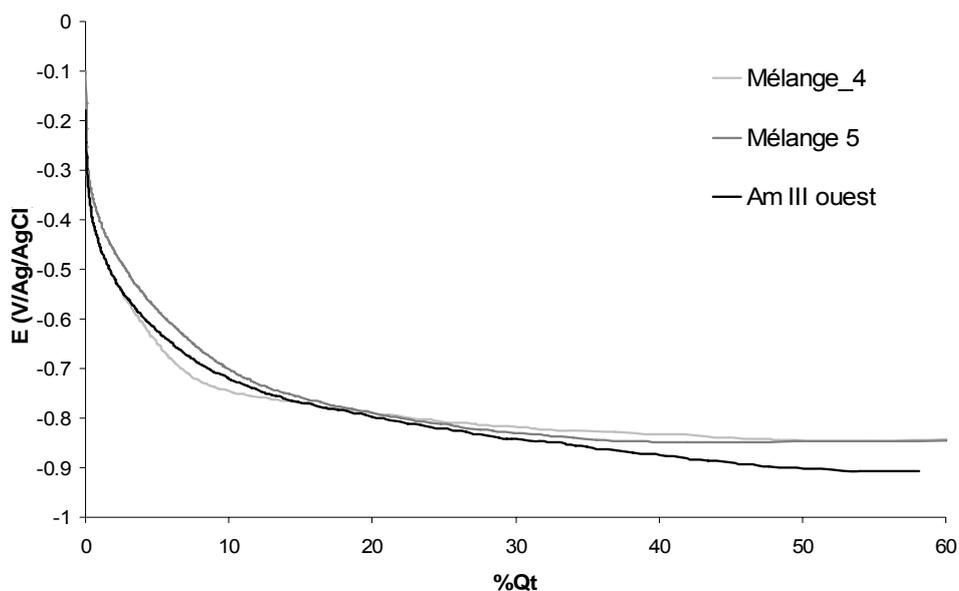


Figure A.9 : Comparaison de l'évolution du potentiel E en fonction de la charge normalisée Q_t de l'échantillon Am III ouest et du mélange 5 au cours de la réduction ($I_c=25\mu\text{A}\cdot\text{mg}^{-1}$) dans une solution NaCl $0.1\text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$, PIPES $0.05\text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ à pH=7,5 et 25°C .

Il est également possible, pour discuter de la représentativité des mélanges, de comparer les valeurs des paramètres $\%Q_\tau$ et $E_{\tau/2}$ issus des mesures électrochimiques. Les valeurs de ces deux paramètres issus des courbes sont données dans le tableau A.3. On constate que les potentiels de demi-réduction des deux mélanges sont là encore assez proches de celui de l'échantillon ancien. Cependant, si on considère le facteur de réactivité en réduction, la valeur de $\%Q_\tau$ mesurée pour le mélange 5 est beaucoup plus proche de celle mesurée sur l'échantillon ancien. Cette observation est tout à fait cohérente dans la mesure où ce mélange présente une teneur élémentaire en fer plus proche de celle de l'échantillon ancien que le mélange 4 (tableau A.4).

Tableau A.3 : Valeurs de $\%Q_t$ et $E_{\tau/2}$ enregistrées au cours de la réduction électrochimique ($I_c=25\mu\text{A}\cdot\text{mg}^{-1}$) dans une solution NaCl $0.1\text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$, PIPES $0.05\text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ à pH=7,5 et 25°C pour l'échantillon ancien Am III ouest et les mélanges synthétiques 4 et 5.

Composé	$E(\tau/2)$ (V/ref Ag/AgCl)	$\%Q_\tau$
Am III ouest	-0.801 ± 0.025	41 ± 4
Mélange 4	-0.813 ± 0.0024	55 ± 4
Mélange 5	-0.795 ± 0.025	42 ± 4

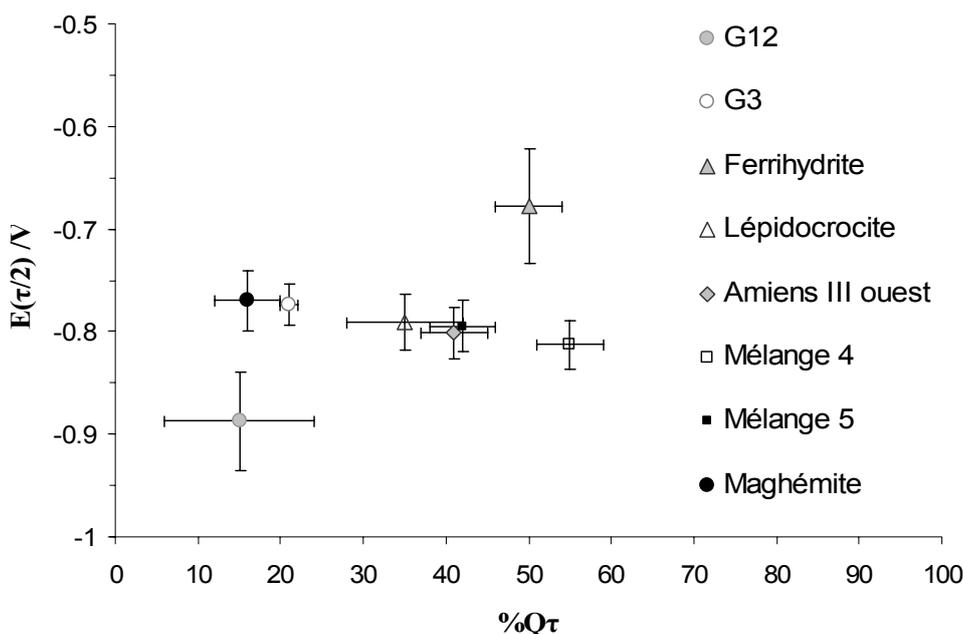


Figure A.10 : Représentation $E_{v/2}$ - $\%Q_t$ pour les différents composés.

Tableau A.4 : Teneurs élémentaires des mélanges 4 et 5 et de l'échantillon Am III W.

	Teneurs élémentaires dans le mélange 4 (% _{mass})	Teneurs élémentaires dans le mélange 5 (% _{mass})	Teneurs élémentaires dans l'échantillon Am III W (% _{mass})
Fe	41	38	40
O	49	46	44
Ca	6	7	9
S	4	4	2
Si	Ø	4	3
P	Ø	Ø	1
Total	100	100	100

Il faut conclure de cette étude électrochimique que, même si la prise en compte de la teneurs en polluants a permis une meilleure correspondance des allures de courbes de réduction électrochimique, elle ne permet pas encore d'avoir un ajustement correct sur l'ensemble du domaine de réduction. Cependant, les polluants ont été dans ce travail ajoutés sous forme de poudre synthétique aux phases déjà formées des différents oxyhydroxydes de fer. Une nouvelle approche expérimentale pourrait donc consister à réaliser des synthèses de produits oxydés du fer avec des polluants directement présents dans le milieu de synthèse. On aurait alors des espèces adsorbées sur les cristallites des oxyhydroxydes de fer, probablement plus proche des phénomènes réellement observés en corrosion atmosphérique sous abri.

Annexe 6: Short English version

Introduction

Since Antiquity and especially in the middle age, metals, in particular iron and steel have been massively used in military (Vincennes donjon, 14th century) as well as civil and religious (Pope Castle, Avignon, 14th century) monuments building. Gothic cathedral, for example, are real stone and metal laces [1]. Moreover with industrial revolution and appearance of new refining processes, a new architecture took place in Europe and in the United States, metal replacing stone, brick and wood as a structural and decorative element.

Due to the massive use of iron and steel in architectures, a protection against atmospheric corrosion is often needed. It can be obtained for example by painting the metallic surfaces, like in the case of the Eiffel Tower or with the use of weathering steels (first patent by US Steel in 1933, Cor-tenMC) that can form a protective patina on their surface during the first two years of atmospheric exposure. The patina formation is linked to the presence of wet-dry cycles, consequently, it cannot develop in dry atmospheres or in solution. Weathering steel are mostly used in structures like bridges, but examples are also found in architecture like John Deere society building. Thanks to these alloys, atmospheric corrosion of iron and steel has been extensively studied since 70'. But even if patina formation conditions are well known, low carbon steel atmospheric corrosion mechanisms are less clear and mostly unknown over long periods. Few data are available on long term indoor iron atmospheric corrosion, and alteration mechanisms remain to be understood.

First studies on the long term indoor iron atmospheric corrosion were carried out for the preservation and conservation of cultural heritage. They dealt with conservation of ferrous materials still in place in civil, military and religious middle age buildings, but also industrial heritage (19th and 20th century) and ferrous object stored in museum reserves, where climatic conditions are not always suitable for such objects. However, these studies are often limited to a macroscopic scale examination, with the definition of the object "original surface", but generally no real research on the mechanisms understanding was undertaken.

Nuclear waste disposal programs development introduces a new vision on the long term corrosion mechanisms of low carbon steel. In fact, a specific law, n°91-1381 was voted in France in 1991 and renewed in 2006 to find a solution for long term radioactive wastes disposal. This law defines a three axes research program:

- The first axe deals with finding solutions to separate and transmute radioactive elements.
- The second axe concerns studies for very long term storage in deep geological sites, with the creation of underground laboratories.
- The third axe deals with the study of the conditioning process and the interim storage of wastes at the surface.

Regarding the third axe, a multi-barrier protection, with several physical barriers between radionuclide and environment, is considered. In that process, the nuclear wastes could be first embedded in a glassy matrix. This package could be inserted in a stainless steel container, itself placed in a low carbon steel over-container. These over-containers would be exposed to indoor atmospheric conditions during the interim storage, i.e. during several hundred years. To predict the over-containers lifetime, we need to model their degradation for multiseccular periods. For that reason, the French atomic energy agency (CEA - Commissariat à l'Énergie Atomique) contributed to develop two approaches, both including the study of samples corroded over several hundred years in natural conditions.

The first approach is known as the “macroscopic approach”. It is based on the use of atmosphere classification norms and accelerated corrosion experimental results. These data rely on a simplified mathematical description of the material behaviour with time. This approach enable to predict corrosion damaged thickness with a certain margin of error, using ancient samples as “archaeological analogues”. The corrosion layer thicknesses measured on ancient materials provides long term values in the model. However this approach has some limitations. First, kinetic break can appear due for example to environmental conditions changes. Second, analogues only have a feedback role, and their degradation conditions are generally unknown. As a consequence, some imprecision remains on the measured points and the obtained curves are only envelope curves [4].

Since a few years a more fundamental approach is being developed. Its goal is to describe and to understand the chemical, electrochemical and physical phenomenon taking place in long term indoor atmospheric corrosion of iron. Models based on this rather microscopic approach use literature data, laboratory accelerated corrosion tests and fine characterisation of corrosion layers formed on ancient samples. In the past few years, Archaeomaterials and Alteration Prediction group of the Pierre Süe laboratory has shown that these ancient samples can be used as research tool to understand long term corrosion mechanisms, and not only as a feedback.

Similarly to the other mediums (soils, hydraulic binders) historical samples corroded in indoor atmosphere began to be studied in order to integrate time factor in the corrosion behaviour. This work also evidenced such a study interest for cultural heritage. Thus, if a corrosion mechanism is well established, a degradation diagnosis method could be developed for iron in built heritage and ferrous materials stored in environmental uncontrolled conditions. For this reason, the French Ministry of Culture funded a research program PNRG. Moreover, these works have been integrated in the Arcor research program funded by the French research agency (ANR – Agence Nationale pour la Recherche). As a result, the present Ph-D project took place within a network of multidisciplinary research team. The goal of this work is to refine the long term iron indoor atmospheric corrosion mechanism based on the examination

of ancient samples. At the end, we would like to improve the existing corrosion model and to propose a diagnosis method for heritage ferrous material.

This work articulates around five chapters. The first one is dedicated to a bibliographic review aiming to better define the “low carbon steel long term indoor atmospheric corrosion”. First, a general presentation of various iron corrosion products will be made, followed by a synthesis of the existing characterisation studies of young and old corrosion layers. Eventually, the studies on corrosion mechanisms will be presented. This presentation will allow defining what is actually missing, and what will be studied in the present work.

Following this review, the experimental methodology will be introduced in chapter 2, and the different techniques used to perform this work will be presented in two parts. In the first one, the various characterisation techniques, with macro, micro or nano beams will be detailed, especially, micro-focalised structural analysis technique, like Raman micro-spectrometry, X-rays microdiffraction and X-rays absorption micro-spectroscopy. The second part will be devoted to experiments made to study specific corrosion system properties. At the end of this chapter, the experimental corpus will be exposed.

The following two chapters will be devoted to the results: chapter 3 focusing on the fine characterisation of the corrosion system in ancient samples, and chapter 4 examining the properties of the corrosion system and of reference powders used as simplified corrosion models.

The results will be discussed in the last chapter, in order to adapt given mechanisms to long term indoor atmospheric corrosion. The ways to establish a diagnosis method for the heritage field will be examined. Finally, the input of the proposed mechanisms toward the existing corrosion model will be assessed.

Chapter 1: State of the art on iron indoor atmospheric corrosion

The bibliographic study will not be translated as a whole, only a synthesis will be given here after a short summary of characterisation studies, with reference to the major figures and tables.

The bibliographic review of rust layers characterisation studies show that this layer is a mix of several oxidised phases with different properties (figures 1.7, 1.8 and table 1.2). Iron oxy-hydroxides like goethite (α -FeOOH), lepidocrocite (γ -FeOOH) and akaganeite (β -FeOOH) in marine environments are often cited, for recent as for ancient corrosion layers. Moreover, some discussion remains on the presence of iron oxides magnetite (Fe_3O_4) and/or maghemite (γ - Fe_2O_3) in corrosion layers. Other authors pointed out the presence of low crystallised

phases in corrosion system, like ferroxihite (δ -FeOOH), 2 lines or 6 lines ferrihydrite⁴² ($\text{Fe}_5\text{HO}_8, 9 \text{H}_2\text{O}$) and amorphous ferric oxy-hydroxide $\text{FeO}_x(\text{OH})_{3-2x}$. These characterisation studies are often made on “young” corrosion layers, formed between a few minutes and a few tens years. Therefore, data on long-term corrosion layers is missing. Moreover, macroscopic characterisation techniques, as X-rays diffraction or Mössbauer spectroscopy, are often used. These macroscopic techniques can randomly describe the complex organisation of corrosion systems, and the rare studies working at the microscopic scale and coupling different techniques show how essential is a multi-scale approach to achieve a good characterisation of the corrosion system. As a consequence, a characterisation at different scales should be undertaken to identify what phases are present in corrosion layers and how they are localised in corrosion system.

The corrosion mechanisms exposed in this review are based on corrosion layers with a thickness of a few micrometers. In this case, various experiments show that corrosion products play a role on corrosion mechanisms, during the so-called wet-dry cycle (*figure cycle*). During the first step, i.e. the wetting stage, at least one phase in electrical contact with the metal is reduced while iron is oxidised. The reactive phase in these studied systems is the lepidocrocite, one of the major phases of the system according to the quantification studies. However, the characterisation studies made on ancient systems [73, 75], i.e. on thicker corrosion layers, show that this phase is rarely present in the system, and that it is mostly located in the external layer and not in contact with the metal core. Considering this fact, lepidocrocite could not be reduced in ancient systems as in the case of fine corrosion layers. Moreover, recent studies show that other iron corrosion products are reduced when they receive a cathodic current [27, 28, 45]. As a consequence, a fine characterisation of long term corrosion layers should be undertaken to identify the reducible phases in electrical contact with the metal and their role in corrosion processes of thick layers.

During second and third stage of the wet-dry cycle, oxygen reduction occurs during iron oxidation. Cathodic sites location depends mostly on conductivity properties of the corroded layer. Studies made on fine corrosion layers seems to indicate that oxygen reduction sites are located at the interface between electrolyte and the reduced phase formed during the first stage [7, 95]. As a consequence, the same studies show a decoupling of anodic and cathodic reactions. However, only electrochemical measurements of oxygen reduction rate are available and no analytical studies confirm this point. Moreover, these hypotheses are valid only for fine corrosion layers, and no data are yet available for thick corrosion layers. Therefore a specific study is required to locate the reduction sites in old corrosion systems within unsaturated environment.

Eventually, at the end of the drying step, the changes in the rust layer structure and composition can modify the properties of this layer for the following cycles. However, the

⁴² The name 2 lines or 6 lines ferrihydrite depends on the number of diffraction broad band on these phases X-rays diagrams (cf figure 3.25, page 124).

nature of the phase(s) formed during this part of the cycle is always under discussion [41, 56, 70, 84, 88, 89].

If we want to achieve a realistic modelling of the corrosion mechanisms, the first step is to get a precise idea of the composition and the structure of the rust layer formed in indoor atmospheric conditions. The second step is to study the mechanisms at the different wet-dry cycle stages. That means examining reactive phases reduction during the wetting stage, oxygen reduction during the wet stage and reduced phases re-oxidation during the drying. Furthermore, only little is available on the speciation of minor elements in thick corrosion layers, and on their influence on the corrosion mechanisms.

The bibliographic synthesis enable to define this work's problematic in two major parts. On the one hand, corrosion mechanisms discussion evidenced the need of a fine characterisation of the corrosion system. Indeed, if we consider previous characterisation studies, authors agree on the presence of various phases in the corrosion system but generally disagree on their nature. Moreover, the spatial organisation of the rust layers is rarely described in the literature. In this area, a specific study has to be undertaken, by coupling micro-beam techniques, to achieve a good identification, localisation and quantification of the different corrosion products. Concerning quantification some tests have been presented in literature, using X-rays diffraction, infra-red spectroscopy or Mössbauer spectroscopy. However these macroscopic techniques are not well-suited in the case of micrometric iron oxides and oxy-hydroxides complex mixtures. We propose to use a simple micro-beam technique that enables to discriminate the different iron corrosion products, like Raman micro-spectrometry. Finally, we should underline that most studies of ancient artefacts is based on the examination of only one sample per site of interest. Therefore the characterisation of several samples coming from the same homogeneous site and with the same alteration conditions would be interesting.

On the other hand discussion on the corrosion mechanisms highlighted some needs. First, the need to study, in the same "reference" site, the reduction properties of corrosion layers in various samples. Second, the need to examine the reduction processes on reference powders by coupling with structural analysis techniques. Finally, the need to locate the oxygen reduction sites in the rust layer of ancient samples.

From this problematic, we can sum up the work's approach in three points:

- First, one homogeneous building, which dimensions enabled to obtain many samples, was selected and monitored for relative humidity and temperature conditions.
- The samples have been characterised by coupling several analytical techniques to access morphological, elemental and structural information. The analyses went from the macroscopic scale, with X-rays diffraction, to nanometric scale, with transmission electron microscopy. Structural analysis especially focused on the micrometric scale,

with X-rays microdiffraction (micro-XRD), X-rays absorption micro-spectroscopy (micro-XAS) and Raman micro-spectrometry. Raman spectrometry was also applied to the quantification of iron containing phases in the corrosion system.

- Eventually, experiments have been designed to examine specific questions related to the wet-dry cycle. First, isotopic marker of oxygen has been used to locate oxygen reduction sites. Then, reduction processes have been studied *in situ*, using an electrochemical cell coupled with structural characterisation techniques.

Chapter 2: Analytical methodology and corpus

Analytical methodology

The experimental methodologies adopted to examine the ancient samples either as large fragments or scratched powders are presented on figures 2.1 and 2.2.

The samples are prepared in cross-section, to enable the observation of the entire corrosion system. They are embedded in epoxy resin at ambient conditions and polished under ethanol to avoid any phase change due to contact with water.

The first part of the work, as it was presented, is to achieve a fine characterisation of the corrosion system. Therefore, the study begins with an examination of the morphology through optical microscopy, scanning electron microscopy (SEM) and X-rays micro-tomography. The elemental composition is evaluated through energy dispersive spectrometry coupled with a scanning electron microscope (EDS- SEM) and minor elements are localised in the system with X-rays microfluorescence under synchrotron radiation. This step is followed by structural analysis from the macro to the nanometric scale. XRD diagrams are registered on the scratched powders to get global information on the nature of the present phases. To obtain data on the localisation and the quantification of the different phases, micro-focused techniques are used. Micro-XRD diagrams, obtained from samples prepared as 100 μm film, give local information on the crystalline phases. This technique is combined with the use of Raman micro-spectrometry and X-rays absorption micro-spectroscopy (micro-XAS) on cross-sections. These two techniques enable phase identification whatever their crystallinity. Moreover, specific data on the goethite crystallinity have been obtained by using transmission electron microscopy in high resolution mode (HR-TEM) on 100 nm thick samples. The iron oxides and oxy-hydroxides in the system have been quantified using Raman micro-spectrometry combined with a new methodology developed in this work. Considering that ancient rust layers phases are usually mixed in the volume analysed, spectral decomposition is required. Consequently, hyperspectral maps were integrated in the specific CorAtmos program. This program, based on a linear combination of reference “pure” spectra, fits each

experimental spectrum to obtain the phases proportion at each point of the analyzed area. Four phase have been chosen to describe all the phases present in the corrosion system: goethite type phases (with two reference spectra), lepidocrocite (one reference spectrum), akaganeite (one reference spectrum) and hydrated iron III oxi-(hydroxi)de family that represents ferrihydrite/feroxyhite and maghemite phases, with three reference spectra. Both the phase proportions and the quantitative mapping of a single phase in the rust layer can be deduced thanks to this program (figure 2.7). On the contrary, infra-red spectrometry has been chosen to quantify pollutants in the system. All these methods enable a good description of the corrosion system, with phase identification, localisation and quantification.

As mentioned in the bibliographic synthesis, two axes have been chosen to study the system properties. First, the oxygen reduction sites have been located in the rust layer. In that case, a specific experiment has been set up to re-corrode, in marked medium, ancient samples with their corrosion layer. They are especially prepared to let only the corrosion products in contact with the atmosphere. Then the samples are exposed in the experiment to a cycling between high and low relative humidity, produced by saline saturated solutions (figures 2.13 to 2.16). After different exposure times samples are prepared in cross-section and analysed using nuclear reaction analysis (NRA) $^{18}\text{O}(p,\alpha)^{15}\text{N}$ on the Pierre Süe Laboratory nuclear microprobe and micro-SIMS (secondary ion mass spectroscopy) on the Geological Informatic centre (Coll. L. Raimbault).

Second, electrochemical properties of the system have been studied. Two types of experiment have been undertaken. To begin with, the electrochemical reactivity of scratched powders has been measured in a three electrode cell. The reduction proceeds by imposing a current and the potential versus the charge imposed curve gives information on reduction behaviour. From these curves we can deduce different parameters, in particular the “reduction reactivity ratio” $\%Q_r$ (figure 2.21). This ratio helps to define the “reduction reactive phases” of the system. The reduction processes of the most reactive phases are studied using a second electrochemical cell (figure 2.22). This cell is specifically designed to study reaction under a thin film of electrolyte. It works in transmission mode and has been used with XAS on FAME beamline and XRD on the rotating anode of the Pierre Süe laboratory (figure 2.23). In these experiments, two pH have been tested. The reduction was generally achieved by imposing the potential but in a few experiments the cathodic current was imposed. This cell also enables the study of the phases re-oxidation, after the reduction step.

Corpus

Samples come from the Amiens cathedral iron chains (figure 2.24). These iron bars were placed between 1497 and 1499 to reinforce the cathedral structure. It is made of 90 bars of about 4 meters long and 20 cm² section. The total mass available is then around 8 tons which enabled to obtain a large number of samples on the whole structure. A total of 31 samples

with a volume of about 1 cm³ have been sampled using a manual saw, and powders have also been collected by scratching the bars from seven different locations (location on figure 2.25, p 91)

Reference samples of iron compounds have been used for two purposes: first as references, especially for characterisation techniques, and then for the electrochemical measurements. Part of them has been synthesised, following the Cornell and Schwertmann's protocols. The others are commercial powders. Their purity has been controlled using XRD and infra-red spectroscopy (figure 2.26).

Other phases have also been used to get references to identify exogenous compounds in the corrosion system. They are also synthesised or commercial powders, and their infra-red spectra are presented on figure 2.27.

Chapter 3: Corrosion system multi-scales characterisation

The summary of this chapter was done in four sections: description of the environment, the metallic substrate and the corrosion layers and a fourth part dedicated to the quantification studies.

Environment

Relative humidity and temperature sensors have been set up in four places of the *Triforium* near the iron bars to record the conditions over several years. The comparison between the different sensors show very little variations in relative humidity and temperature (figure 3.2) consequently, the whole cathedral can be considered as a uniform environment. The recorded data have been compared to Meteo France data acquired in a protected outdoor area (figure 3.1). The comparison indicates that condition variations inside is much smaller compared to outdoor variations. The very low wet-dry cycling is probably due to the thermal inertia of the cathedral.

The last aspect to be considered is the presence of pollutant in the environment. Since Amiens is situated at around 80 km far from the sea, chlorine ions may be present. In addition, sulphur gas coming from the urban atmosphere is also expected. Finally, a small wall made of limestone and sand mortar, located near the irons bars, may provide calcium and silicon exogenous elements.

Metallic substrate

The iron bars date from the 15th century, therefore their microstructures are heterogeneous. Metallographic attacks enable to discriminate two groups in the experimental corpus. The first group, with 6 samples, contains hypoeutectoid steel with various carburization and very low phosphorous content (figure 3.3.b). The second group, with 25 samples, contains low carburated hypoeutectoid steels with ferrite structure (figure 3.3.a and 3.4). In this last group of samples, Oberoffer attacks revealed the presence of “ghost structure” indicating phosphorus content between 0.1 and 0.6 %_{wt}. These qualitative observations are confirmed by elemental analysis of non ferrous inclusions present in the metal by EDS-SEM.

Corrosion layers

The corroded zone presents various thicknesses, between 10 and 630 μm (figure 3.9). However, the mean thickness for all the samples is $150 \pm 50 \mu\text{m}$. This zone can be divided in two different regions, an inner layer mainly composed of iron corrosion products and an “over-layer” containing exogenous pollutants (figure 3.8). The metal/inner layer interface is irregular, with some corrosion advances in the metal that can reach several hundreds micrometers. These corrosion advances are usually linked to the presence of non metallic inclusions in the rust layer. These non metallic inclusions, as well as some intact metal present in the rust layer, indicate that the corrosion front mainly evolves from the outside towards the metal. The inner layer is crossed by several cracks parallel or perpendicular to the metal/oxide interface. These cracks have been examined by microscopy and X-rays micro-tomography. The micro-tomography shows that some cracks are in contact with each others, forming preferential diffusion ways (figure 3.12). The optical observations made on an uncut sample show that cracks originate principally from the rust layer growth (figure 3.10). Three types of cracks, forming three crack-networks, can be discriminated. The first one, the “primary network” contains the largest cracks, with more than a few tens micrometer width. The second one, the “secondary network” contains micrometric cracks. Finally, the “third network” contains nanometric cracks, as evidenced by Dillmann *et al* [73]. These multi-scale crack-networks can play a role in electrolyte transport.

Micro-XRD and micro-Raman measurements indicate that the inner corrosion layer is made of a matrix of goethite ($\alpha\text{-FeOOH}$), present in different nanometric grain size. HR-TEM measurements suggest a grain size of $17 \pm 12 \text{ nm}$ (figure 3.20). Two other phases are locally identified by micro-XRD and micro-Raman in the rust layer: the lepidocrocite ($\gamma\text{-FeOOH}$), located mainly in the external zone, and the akaganeite ($\beta\text{-FeOOH}$), located only in the external part and near the cracks (figure 3.29). In addition, clear marblings, sometimes connected with the metal core, are dispersed in the matrix. Although they may contain maghemite ($\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$), micro-Raman and especially micro-EXAFS show that these marblings are mostly made of ferrihydrite/feroxyhite phases (figures 3.26 to 3.28). The marbling

dispersion in the rust layer and the cracks network distribution imply several possible representation models for the inner corrosion layers. Two examples are given in figure 3.42.

The minor elements detected in corrosion layers, through EDS-SEM and micro-XRF analyses, are exogenous elements calcium, sulphur, chlorine and silicon and endogenous elements potassium and phosphorus:

- Chlorine is only located in cracks in the external part of the corrosion layer (figure 3.32). This observation is consistent with akaganeite location, as this phase contains chlorines in its structure.
- Silicon is only detected in the “over layer” (figure 3.17 and 3.40). The Raman analysis points out the presence of quartz crystals, probably coming from the wall.
- Calcium and sulphur are concentrated mainly in the over layer (figure 3.40) and in cracks in the inner layer. They are associated with the presence of calcite and gypsum. When they migrate in the corrosion products, these elements seem to go preferentially in the ferrihydrite/feroxyhite type phases (correlation diagrams figure 3.33).
- Potassium was detected only with micro-XRF. This endogenous element is well-correlated to ferrihydrite/feroxyhite type phases.
- Phosphorus, detected with micro-XRF, is also well-correlated to ferrihydrite/feroxyhite phases. Micro-XANES spectra have been recorded at the phosphorus K-edge on ferrihydrite/feroxyhite type phase on ancient samples. The pre-edge analysis demonstrates that iron phosphates are not present. As a consequence, the phosphorus containing phase can be adsorbed on ferrihydrite/feroxyhite surface. They can also be co-precipitate at the surface, with phosphate crystallites precipitated in the ferrihydrite structure, to give two different crystallographic structures linked by dative bonds. The adsorption or co-precipitation can not be differentiated through XAS analysis (figure 3.37). Deep analysis of spectra also shows that iron is probably not the only second neighbour of P atoms. The review of all minor elements detected seems to prove that poly-phosphates are adsorbed (or co-precipitated) on ferrihydrite/feroxyhite phase.

Quantification

Quantification of iron containing phases is based on the treatment of micro-Raman mapping by the program CorAtmos specifically designed for this work. This program is first applied to isolated samples. The set of reference phases chosen seems to be well-suited, as it correctly describes the phases mixtures present in the samples. Sector diagrams presented for two samples (figure 3.43 and 3.44) show that some variability can be expected if several Raman

mapping are done on a same sample. For each sample, the global diagram sector takes into account all the local changes by combining all the maps made on each sample. The mean is however weighted by the mapping size.

The figure 3.45 presents the global sector diagrams for 9 samples from all around the *Triforium*. Goethite and hydrated iron III oxy-(hydroxi)de phase (ferrihydrite/feroxyhite and/or maghemite) are the major phases of the corrosion system. Lepidocrocite and akaganeite are present in much lower concentration, always under 20 %. Considering the standard deviation (σ) we can conclude that the phase proportions are globally the same all around the *Triforium*: 39 % goethite, 43 % hydrated iron III oxy-(hydroxi)de, 7 % lepidocrocite and 11 % akaganeite.

Pollutants have also been quantified in the powders samples, both with EDS-SEM and with infra-red spectrometry. This technique enables to identify around 17 %_{wt} calcium sulphate, 6 %_{wt} calcium carbonate and 9 %_{wt} silicon in the powder sample Am III W.

Chapter 4: System properties and mechanisms understanding

This chapter is divided into two major parts, the first one examining the localisation of oxygen reduction sites, and the second dealing with electrochemical studies. The work regarding the electrochemical studies is presented in three sections.

Oxygen reduction sites location

Both, the reference polished iron samples and the ancient samples, placed in the marked atmosphere, are analysed using NRA and micro-SIMS. These two techniques indicate for the reference samples an ^{18}O enrichment of 0.0056 %, a very weak value compared to the expected value of 75 % calculated from the classical equation of atmospheric corrosion:



Several hypotheses are given to explain that observation. The most likely are the implication of different mechanisms in the first steps of atmospheric corrosion, or a dilution effect due to the fact that $^{16}\text{OH}^-$ ions outnumber the $^{18}\text{OH}^-$ ones in the electrolyte.

The NRA analysis of corroded samples distinguished two cases. The first case concerns a rust layer displaying a marbling of ferrihydrite/feroxyhite connected to the metal core. The typical ^{18}O distribution profiles, presented in figures 4.10 and 4.11, show marked ^{18}O enrichment in the external part at the marbling extremity. The ^{18}O detection means that ^{18}O species precipitated. To explain the local precipitation of ^{18}O species, one hypothesis could be the

location of oxygen reduction sites at the extremity of the connected ferrihydrite/feroxyhite marblings. Based on this hypothesis, anodic iron oxidation and cathodic oxygen reduction reactions could be dissociated.

The second case concerns rust layers with no ferrihydrite/feroxyhite marblings and rust layers with marblings dispersed in the matrix, without connection to the metal core. In both cases, the ^{18}O distribution profiles are quite homogenous all along the rust layer, as can be seen in figures 4.13 to 4.16. This observation means that ^{18}O containing species precipitate in the entire corrosion system. Two hypotheses can explain this observation. If the reduced species are not able to migrate, the precipitation occurs directly after ^{18}O reduction that would imply that oxygen reduction occurs in the entire corrosion layer too. It is also possible that oxygen reduces elsewhere in the rust layer and that reduced species migrate in the entire system. However, the comparison with experiment done in saturated medium [32, 102, 104] seems to indicate that reduced species do not migrate far from their reduction site. As a consequence, it seems that in this second case, the oxygen reduction occurs in the entire corrosion system, after the diffusion of oxygen in the rust layer.

Electrochemical reduction of ancient samples

Seven powders from Amiens have been prepared as conductive electrode and reduced by application of a cathodic current of $-25 \mu\text{A}.\text{mg}^{-1}$. The shape of the curve of one sample has been compared to the reduction curves measured by Antony on different sites [27] (figure 4.19). Potential evolution toward imposed charge is changing between the different sites, and the sample age seems to play a role on their reduction behaviour. This comparison can also be done by plotting the reduction reactivity factor $\%Q_{\tau}^{43}$ with sample age (figure 4.20). For this plot, we have measured the exact iron content of each sample by EDS-SEM, instead of considering the theoretical iron content like Antony [27]. This measurement enables to take into account the pollutants. The error on $\%Q_{\tau}$ determination can reach 20 % without this measurement; consequently it is really important to measure the right iron content in the studied samples (figure 4.21). The four points measured by Antony (4 diamond points) seem to show a decrease of the $\%Q_{\tau}$ factor with exposure time. However only one sample is available for each of these sites and the representativeness is not ensured. When several powders are available for one site, as for Amiens case, we realise that the dispersion is very important. If we exclude the two samples with low phosphorus content, which are very different, the variability is still important but the general shape of reactivity decreasing with time is recovered. The value dispersal is not linked to sample location, and is probably associated with the changing phase's proportions all around the *Triforium*.

⁴³ The reduction reactivity factor is measured in the normalised reduction curves (potential toward the imposed charge, taking into account the iron content in the working electrode). It corresponds to the end of the reduction that means to the minimum of the potential.

Reduction processes of actives phases lepidocrocite and ferrihydrite

The reduction curves obtained on the reference samples (annex 4) show that the most reactive phases of the corrosion system are lepidocrocite and ferrihydrite/feroxyhite. The 2 lines ferrihydrite was chosen to represent the ferrihydrite/feroxyhite group. For these two phases, the study of the reduction processes is undertaken in an electrochemical cell by *in situ* coupling with structural analysis techniques XAS and XRD. For each phase and each tested pH (7.5 and 9), the absorption, the EXAFS and the TF curves and the XRD diagrams recorded during the reduction by potential application, are presented (figure 4.25 to 4.38). Results are summarised in table 4.3. It seems that the application of a reductive potential induces the formation of two phases, the magnetite Fe_3O_4 and the iron hydroxide $\text{Fe}(\text{OH})_2$. Further comparison of the reduced phase spectra (figure 4.42 to 4.43) permit to present the simplified results in table 4.6. At neutral pH of 7.5, magnetite is the main phase formed, with a little iron hydroxide in the case of 2 lines ferrihydrite. When the solution pH is 9, iron hydroxide is the main phase, but magnetite is still present.

Two other reductions have been undertaken by applying a cathodic current to the system (figures 4.39 to 4.41). In this case, the table 4.4 shows that even at pH 7.5 the iron hydroxide is the main phase formed during the reduction. That seems to indicate that the constant input of electrons forces the reduction towards the iron II containing compound, iron hydroxide.

As a conclusion, the *in situ* experiments highlighted the influence of two factors on the type of reduced phase formed: the reduction mode and the pH, with the reduction mode prevailing on the pH. They also highlighted the formation of two phases, which may present conductivity properties: the magnetite and the ferrous hydroxide.

Re-oxidation processes of actives phases lepidocrocite and ferrihydrite

Re-oxidation of the reduced phases has been studied by two different ways. The first method is to re-oxidise the sample in the electrochemical cell, by applying an anodic potential in an anoxic electrolyte. The second method is the place the pellets in the air with a thin residual film of electrolyte at their surface and to carry out the analyses three months later.

Re-oxidation in anoxic electrolyte by potential application probably leads to the formation of a mixture of magnetite and maghemite. This conclusion is drawn from absorption edge, EXAFS and TF spectra observation. The XRD diagrams obtained does not allow to discriminate the two phases because of their similar diffraction patterns.

Re-oxidation after exposition to the air led to the formation of several phases. XRD diagrams show the presence of maghemite or magnetite. If we compare the two diffraction patterns with our diffractograms, the one of maghemite is closer to our analyses, but without certainty.

XRD also identifies lepidocrocite in the sample exposed three months to the air, and micro-Raman shows the presence of ferrihydrite/feroxyhite type phases. These two phases, lepidocrocite and ferrihydrite/feroxyhite may have re-precipitated from the residual electrolyte, due for example to oxidation by oxygen in the air.

Chapter 5: Discussion

The results obtained enable to highlight the morphologic and structural complexity of the iron corrosion system developed in indoor atmospheric conditions. Re-corrosion experiments in marked medium showed that this complexity is associated with the presence of various locations sites for oxygen reduction, which could imply different alteration mechanisms. Finally, *in situ* experiments on reactive phases showed the primary influence of the medium in the nature of the phase formed. The goal of this chapter is to discuss all of these results in order to propose the corrosion mechanisms that occur in ferrous objects, having already a corrosion layer, when they are placed in indoor atmospheric conditions. The proposed mechanisms will help in the discussion of a reactivity diagnosis for corrosion products layers and the existing models of atmospheric corrosion.

1. Corrosion system: nature and reactivity of the phases

Corrosion system characterisation enabled to identify several phases in the inner layer. This inner layer is made of a matrix of goethite (α -FeOOH), partly made of nanometric crystallites. In some cracks of the external part of the rust layer, akaganeite (β -FeOOH) was identified. This phase precipitated very locally in cracks, where the chlorine ions from the atmosphere were solubilised in the electrolyte.

The lepidocrocite (γ -FeOOH), often considered as the unique reactive phase of the corrosion system, has also been identified. It remains however in minority and is mainly located in the extern part of the corrosion layer. This observation is in contradiction with several studies that consider that phase as the major phase of the corrosion system developed over short or middle periods [17, 48, 49] but is in agreement with other works on corrosion in the very long term [75].

Finally, the matrix of goethite is crossed with clear marblings that can be, or not, connected to the metal. The exact nature and structure of these marblings are quite difficult to determine and often discussed, despite they may play a role in the corrosion mechanisms. As a consequence, their description has been undertaken the most finely as possible. An important result is the absence of magnetite, neither detected by micro-Raman or micro-EXAFS. This result is in contradiction with several studies [52, 61, 65]. However, in these studies magnetite identification was based on XRD experiments, and it is now admitted that this technique does not allow univocal identification of complex mixtures. In this work, the use of several micro-focalised techniques showed the absence of magnetite at the microscopic scale. These

analyses revealed that a minor part of the marblings is composed of maghemite ($\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$) but the major part is made of a low crystallised phase of ferrihydrite/feroxyhite type. The distinction between 2 lines ferrihydrite, 6 lines ferrihydrite and feroxyhite could not be achieved experimentally. However, as the 6 lines ferrihydrite synthesis needs a pH under 2 and a temperature of about 100 °C [15] this phase may not be present in indoor atmospheric conditions. On the contrary, the distinction between 2 lines ferrihydrite and feroxyhite is much more difficult due to their formation protocol or their stabilisation by the presence of minor elements. The only conclusion we can draw is that marblings may be composed of 2 lines ferrihydrite or feroxyhite or a mixture of these two phases. However these two phases are poorly crystallised and present similar properties so the uncertainty on their nature will not modify the mechanisms discussion to follow.

2. Mechanisms of indoor atmospheric corrosion

The complexity of corrosion layers formed over the long term seems to imply several corrosion mechanisms. This hypothesis is confirmed by nuclear reaction analysis experiments that revealed various sites for the ^{18}O precipitation on re-corroded samples. In particular, the nature of the alteration process seems to depend on the presence or the absence of reducible marblings connected to the metallic substrate.

First, the mechanisms will be described in the case of a reducible marbling connected to the metal. The other possible cases, absence of highly reducible marbling or reactive phase not connected to the metal, will be presented in a second part. These two mechanisms will be discussed by taking into account the properties of the corrosion layer, and the electrolyte. A last part will be dedicated to a comparison between atmospheric conditions and hydraulic binders.

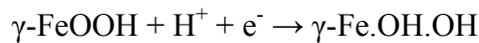
2.1. Mechanisms through a reducible phase connected to the metal

2.1. Wetting stage

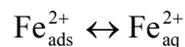
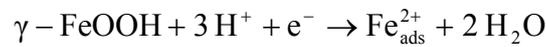
During the drying, that is when the electrolyte film progressively saturates the corrosion layer, the iron oxidation is possible because of the cathodic reduction reaction of the reactive phases connected to the metal. The initial marbling being poorly conductive, the reduction has to begin near the metal/marbling interface in order to consume the electrons produced by iron oxidation (figure 5.1.a page 206). If the reduced phase can conduct electrons, the propagation of the reduction within the marbling may be considered (figure 5.1.b to d). If the formed phase is not conductive, the reduction will likely remain confined in the contact zone, between the marbling and the metal, and will rapidly stop. It is also possible that there is a competition between this mechanism based on the reduced phase conductivity and a dissolution mechanism. This eventuality will be discussed in another paragraph (2.3)

The reduction experiment in the *in situ* cell have shown that the pH and the reduction mode have a primarily influence on the nature of the reduced phase formed. For the lepidocrocite and the 2 lines ferrihydrite, the reduction leads to the formation of two phases, more or less mixed, the magnetite Fe_3O_4 and the iron II hydroxide $\text{Fe}(\text{OH})_2$. Moreover, when a potential is imposed, the formation of magnetite is favoured at $\text{pH} = 7.5$ and the iron hydroxide at $\text{pH} = 9$. On the contrary, when a current is imposed the ferrous hydroxide is mainly formed whatever the pH. Two mechanisms are proposed in the literature for the lepidocrocite reduction [41, 90]:

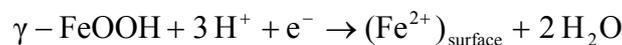
- The first one is a solid phase mechanism proposed for reduction taking place at pH around 6, that allows the transformation of lepidocrocite into an iron II oxidation state phase of $\gamma\text{-Fe.OH.OH}$ type. This $\gamma\text{-Fe.OH.OH}$ formed presents a structure like a conductive gel on the lepidocrocite surface:



- The second mechanism was proposed after the reduction experiments, carried out in a large pH range, that coupled electrochemical analyses and quartz microbalances measurements. This coupling gave evidence that lepidocrocite reduction implies a proton/electron ratio of 3, not compatible with a solid state reaction which implies only a proton/electron ratio of 1. This second mechanism is a dissolution-reprecipitation:



Reduction in the electrochemical cell showed that the initial phase, lepidocrocite or 2 lines ferrihydrite, disappeared before the reduced phase was detected. As a consequence, we can make the hypothesis that a dissolution step occurs before the reduction. In this mechanism, two processes can be suggested for the reduction step. On the one hand, iron III is solvated in Fe^{3+} ions before being reduced. On the second hand, adsorbed Fe^{3+} ions are first reduced and then the Fe^{2+} ions are solvated. The difference between both processes is the localisation of the Fe^{3+} ions compared to the Stern model [5]. The formed ions $\text{Fe}_{\text{aq}}^{2+}$ then precipitate to form a reduced species containing iron at the II oxidation state II. As a consequence, we can propose a simplified mechanism that respects the proton/electron ratio of 3:



2.2. Wet stage

At the beginning of the wet stage, the corrosion system is made of reactive marblings connected to the metal and partially reduced into a conductive phase that contains iron II. In this step, oxygen gas dissolved in the electrolyte is able to be reduced, instead of the reactive phases, when he comes near to a cathodic site.

Results obtained during re-corrosion in marked medium showed that when a reactive marbling is connected to the metal, the oxygen reduces at the external extremity of the marblings. Two hypotheses can explain this reaction localisation:

- As the reduced phase is conductive, it enables electron transport and can therefore be used as a cathodic zone for oxygen reduction. The associated mechanisms are schematised on figure 5.2.a, with a decoupling of the anodic reaction of metal oxidation and oxygen reduction at the extremity of the marbling.
- The second possible oxidation-reduction reaction is the oxidation of the iron II containing phase in parallel with the oxygen reduction (figure 5.2.b)

We can imagine a competition between these two mechanisms, depending on the conductivity properties of the reduced phase. Thus, the more conductive the reduced phase, the more delocalised the oxidation reaction and the more oxidised the metal.

As we do not have any data on the reduced phase conductivity, we can compare the standard redox potentials of the considered couples. Even if electrode potential in the medium conditions are different from standard potentials, the difference between 0.77 V (for $\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}$ couple) and -0.44 V/NHE (for Fe^{2+}/Fe couple) may be sufficient for the oxygen to oxidise the metallic iron, before to iron II containing phase.

During this second step, metallic substrate oxidation and oxygen reduction are decoupled though the conductive marbling and these reactions occur as long as oxygen is present and the electrolyte thickness enables the system saturation.

2.1.3. Drying stage

When relative humidity and temperature conditions lead to a decrease of the electrolyte film thickness, the corrosion system dries progressively. When the electrolyte thickness is over the critical thickness, oxidation-reduction reactions continue and even accelerate because oxygen has to diffuse through a thinner electrolyte layer to reach the cathodic sites. But when a critical thickness is achieved several phenomenon occur (figure 5.3).

First the Fe^{2+} ions concentration increases in the electrolyte at the metal/oxide interface, due to the decrease of the electrolyte volume and the accelerated iron oxidation. When the Fe^{2+}

ions concentration reaches the solubility limit, Fe^{2+} ions precipitate with HO^- hydroxides ions present in the electrolyte and probably form a ferrous hydroxide $\text{Fe}(\text{OH})_2$, possibly following the reaction scheme proposed by Misawa [30]. The precipitate formed will block the iron oxidation sites.

A second oxidation reaction is also possible during the drying, or when there is no more electrolyte. It is the re-oxidation of the reduced marblings. Re-oxidation experiments undertaken in the *in situ* cell may suggest two possibilities:

- The formation of a phase or a mixture of phases with an oxidation state intermediate between those of magnetite and maghemite and with a spinel structure. This result is in agreement with the presence of maghemite marblings in ancient corrosion layers.
- Lepidocrocite or ferrihydrite/feroxyhite formation.

The nature of the formed phase seems to depend essentially on the re-oxidation conditions, because magnetite/maghemite formation was observed when an anodic potential was applied in an anoxic electrolyte. However lepidocrocite and ferrihydrite/feroxyhite are detected after several months of exposure to air when a little electrolyte remained on the sample. So it seems that depending on the re-oxidation rate we can observe a progressive transformation into magnetite/maghemite or into lepidocrocite or a regeneration of ferrihydrite/feroxyhite.

2.1.4. Synthesis

The mechanism proposed in the case of a reactive marbling connected to the metal can be summarised as follow:

- During the drying, iron oxidation occurs in parallel with reactive marbling reduction, to form a conductive phase of $\text{Fe}(\text{OH})_2$.
- The conductive phase becomes a cathodic zone for oxygen reduction during the wet stage, iron oxidation remaining the anodic reaction.
- During the drying stage, the decrease in electrolyte thickness leads first to an increase of the metal oxidation rate, before reaching the solubility limit of Fe^{2+} ions. During the drying stage, oxygen reduction remains the cathodic reaction.
- At the end of the drying stage, the oxygen reduction occurs in parallel with the reduced phase re-oxidation. This re-oxidation can regenerate the reactive phase, or lead to the formation of maghemite.

The mechanism proposed for thick corrosion layers is quite close from those mentioned in the literature for thin corrosion layers [57, 95]. The electrochemical studies underline a

decoupling of anodic iron oxidation and cathodic oxygen reduction on both sides of the conductive reduced lepidocrocite phase. In the case of marblings connected to the metal crossing through the corrosion layer, studies in marked medium give an analytical proof of the reaction delocalisation and enable to propose the presented mechanism. The main difference between the models lies in the reactive phase nature. For some authors it is the lepidocrocite, while in the case of ancient systems, it is the ferrihydrite/feroxyhite, but the possibility of an extended lepidocrocite zone connected to the metal is not excluded. However, this mechanism is not the only one that can be suggested for thick corrosion layers, especially if the reducible marbling is not connected to the metal, or if there is no marbling.

2.2. Mechanisms in the other cases

When there is no reducible marbling connected to the metal, the re-corrosion experiment in marked medium pointed out a homogeneous distribution of ^{18}O in the entire corrosion layer and no more localised enrichment. Based in this observation, another corrosion mechanism can be proposed.

2.2.1. Wetting stage

During the electrolyte film formation, some phases dispersed in the corrosion layer and able to dissolve will form $\text{Fe}_{\text{aq}}^{3+}$ ions. These phases are represented as an islet on figure 5.4. These regions have variable sizes, and may be composed of either ferrihydrite/feroxyhite, lepidocrocite or possibly nanocrystallised goethite (this phase being more reducible when poorly crystallised, we can suppose that it is also more soluble). The $\text{Fe}_{\text{aq}}^{3+}$ ions formed during the dissolution may migrate in the entire corrosion system, due for example to an ionic concentration gradient or to an electrostatic gradient induced by a charge difference in the corrosion layer. Some $\text{Fe}_{\text{aq}}^{3+}$ ions may migrate to the metal/oxide interface where they will be reduced by triggering the iron oxidation (figure 5.4.c). Fe^{2+} ions formed through the iron oxidation and the Fe^{3+} reduction reactions can also migrate in the inner corrosion layer due to the same gradients.

2.2.2. Wet stage

During this stage, the oxygen gas dissolved in the electrolyte diffuses from the external part of the corrosion layer to the internal part. When the dissolved oxygen meets Fe^{2+} ions, a local oxidation-reduction reaction may take place with the reduction of oxygen and the oxidation of Fe^{2+} to Fe^{3+} (figure 5.5). The formed species are susceptible to precipitate as the different involved reactions created an alkaline environment due to the formation of HO^- ions in the electrolyte during the wetting stage and the oxygen reduction.

2.2.3. Drying stage

During this stage, the decrease of the electrolyte film thickness implies a precipitation reaction between Fe^{3+} and HO^- species. This precipitation leads to the formation of new phases more or less soluble, which may or may not play a role during latter wet-dry cycles.

2.2.4. Synthesis

When no reducible marblings are connected to the metal, the mechanisms proposed are based on the solubility of the corrosion system constitutive phases. During the system saturation in electrolyte, micrometric or nanometric areas dissolve to form Fe^{3+} ions. These ions migrate in the entire corrosion system, part of them reaching the metal/oxide interface. These Fe^{3+} ions are reduced in parallel to the iron oxidation, and the ferrous ions formed also migrate in the corrosion system, where they are oxidised by the oxygen. Ferric and hydroxide ions formed during this oxidation-reduction process finally precipitate during the drying stage, to form new phases more or less soluble and spread in the entire corrosion system.

This mechanism may also be valid if the reduced phase formed around a connected marbling is not conductive. As a consequence, the two mechanisms proposed can compete and this competition may favour one or the other depending on the morphology and the nature of the rust layer and on the proportion of connected marblings.

2.3. Rust layer properties influence on the proposed mechanisms

The iron long term indoor atmospheric corrosion mechanisms are varied and mostly influenced by the structure and the nature of the initial rust layer. These mechanisms also depend on various factors such as the system porosity, the cracks distribution or the transport properties.

2.3.1. Influence of the oxidised phases nature and properties

The reactivity during the reduction process, the solubility and the conductivity properties of the different phases may influence the corrosion mechanisms.

Thus, the first mechanism type can take place only if a reducible phase is connected to the metal. The most reducible phases in the system are lepidocrocite and ferrihydrite/feroxyhite. Despite lepidocrocite being classically referenced as the only reactive phase of the corrosion system [41, 61], this phase is minor in the Amiens rust layers plus it is isolated mainly in the external part. Therefore, it is not in contact with the metal and probably does not have a significant role in the first corrosion mechanism. On the opposite, the ferrihydrite/feroxyhite phases can be presented as marblings connected to the metal. So we can reasonably think that these marblings intervene in the first mechanism and that their reduction favours to the metal oxidation. The reduction can propagate along the marbling if the reduced phase is conductive.

The bibliographic review also showed that ferrihydrite/feroxyhite phases have a solubility not negligible. As a consequence, a second mechanism with marbling dissolution may take place; either in competition with the formation of the conductive reduced phase or in the case where the reduced phase is not conductive. This mechanism is presented in figure 5.7, with marbling dissolution, reaction at the metal/oxide interface and iron II species re-oxidation by oxygen reduction. In this case and to explain the localised enrichment in ^{18}O at the marbling extremity

we can suppose that the marbling, less crystallised and more porous, acts as a preferential diffusion pathway for Fe^{2+} ions formed at the metal/oxide interface.

Similarly, one can wonder if the dissolution mechanism (when no connected marblings are present) is the only mechanism involved. Indeed, the reduction reactivity of the goethite phase increases when this phase is poorly crystallised or at least nanocrystallised [27, 28]. In addition, we can suppose that the successive dissolutions and reprecipitations lead to a certain structural disorder at the grain boundaries of nanometric crystallites of goethite. As a consequence, it is not possible to rule out some reactivity in the reduction of these poorly crystallised zones and we can suppose that a different mechanism takes place. In this competitive mechanism, the poorly crystallised goethite in contact with the metal may reduce during the wetting stage, in parallel with the metal oxidation. If the reduced phase is conductive, the reduction can spread in the corrosion layer. During the wet stage, dissolved oxygen may reduce while in contact with the reduced goethite, triggering its re-oxidation. At the same time, ferrous and/or ferric ions formed during the metallic substrate oxidation migrate in the corrosion layer and precipitate when the solubility limit is reached, to form iron oxy-hydroxides.

As a first approximation, we can try to determine the part of each of the possible mechanism by examining the morphology and the nature of the corrosion layers. Indeed the proportion of marblings connected is quite low compared to the entire reactive marblings present in the corrosion layer. For example, only two samples displayed connected marbling in the twenty samples prepared for ^{18}O experiment. Even if the cross-sections enable only a 2D vision and that other marbling may be connected in the 3D vision, we can conclude that the mechanisms playing the major part in the corrosion process is the second one, with the dissolution of the reactive phases.

2.3.2. Hydration properties of the rust layer

For the corrosion mechanisms to take place, the rust layer has to be saturated with the electrolyte so the formed ions can migrate into the system. In order to determine the kinetic for long-term corrosion, it is necessary to know when an electrolyte film can form at the object surface and especially if the crack and pores networks allow a saturation of the rust layer in electrolyte. Once the saturation reached, it is important to evaluate how long this saturation is maintained.

In corrosion layers already formed, the external surface is very rough, facilitating the germination of water molecules. However, the germs have to be stable and to grow in order to form a continuous film on the material surface. Information can be obtained from the study done on rust layers wettability, even if only “young” corrosion layers wettability has been studied [157]. From this study it appears that the presence of rust on a metallic substrate increase its wettability, so we can suppose that ancient rust layers also present a good wettability and that the electrolyte is present as a film on samples surfaces. The essential

factors for this film to be present are the amplitude and the period of the wet-dry cycles, which are conditioned by the object dimension, the temperature and the relative humidity. On the Amiens site, the sensors showed that the wet-dry cycle was quite slow, over several weeks, so we can suppose that this slow cycling enables to form an electrolyte film on the iron bars. We can also imagine that the formation and the lifetime of this film depend on the horizontal or vertical position of the metallic substrate.

Beyond the question of the electrolyte film is the question of hydration and saturation of the entire corrosion system. As was precised in the third chapter, the inner layer is crossed by three 3D porosity networks, which are inter-connected with each other. Because of the large size of its cracks, the first network is very easy to access, so it could be filled very quickly by the electrolyte. The secondary cracks network may be easily filled by the first network through capillarity, so we can suppose that this network is also quickly saturated during the wetting stage and can be used to fill, again through capillarity, the third network made of the nanometric porosity. For this last network, the nanometric size of the porosities implies a more difficult access, therefore the saturation remains uncertain.

2.3.2. Oxygen transport

The dissolved oxygen present in the electrolyte has to saturate the entire corrosion system, at least at one moment of the wet-dry cycle, for the proposed mechanisms to occur. That implies that oxygen transport in the electrolyte saturated system is sufficiently quick so that we can observe its reduction in the entire corrosion system during the wet stage. The transport rate can be estimated by using the effective diffusion coefficient determined for oxygen in saturated rust layers by Chitty $D_O = 2.10^{-11} \text{ m}^2.\text{s}^{-1}$ [104]. To apply the Fick's law of diffusion (equation 5.16) we suppose that the surface oxygen concentration is equal to the concentration of oxygen dissolved in water at 25 °C: $C_S = C_{(0,t)} = [\text{O}_2]_{\text{dissolve}} = 8.26 \text{ mg.L}^{-1}$ and that initial oxygen concentration in the rust layer is null: $C_0 = C_{(x,0)} = 0 \text{ mg.L}^{-1}$. If the superficial concentration C_S remains constant, the concentration $C_{(x,t)}$ in dissolved oxygen in the entire corrosion system after a diffusion time t can be easily calculated with equation 5.16, therefore we obtain the diffusion curves in figure 5.8. The first observation is that oxygen diffusion is relatively rapid so the dissolved oxygen concentration is significant at the centre of the corrosion layer about 30 minutes after the system saturation in electrolyte. As a consequence, the diffusion is rapid enough to allow the oxygen to come at the metal/oxide interface during the wet stage of the re-corrosion experiment in marked medium (wet stage was 3 hours) and *a fortiori* on Amiens site where the cycling is slower. This high diffusion rate may be explained by the important crack networks. However the calculated diffusion rate is based on an effective diffusion coefficient measured on a sample aged in a hydraulic binder and not in atmospheric conditions, so it would be interesting to determine the effective diffusion rate in atmospheric corrosion layers.

2.3.2. Transport of other species in the corrosion system

Diffusion coefficients of Fe^{2+} and HO^- ionic species in a dilute aqueous solution are about the same order of magnitude [158-159], even if HO^- ions migrate a little more rapidly (table 5.1).

It is possible to compare this diffusion coefficient with the diffusion coefficient of oxygen in water at 20 °C: $D_{\text{O}_2} = 20.10^{-10} \text{ m}^2.\text{s}^{-1}$. These values are about the same order and magnitude, so we can imagine that the effective diffusion coefficients of these species are also comparable even if some charge effects may appear for ionic species. That observation is in good agreement with the presence of ^{18}O in the entire corrosion system in the re-corrosion experiments.

2.4. Comparison with corrosion mechanisms in hydraulic binders

The evolution of the corrosion products associated with the proposed mechanisms, especially in the case of a reducible marbling connected to the metal, presents some similarities with observations made of samples corroded in hydraulic binder for different period of times [104, 160-163]. Indeed in indoor atmospheric conditions, the wet-dry cycle leads to a progressive transformation of ferrihydrite/feroxyhite marblings into maghemite marblings. This evolution is also observed in the case of hydraulic binders, but with a different transformation rate. Indeed in atmospheric systems, ferrihydrite/feroxyhite phases are still mainly present after 500 years while they disappear in hydraulic binders after one hundred years exposure [160]. The second difference between the two alteration mediums is the presence of magnetite in the corrosion layers from hydraulic binders, while this phase is not present in indoor atmospheric conditions. However this difference is easily explained if we consider the pH of the two mediums, far more basic in the case of hydraulic binders, which favours the presence of magnetite according to the Pourbaix diagrams (figure 4.44, page 192). In hydraulic binders, the disappearance of reactive marbling of ferrihydrite/feroxyhite connected to the metal to form magnetite marblings indicates a change in corrosion processes motors. Indeed we can consider that corrosion mechanisms are first under the control of reactive phase proportion, and then are under the control of oxygen diffusion through the rust layer, possibly also controlled by the anodic reaction rate if magnetite marblings imply a reaction decoupling. We could imagine that the same transfer in the corrosion process occur in indoor atmospheric condition, however in this case, the reactive phase proportion would control the mechanisms in the site of Amiens.

3. Toward a diagnosis for ancient corrosion layers

One of the aims of this research is to propose a diagnosis method which could be used to assess the corrosion kinetic and the reactivity of rust layers formed on historical ferrous alloys. This diagnosis method could also help in the preventive conservation of ferrous objects stored in museum reserves with uncontrolled environmental conditions.

3.1. Environment

The wet-dry cycle, that drives the indoor atmospheric corrosion process, is a fundamental parameter to determine to establish a diagnosis of the corrosion systems stability. This humidity cycling depends mostly on the temperature and relative humidity variation. So when environmental parameters are uncontrolled, as in most heritage buildings, the cycles may be more or less regular and variable in amplitude depending on the building considered, the size and the location of the metallic element.

On sites like the Amiens cathedral, the thermal inertia due to the wall thickness weakened the amplitude and slowed down the cycles (from a few days to a few weeks). As a consequence, metallic pieces in this medium present relatively low corrosion rates. On the contrary, metallic pieces exposed in protected outdoor area are subject to daily or twice daily cycling and may have higher corrosion rates. So it is necessary to obtain reliable data on the temperature and the relative humidity in order to determine the frequency and the amplitude of the wet-dry cycles, to diagnosis *in fine* the corrosion on a building or in museum reserves.

3.2. Relative importance of the present phases

3.2.1. Ferrihydrite/feroxyhite

The ferrihydrite/feroxyhite type phases seem to play an important role in corrosion processes, no matter if they are or not connected to the metallic substrate. Although some studies point out the presence of ferrihydrite in the early stages of atmospheric corrosion [63], most of them only mention goethite and lepidocrocite as the initial corrosion products [96, 47]. In order to analyse in the same conditions the phases formed in the first years of indoor atmospheric condition, polished low carbon steel samples were exposed between 4 weeks and 2 years on the roof of St Eustache church (Paris). Corroded samples analysed by SEM and micro-Raman revealed the presence of goethite, lepidocrocite and ferrihydrite/feroxyhite in the early weeks. So the ferrihydrite/feroxyhite phases seem to be present as soon as the rust layer is formed. If these phases have not been often characterised before, it is certainly because the analytical techniques used prevented their detection.

3.2.2. Other reactive phases

As was underlined during the presentation of the possible mechanisms, soluble phases may also take part in the corrosion process. As a consequence, the lepidocrocite has to be taken into account, as the nanometric crystallites of goethite.

3.2.3. Akaganeite

Akaganeite may have a great influence in the corrosion mechanisms with some medium having high chlorine content [32, 164-165], so we can wonder if it influences the indoor atmospheric corrosion. However, in the case of soils with high chlorines content or in marine corrosion, chlorines mainly influence the corrosion after the objects excavation, which led to a break in the environmental conditions with a sudden and important oxygen input. This phenomenon does not occur in atmospheric conditions. X-rays microfluorescence under

synchrotron radiation shows that the chlorine does not migrate in the inner layer but stays confined in cracks in the external part. These observations are in good agreement with phase localisation done by micro-Raman, that identified akaganeite only in the external part of the corrosion layer, near the cracks. So this phase is formed very locally in cracks where the chlorine, coming from the atmosphere, was solubilised in the electrolyte and did not migrate into the system. We are not in the case of medium with a high chlorine content where a constant input of chlorine ions favours their migration and their precipitation at the metal/oxide interface. Because of its random and very limited presence, the akaganeite phase is not taken into account in the diagnosis method proposed and will not be considered as an active phase.

3.2.4. Synthesis: proposition of a “stable phases on reactive phases” ratio

On the Amiens site, the results obtained allow to identify the phases present in the corrosion system and to determine their mean proportions (table 3.4, page 103). When the corrosion layer is thick, the variable that can be used to predict the system reactivity is the ratio in the non reactive phases over the phases reactive in electrochemistry and/or soluble. This ratio, also named protectivity ratio, has to be define by taking into account all the reactive phases in the system, that means lepidocrocite, ferrihydrite/feroxyhite but also nanometric crystallites of goethite, while the stable phase are maghemite and well crystallised goethite:

$$\text{Equation 5.17: } r = \frac{\text{reactive phases}}{\text{stable phases}} = \frac{\%_{\text{maghemite}} + \%_{\text{well crystallised goethite}}}{\%_{\text{lepidocrocite}} + \%_{\text{ferrihydrite/feroxyhite}} + \%_{\text{low crystallised goethite}}}$$

The proportions of the different phases used to calculate this ratio could be evaluated via the semi-quantification program CorATmos. Moreover the reactivity (reducibility and/or solubility) is different from one phase to another. So the phases represented by the ratio r do not have the same influence on the corrosion process. To integrate this parameter, we could propose the use of weighting coefficients in the ratio definition. Based, in a first approximation, on the reduction reactivity factor $\%Q_{\tau}$ determined by Antony [27], and confirmed in this work, we propose a new ratio s defined as:

$$s = \frac{1}{0.5.\%_{\text{Fh/fero}} + 0.35.\%_{\text{lep}} + 0.25.\%_{\text{low crystallised goethite}} + 0.16\%_{\text{Mh}} + 0.14.\%_{\text{well crystallised goethite}}}$$

This stability ratio is between 2, for a layer entirely composed of ferrihydrite, and 7.14, for a layer entirely composed of well crystallised goethite.

For the site of Amiens, the mean composition of corroded layers is 39 % goethite, 43 % hydrated iron III oxy-(hydroxi)de, 7 % lepidocrocite and 11 % akaganeite, the CorATmos program being not enable for the moment to discriminate between the different goethite and

between poorly crystallised phases. When averaging the Q_t coefficient for well and poorly crystallised goethite and for ferrihydrite/feroxyhite and maghemite, for the site of Amiens, we obtain a stability ratio value of 4.12.

In order to improve this first stability diagnosis, new studies should be undertaken to determine the different phase solubility, a property that may influence the definition of weighting coefficients. Finally, the influence of minor elements on the proposed ratio should be studied.

The application of this protectivity ratio for a stability diagnosis could be based on micro-Raman analysis of several samples (including the metallic substrate), to avoid focalising on a particular case. For the same reasons, several Raman mapping should be undertaken on each specimen.

If sampling of the corrosion layer with the metallic core is impossible, powder sampling could be undertaken, even if a risk of over-representation of the external layers may exist. However the interest in such a sampling is the possibility to carry out the electrochemical study of its reduction reactivity and to report the analysed point on the curve representing the reduction reactivity factor $\%Q_t$ with sample age (figure 4.20, page 171). In the future, we could propose the creation of an abacus for the stability of indoor atmospheric systems. This abacus could associate the stability ratio s determined from samples prepared in cross-sections and the reduction reactivity factor $\%Q_t$ measured from powders, as presented on figure 5.9. In order to validate this approach, it is necessary to determine the mean proportions in the different phases for the other studied sites (Marly, Rouen, Avignon...)

4. Discussion of the existing model for indoor atmospheric corrosion of iron

It is quite interesting to discuss here the existing model developed by Hoerlé [62] for indoor atmospheric corrosion, to assess the points that could be modified in order to take into account the different observations made in the present work. The discussion will be held in three parts, following the wet-dry cycle.

4.1. First step: wetting stage

This stage is defined as the time interval during which the electrolyte thickness linearly evolve from a thickness null to a stationary value $d = d_0$. During this stage, the quantity of oxidised metal is calculated using as limiting reaction the reducible phase reduction. In the Hoerlé model, as in the literature, the reactive phase considered is the lepidocrocite (γ -FeOOH) which reduces into γ -Fe.OH.OH. The model considers that all the lepidocrocite present is connected to the metal and can be reduced. However this work demonstrated that this phase can only randomly play a role in that type of mechanisms and that the phases to be

considered are ferrihydrite/feroxyhite, largely present in corrosion layers, sometimes connected to the metal core and highly reducible. As a consequence, the corrosion rate assessment at this stage could be improved by taking into account the part of ferrihydrite/feroxyhite connected to the metal. A new factor β^* could be used to replace the existing lepidocrocite content β . This β^* factor would represent the content of reactive phases connected to the metal and could be defined by a certain proportion of the hydrated iron III oxy-(hydroxi)de quantified by the CorATmos program. This assessment would represent only a first approximation, as the quantification program does not allow, at the moment, to distinguish between ferrihydrite/feroxyhite and maghemite, so this proportion would be a small over-estimation of reactive phases. Furthermore a specific statistical study has to be done to define the real percentage of connected reducible phase compared to the whole reducible phases in one sample.

The results obtained also show the importance of the different porosity scales in the corrosion system. In the current model of the “macroscopic electrolyte film”, all the porosity are assimilated to a unique tortuosity value, that implies an instant wetting of the corrosion system and a constant electrolyte thickness on the entire sample. This model could be over simplified. It could be interesting to model the different crack networks of the system in order to better reflect the complexity of the electrolyte migration during the whole wet-dry cycle. So a complementary module could be added to the model, to represent the large cracks that are instantly wetted, the micrometric cracks that are relatively rapidly wetted and the nanometric porosities present in the entire system and where the electrochemical processes occur. Finally, the relative humidity and temperature data recorded on the Amiens site could be integrated in the specific module designed by Baklouti to get a view of the wet-dry cycle on a specific sample [110, 166].

4.2. Second step: wet stage

In the Hoerlé model, the electrolyte thickness is constant and equal to d_0 during this stage. The system is considered to be under cathodic control and the oxygen reduction is limited by the diffusion of oxygen, dissolved in the electrolyte, through the corrosion layer towards the reduced marbling formed during the wetting stage. The model hypothesis is that anodic and cathodic reactions are decoupled on both sides of the reduced marbling. This hypothesis has been experimentally confirmed during this work, in the case of a reducible marbling connected to the metal core.

Besides, the diffusion coefficient used by Hoerlé is the tabulated diffusion coefficient ($D_{O_2} = 1.9 \cdot 10^{-9} \text{ m}^2 \cdot \text{s}^{-1}$) corrected by tortuosity values. However the data on the system porosity should be specified and introduced in the model. Another possibility to avoid a specific study on these properties could be to measure the effective diffusion coefficient, as for corrosion in hydraulic binders [104].

4.3. Third step: drying stage

4.3.1. Beginning of the drying

During this stage the electrolyte thickness evolves linearly from $d = d_0$ to $d = 0$. This thickness decrease leads first to an increase in oxygen diffusion rate as the diffusion pathway is thinner. As a consequence, the oxidation-reduction processes become controlled by the anodic reaction of iron oxidation. The decrease in the electrolyte volume leads to an increase in species concentration, and the solubility limits are easily reached. So a precipitation reaction is needed to take into account the blockage of the reaction sites.

4.3.2. End of the drying

During this stage, the electrolyte is disappearing causing the system porosities, with the reduced phases they may contain, to be exposed to the atmosphere. This step does not imply iron consumption and is not modelled in the Hoerlé model. Indeed he considers that γ -Fe.OH.OH formation is totally reversible and that lepidocrocite is formed during the re-oxidation.

This work demonstrates that the nature of the phase formed after the re-oxidation may influence the occurrence of the subsequent wet-dry cycles. Indeed re-oxidation in an anoxic medium leads to a phase with the same structure as the ones of maghemite and magnetite and with an oxidation state intermediate between these two phases. In the case where residual electrolyte remains, the analyses after exposure to air reveal the presence of lepidocrocite and ferrihydrite/feroxyhite in addition to the maghemite/magnetite. These observations imply a progressive transformation of ferrihydrite/feroxyhite into maghemite marblings as for corrosion in hydraulic binders. As a consequence, this step should be modelled to take into account the decrease in reactive phase content with time, even if the formalism could be difficult to establish.

4.4. Third step: drying stage

The Hoerlé model, even with the proposed modifications, represents only one type of mechanism, implying the presence of a reducible phase in contact with the metal. However the results presented indicate that indoor atmospheric corrosion involve probably at least another type of mechanism, involving the dissolution and the migration of some phases. This mechanism was not considered in the Hoerlé model although the dissolution-migration mechanism could play a major role in the corrosion processes, considering the proportion of reducible phases connected to the metal. As a consequence, it would be interesting to create a new module that could take into account the more general case where no reducible marbling are connected to the metal, but only when the formalism of the implied mechanisms will be perfectly defined. The difficulty would then be to determine the part of each mechanism in the model.

Conclusion

The present studies, undertaken to better understand the long term indoor atmospheric corrosion of iron, have been articulated around two axes. The fine characterisation of the corrosion system developed on 31 samples from the Amiens cathedral chains. Then, the localisation of the oxygen precipitation sites in the rust layer, and finally the study of the electrochemical properties of ancient powders and reference samples.

Ancient samples, prepared in cross-sections and powders, as well as reference powders have been characterised following a fine methodology based on the use of specific techniques such as X-rays microabsorption under synchrotron radiation as well as techniques usually used for corrosion or in materials sciences studies, like metallographic attacks and Raman microspectrometry. The multi-scales techniques used allow a characterisation of the corrosion system developed on Amiens samples, from the iron substrate to the environment, and from a morphologic, elemental and structural point of view. Relative humidity and temperature sensors placed near the iron bars reveal that the entire cathedral can be considered as a uniform environment. The study of the metallic substrate demonstrates that the experimental corpus can be divided into two groups, depending on both the phosphorous content in the metal and the elemental analyses of non-metallic inclusions. The corroded zone, despite having variable extreme values, presents a mean thickness relatively homogeneous over the entire site ($\langle e \rangle = 150 \pm 50 \mu\text{m}$). The corrosion layer is divided into two different parts, a inner layer mainly composed of iron corrosion products and an outer layer containing exogenous pollutants from the external environment.

The inner layer presents different morphologies, depending especially on the cracks distribution, with the primary, the secondary and the third networks, which control the layer hydration during the wet-dry cycling. The phases present are varied. In all the cases, a matrix of goethite with partly nanometric grain size ($\langle d \rangle = 17 \pm 12 \text{ nm}$) is evidenced. Islets located mainly in the external part of the layer contain lepidocrocite and akaganeite phases, the last one being always formed near the external cracks, where the chlorine coming from the atmosphere is locally dissolved in the electrolyte. Finally, clear marblings crossing the matrix, are composed mainly of poorly crystallised phases of ferrihydrite/feroxyhite, with sometimes maghemite. These marblings can be connected, or not, to the metal core. The minor elements potassium, sulphur, calcium and phosphorus concentrated in those clear marblings when they migrate into the inner layer. The phosphorus speciation has been studied and this element seems to be present under the form of poly-phosphates adsorbed or co-precipitated onto the ferrihydrite/feroxyhite surface.

The electrochemical studies confirmed the reducible character of ancient corrosion layers, but they also evidenced a large dispersion in the reduction reactivity factor $\%Q_r$ for a single site, dispersion that raises doubt on the possibility to carry out dating from one unique powder sample. These studies also confirmed the highly reducible character of phases of the

ferrihydrate/feroxyhite type and of the lepidocrocite. The work in the electrochemical cell *in situ* coupled with structural analyses showed that the phase evolution during the reduction mainly depends on the reduction mode (current or potential imposed) and the reactive medium, in particular the pH. In function of the reduction mode and the pH, the two tested phases lepidocrocite and 2 lines ferrihydrate evolved during their reduction through a dissolution-re-precipitation process leading to a mixture of ferrous hydroxide and magnetite in variable proportions. During their re-oxidation, these phases may form maghemite, which could explain the identification of maghemite in some marblings of the corrosion layers, but can also form lepidocrocite and ferrihydrate/feroxyhite.

The corrosion mechanisms discussion is based on re-corrosion experiment in marked medium. The mechanisms seem to depend on the morphology of the corrosion system, particularly on the presence of reducible marbling connected to the metal and on the cracks networks distribution. Indeed if a reducible marbling connected to the metal is present in an area without primary cracks, the anodic and cathodic sites dissociate on both sides of the marbling, which has to become conductive while it is reduced during the wetting stage. If no connected marbling is present, a different mechanism takes place with dissolution and migration of the reactive phases in the corrosion system. This second mechanism would be favoured in the presence of large cracks that enable a good hydration of the corrosion layer by creating preferential diffusion pathway for solvated ions.

The fine characterisation of the corrosion system suggests that lepidocrocite, goethite and ferrihydrate/feroxyhite are the first phases to be formed during the rust layer formation. Subsequently, the reduction of connected ferrihydrate/feroxyhite marblings can lead to the formation of maghemite. Furthermore the successive dissolution-reprecipitation leads to the formation of nanocrystallites of goethite that can play a role in the corrosion mechanisms. On the very long term, we expect that the morphology of the corrosion layers formed in indoor atmospheric conditions would be similar to the one identified in iron corroded in hydraulic binder, with a matrix of goethite crossed with maghemite marblings, and no more ferrihydrate/feroxyhite. This hypothesis enables to propose a diagnosis method of the reactivity on corroded layers for the conservation of iron in building heritage. This method is based on the determination of a new ratio r or s of stable phases over reactive phases. This ratio can be obtained by using the semi-quantification program CorATmos applied to micro-Raman mapping of samples prepared in cross-sections, in which the corrosion system organisation from the metal to the external zone was kept. The calculation of this ratio on several samples coming from different dated sites with different conservation states would help estimate the optimum values that has to be reached for a corrosion layer to be considered stable. Furthermore, to improve (and validate) this diagnosis method, it could be very interesting to work on a sample corpus from different period but which were kept, and aged, in the same environmental conditions, that means in a same site.

The semi-quantification program, that enables to calculate the percentage of reactive phases connected to the metal, could also be used to refine the modelling of the indoor atmospheric corrosion mechanisms. Furthermore the work undertaken demonstrates the importance to take into account the system porosity in the mechanisms modelling. Based on the mechanisms suggested, a supplementary module, integrating the absence of connected marblings, should be developed. Moreover, the complete modelling of the corrosion mechanism should take into account the possible influence of endogen and exogenous minor elements. As it has been done for phosphorus, the speciation and the eventual influence of each minor element should be undertaken.

This work offers several prospects. The characterisation undertaken did not enable to identify the exact nature of the clear marblings dispersed in the rust layers. It seems that electronic transmission microscopy could discriminate ferrihydrite and ferroxihite, therefore complementary studies should be made. The electrochemical cell for *in situ* experiments also has also to be improved in order to limit the conductivity problems. To do so, thin films formed on inert conductive substrate could be used. Moreover, specific studies of the properties of the iron II hydroxide phase in anoxic medium are required. To improve the understanding of the corrosion mechanisms deduced from experiments in marked medium, multiple experiments of this type has to be carried out to describe all the possible disposition of reducible marblings and cracks in the inner layer.

Finally, the numerous similarities observed between indoor atmospheric iron corrosion and corrosion of iron in hydraulic binders suggests that a modelling with different modulus could be developed for both fields.