HAL
open science

# Étude du mécanisme de corrosion atmosphérique à long terme des aciers: nouvelles stratégies de protection des aciers du patrimoine culturel

Hadri Faiz

## To cite this version:

Hadri Faiz. Étude du mécanisme de corrosion atmosphérique à long terme des aciers: nouvelles stratégies de protection des aciers du patrimoine culturel. Autre. Université de Lorraine, 2012. Français. NNT : 2012LORR0314 . tel-01749898

**HAL Id: tel-01749898**

**https://hal.univ-lorraine.fr/tel-01749898**

Submitted on 29 Mar 2018

**HAL** is a multi-disciplinary open access archive for the deposit and dissemination of scientific research documents, whether they are published or not. The documents may come from teaching and research institutions in France or abroad, or from public or private research centers.

L'archive ouverte pluridisciplinaire **HAL**, est destinée au dépôt et à la diffusion de documents scientifiques de niveau recherche, publiés ou non, émanant des établissements d'enseignement et de recherche français ou étrangers, des laboratoires publics ou privés.

UNIVERSITÉ DE LORRAINE

AVERTISSEMENT

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

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

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

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

LIENS

Code de la Propriété Intellectuelle. articles L 122. 4
Code de la Propriété Intellectuelle. articles L 335.2- L 335.10
http://www.cfcopies.com/V2/leg/leg_droi.php
http://www.culture.gouv.fr/culture/infos-pratiques/droits/protection.htm

FACULTE DES SCIENCES ET TECHNOLOGIES
**U.F.R. : Sciences et technologies**
**Ecole doctorale : SESAMES**
**Formation doctorale : Chimie et Physico-Chimie Moléculaires**

# Thèse

présentée pour l'obtention du grade de

**Docteur de l'université Lorraine, Nancy 1**

en Chimie et Physico-Chimie Moléculaires

par **Hadri FAIZ**

# Etude du mécanisme de corrosion atmosphérique à long terme des aciers: nouvelles stratégies de protection des aciers du patrimoine culturel

Soutenance prévue le 7 mars 2012

Membres du jury :

| | | |
|---|---|---|
| Rapporteurs : | M. Ivan GUILLOT | Professeur - Université Paris 12 |
| | M. Laurent ARURAULT | Professeur - Université Paul Sabatier Toulouse |
| Examinateurs : | M. Christophe RAPIN | Professeur – Université Henri Poincaré Nancy |
| | M. François MIRAMBET | Ingénieur de recherche – C2RMF-Paris |
| Directeur de thèse : | M. Emmanuel ROCCA | Maître de conférences, HDR-Nancy |
| Co-directeur de thèse : | M. Philippe DILLMANN | Directeur de recherche CNRS, Paris-Saclay |

Institut Jean Lamour – UMR 7198
Département 2 : Chimie et Physique des Solides et des Surfaces
Equipe 206: Surface et Interface, Réactivité Chimique des Matériaux
Faculté des Sciences et Technologies

# Remerciements

Ce travail a été réalisé au CP2S de l'institut Jean Lamour IJL à Nancy en collaboration avec le Laboratoire Archéomatériaux et Prévention de l'Altération (LAPA- CEA Saclay) et le Centre de Recherche et de Restauration des Musées de France C2RMF à Paris.

Ces travaux n'auraient jamais vu le jour sans Emmanuel ROCCA, mon directeur de thèse. Je souhaite donc le remercier pour ce sujet de thèse passionnant. Je lui suis très reconnaissant pour l'aide et l'attention qu'il a porté à mes travaux. Je le remercie également pour toute l'énergie qu'il a dépensée au cours de la rédaction de ce manuscrit.

Je tiens à remercier Philippe DILLMANN, codirecteur de cette thèse, pour la qualité de son encadrement, sa manière originale et vivante d'appréhender le travail de recherche et sa passion quotidienne. Je le remercie pour son enthousiasme et sa disponibilité.

J'adresse mes sincères remerciements à Monsieur Ivan GUILLOT et à Monsieur Laurent ARURAULT pour avoir accepté d'être rapporteur de ce travail.
Je remercie également tous les membres du jury pour avoir accepté de relire ces pages et de participer à la soutenance : Christophe RAPIN et François MIRAMBET.

Je remercie Monsieur Eric ELLIOT, directeur de l'entité SIS2M-LAPA au CEA Saclay à Paris, et Pierre STEINMETZ, directeur CP2S-IJL à Nancy, pour m'avoir accueilli au sein de leurs équipes et m'avoir permis de réaliser cette thèse.

La pluridisciplinarité de ce travail m'a amené à être confronté à de nombreuses difficultés dans des domaines variés. Dans chacun d'entre eux, j'ai eu la chance de trouver l'expert qui a pris le temps de m'aider à appréhender les difficultés rencontrées. Durant ces trois ans, j'ai été formé à utiliser de nombreux outils de caractérisation ; pour cela, je désiré remercier Delphine NEFF et sa microscopie Raman, Eddy FOY et son anode tournant, sa DRX, Lionel ARANRD et son ATG, Thierry SCHWEITZER et son aide pour la préparation des échantillons. De plus, j'ai été amenée à travailler sur les analyses élémentaires isotopiques, je souhaite remercier l'équipe de la microsonde nucléaire (SIS2M/LEEL) pour m'avoir accompagnée des nuits durant, notamment, Pascal BERGER. Je lui en suis très reconnaissant, de par sa qualité scientifique et sa méthode pédagogique pour interpréter les résultats (en reprenant les explications plusieurs fois quand c'était nécessaire !). Je tiens également

à remercier Mathieu ETIENNE (LCMPE) pour m’avoir permis d’utiliser son électrode à pâte de carbone, mais aussi Eddy qui a eu le temps pour la réaliser.

Trois ans et quatre mois c’est aussi l’occasion de partager des échanges avec les personnes que l’on a été amené à côtoyer quotidiennement. Je souhaite donc remercier l’ensemble de l’équipe du SIS2M et CP2S. Un grand merci à mes collègues – Mandana, Emilien, Florien, Anne, Judith - Léo, Zouhir, Joffrey, Nabil, Gregory, Pauline – pour leur solidarité sans faille.

Quittons à présent le monde de la recherche et du travail, pour nous approcher des personnes à qui je dois mon équilibre. Je dédie cette thèse à mes chers parents, sans qui, je ne serais pas là, et surtout je ne serais pas moi.

Je tiens remercie ma chère Fatima.W pour son soutien inestimable et qui reste ineffable.

Merci à mes amis qui m’ont permis de profiter de passer des moments inoubliables.
En particulier à Hassan HABRI, qui m’a beaucoup aidé à surmonter les moments de doutes, d’isolement. Merci.

Introduction……1
Chapitre 1 : Synthèse bibliographique…….....5
1 INTRODUCTION .....6
2 CORROSION DU FER .....6
2.1 Corrosion du fer en milieu aqueux.....6
2.2 La corrosion du fer en milieu atmosphérique.....8
2.3 Généralité sur les oxydes et les oxyhydroxydes de fer.....10
2.3.1 Présentation des structures.....10
2.3.2 Modes de synthèse et solubilité.....12
2.3.3 Réactivités électrochimiques.....14
2.3.4 Comportement des phases en « pâte de carbone ».....15
2.4 Caractérisation des couches de produits de corrosion atmosphérique.....20
2.4.1 Nature des phases .....20
2.4.2 Localisation des phases.....21
2.4.3 Mécanismes de corrosion atmosphérique de fer à long terme.....21
2.5 Bilan .....23
3 MOYENS DE PROTECTION CONTRE LA CORROSION .....24
3.1 Généralités .....24
3.2 Applications de revêtements épais.....24
3.3 Protection par inhibition.....25
3.4 Applications des formulations d'inhibiteurs .....27
3.5 L'inhibition des métaux par les dérivés des acides carboxyliques.....29
3.6 Bilan .....32

Chapitre 2 : Méthodologie, techniques expérimentales et corpus.....44
1 METHODOLOGIE .....44
2 CORPUS EXPERIMENTAL.....47
2.1 Présentation de site.....47
2.2 Préparation des échantillons .....47
3 CARACTERISATIONS PHYSICO-CHIMIQUES DES COUCHES DE PRODUITS DE CORROSION .....49
3.1 Microscopie optique.....49
3.2 Microscopie électronique à balayage couplée à la spectroscopie en énergie dispersive.....49
3.3 Microspectrométrie Raman .....49
3.4 Les techniques utilisant les rayons X sur le générateur à anode tournante.....50
3.5 Analyse thermogravimétrique (ATG).....52
3.6 Echantillons de référence .....52
4 ETUDE DE MECANISME DE REACTION DANS LES CPC .....53
4.1 Localisation des sites de réduction .....53
4.1.1 Préparation et marquage des échantillons.....53
4.1.2 Mesure des rapports isotopiques $^{18}O/^{16}O$ par analyse par réaction nucléaire.56
4.2 Etude de mécanisme en réduction.....58
4.2.1 Etude de la réactivité en réduction .....58
4.2.2 Etude du comportement électrochimique macroscopique du système .....59

Chapitre 3 : Caractérisation du système de corrosion.....65
1 CARACTERISATION METALLOGRAPHIQUE DES SYSTEMES DE CORROSION PRELEVES.....66
1.1 Analyse des matrices métalliques.....66
1.2 Caractérisation de la couche de produits de corrosion (CPC).....69
1.2.1 Morphologie globale.....69
1.2.2 Premier type de faciès.....71
1.2.3 Deuxième type de faciès.....73
1.2.4 Troisième type de faciès.....74
1.2.5 Résumé.....75
2 CARACTERISATION ELECTROCHIMIQUE DES PRODUITS DE CORROSION.....77
2.1 Etude des phases d'oxyde et d'oxyhydroxydes de fer en électrode à pâte de carbone.....77
2.1.1 Aspect qualitatif : nature des espèces réduites et oxydées.....77
2.1.2 Aspect quantitatif : évaluation de la réactivité.....81
2.2 Caractérisation de la réactivité électrochimique des produits de corrosion.....84
3 COMPORTEMENT ELECTROCHIMIQUE DU SYSTEME « METAL/PRODUITS DE CORROSION ».....87
3.1 Système « ferrihydrite ».....87
3.2 Système « maghémite-magnétite ».....91
4 LOCALISATION DES SITES DE REDUCTION DANS LE SYSTEME DE CORROSION.....93
4.1 Analyse par microsonde nucléaire sur un échantillon « maghémite-magnétite » non traité.....93
4.1.1 Identification des faciès de corrosion étudiés.....93
4.1.2 Analyse par réaction nucléaire.....94
5 DISCUSSION : REACTIVITE DES PRODUITS D'OXYDATION DU FER SUR LE MECANISME DE CORROSION.....97

Chapitre 4 : Etudes des propriétés électrochimiques du système de corrosion.....103
1 REACTIVITE DES OXYHYDROXYDES DE FER PURS AU CONTACT AVEC DES SOLUTIONS INHIBITRICES.....104
1.1 Ferrihydrite six raies $Fe_2O_3$, $nH_2O$.....104
1.1.1 Etude dans la solution de $HC_{10}$.....104
1.1.2 Etude dans la solution de catéchine.....109
1.2 Lépidocrocite γ-FeOOH.....110
1.3 Goethite α-FeOOH.....113
1.4 Bilan.....116
2 COMPORTEMENT DES COUCHES DE CORROSION EN PRESENCE D'INHIBITEURS DE CORROSION.....117
2.1 Activité électrochimique des produits de corrosion grattés et traités.....117
2.2 Caractérisation électrochimique du système métal/couche de produits de corrosion.....118
2.2.1 Effet de l'ajout d'inhibiteur dans l'eau corrosive de référence.....118

2.2.2 Effets de traitements d'inhibition sur le comportement électrochimique des systèmes ..... 124
3 DISCUSSION ..... 137
ANNEXE ..... 143
ANNEXE A : SYNTHESE ET CARACTERISATION DES PHASES D'OXYHYDROXYDES DE FER ..... 143
a) Ferrihydrite 2-raies $Fe_2O_3$, $yH_2O$ ..... 143
b) Ferrihydrite 6 raies $Fe_2O_3$, $yH_2O$ ..... 145
c) Feroxyhyte ..... 147
d) Bilan ..... 150
ANNEXE B : ETUDE DE LA PATE DE CARBONE ..... 151
a) Test de reproductibilité ..... 151
b) Influence du pH ..... 152
c) Vitesse de balayage ..... 153
d) Bilan ..... 154

# Table des figures

**Figure 1.1**: Les étapes réactionnelles d'une réaction électrochimique .....7
**Figure 1.2** : Diagramme (E, pH) simplifié du fer.....8
**Figure 1.3** : Schéma du processus de corrosion atmosphérique à la surface .....9
**Figure 1.4** : Représentation schématique des formations et des transformations des oxydes et d'oxyhydroxydes de fer communs d'après Cornel et Schwertmann 2003 (page 313) .....13
**Figure 1.5**:Evolution de $E_{\tau/2}$ en fonction de $\%Q_{\tau}$ au cours de la réduction électrochimique ($I_c$ = -25 µA.mg$^{-1}$) dans une solution NaCl 0,1 mol.L$^{-1}$ / PIPES .....15
**Figure 1.6**: Electrode à pâte de carbone : **a.** avec liant conducteur, **b.** avec liant non conducteur.....16
**Figure 1.7** : Cycle d'humidification séchage de Stratmann.....21
**Figure 1.8** : Classement des inhibiteurs de corrosion. .....25
**Figure 1.9** : Mode d'action électrochimique des inhibiteurs : **a.** Contrôle anodique, **b.** Contrôle cathodique et **c.** Contrôle mixte .....26
**Figure 1.10** : structure de catéchine.....28
**Figure 1.11** : Schéma de la structure d'un carboxylate de fer .....30
**Figure 1.12** : Structure du motif constituant les feuillets métalliques des carboxylates de fer .....31
**Figure 2.13**: Schéma de protocole de caractérisation du système de corrosion, mise en parallèle de l'étude de poudres anciennes et de référence.....46
**Figure 2.14**: **a.** Site du musée-mine du carreau de Wendel **b.** Image d'un train.....47
**Figure 2.15** : le sens de la découpe pour les semelles .....48
**Figure 2.16** : Photo du montage de l'anode tournante du LAPA en mode rasant.....51
**Figure 2.17**: Protocole de préparation des échantillons pour le marquage à l'oxygène 18 .....54
**Figure 2.18** : Vue schématique du montage dédié à la corrosion des échantillons en atmosphère d'$^{18}O$ **a**) circuit global, **b**) circuit fermé.....55
**Figure 2.19 :** Photo de montage de remise en corrosion .....55
**Figure 2.20 :** Programmation des cycles en HR. (**a**) Anciens cycles (Sel LiCl/$K_2SO_4$ et (**b**) nouveaux cycles (Sels $KCH_3CO_2$/$K_2SO_4$). .....56
**Figure 2.21** : Schéma du principe d'analyse du deutérium par NRA .....57
**Figure 2.22** : spectre RBS et NRA / ajustement du spectre théorique et du spectre expérimental de la réaction $^{18}O(p,\alpha)^{15}N$ et de la zone RBS .....58
**Figure 2.23** : Schéma d'une électrode de travail.....58
**Figure 2.24** : Protocole de préparation des échantillons pour mesure EIS .....60
**Figure 2.25** : La cellule électrochimique à trois électrodes, **a**) vue de face, **b**) vue de dessus. L'électrode de travail est placée horizontalement au fond de la cellule, qui est ensuite vissée et remplie d'électrolyte.....61
**Figure 2.26** : Courbe I = f (E) .....62
**Figure 2.27 :** Diagramme de Nyquist. .....62
**Figure 3.28 :** photos des corpus d'échantillons analysés **a.** semelle et **b.** tube en fer .....66
**Figure 3.29** : Micrographie optique, structures ferrito-perlitiques.....66
**Figure 3.30** : Micrographie optique, attaque Oberhoffer montrant l'absence de structures dites fantômes caractéristiques de la présence de phosphore.....67
**Figure 3.31** : **a.** Micrographies optiques d'inclusion non métallique de type fayalite [3-108] dans la matrice ferritique (tubes) **b.** Spectre Raman associé. Condition d'acquisition : 100 secondes, 0,1 mW,∅ =3 µm .....68
**Figure 3.32** : **a.** Photographie MEB - mode SE - d'inclusion non métallique **b.** analyse EDS-MEB des inclusions présentes dans le substrat métallique.....68

**Figure 3.33** : **a.** Micrographie MEB - mode SE - d'inclusions non métallique **b.** Analyses EDS-MEB des inclusions présentes dans le substrat métallique .....69
**Figure 3.34** : Micrographie optique en coupe transverse des CPC, **a.** sans surcouche **b.** avec surcouche **c.** analyse EDS acquis sur la surcouche (**a.** PR-4$S_3$3, **b.** PR-$S_3$6) .....70
**Figure 3.35** : Epaisseurs moyennes de couches de produits de corrosion en microscopie optique. Le trait en pointillés correspond à la valeur moyenne sur l'ensemble des échantillons .....71
**Figure 3.36** : **a.** Micrographie optique, coupe transversale PR-$^3$$S_3$1, d'une couche de produits de corrosion, **b**, **c**, **d** et **e.** Spectres microspectrométrie Raman associés. Condition d'acquisition : 100 secondes, 0,1 mW,∅ =3 µm .....72
**Figure 3.37** : Diagrammes de microdiffraction des rayons X enregistrés près de la zone externe de la CPC sur un même échantillon. Identification de la goethite (carré rouge, JCPDF n°081-0464), de la lépidocrocite (triangles bleus, JCPDF n°44-1415), de la maghémite (croix roses, JCPDF n°39-1346), et de la magnétite (trait vert, JCPDF n°19-0629) .....73
**Figure 3.38** : **a.** Micrographie optique, coupe transversale PR-$^4$$S_3$1, d'une couche de produits de corrosion. Spectres Raman associés **b**, **c**, **d** et **e.** Condition d'acquisition : 100 secondes, 0,1 mW,∅ =3 µm.....74
**Figure 3.39** : **a.** Micrographie optique d'une couche de produits de corrosion, **b**, **c**, **d** et **e.** Spectre Raman associés. Condition d'acquisition : 100 secondes, 0,1 mW,∅ =3 µm.....75
**Figure 3.40** : Schémas de synthèse du faciès de corrosion, **a.** faciès 1 « maghémite-magnétite », **b.** faciès 2 « ferrihydrite ».....76
**Figure 3.41** : Voltampérogrammes obtenus avec une électrode à pâte de carbone de : **a.** ferrihydrite deux raies, **b.** ferrihydrite six raies, **c.** feroxyhyte, **d.** lépidocrocite, **e.** goethite **f.** maghémite **j.** magnétite et **h.** blanc, dans une solution de $Na_2SO_4$ $10^{-1}$M à pH 7 .....78
**Figure 3.42** : Voltampérogramme (1$^{er}$ cycle) obtenue avec une électrode à pâte de carbone dans une solution de $FeCl_3$, $10^{-1}$M à pH 2-3.....79
**Figure 3.43** : Voltampérogrammes obtenus avec une électrode à pâte de carbone de ferrihydrite six raies, dans une solution de $FeCl_3$/$Na_2SO_4$, $10^{-1}$M à pH 2-3.....80
**Figure 3.44** : La représentation des potentiels des couples redox de Fe(II) adsorbé par rapport à l'électrode normal à hydrogène, sur les phases de type α-FeOOH, α-$Fe_2O_3$ à pH 7 [110] ..81
**Figure 3.45** : Voltampérogrammes (1$^{er}$ cycle) obtenus avec une électrode à pâte de carbone de tous les oxydes et oxyhydroxydes de fer étudiés, dans une solution de $Na_2SO_4$ 0,1M à pH 7 .....82
**Figure 3.46** : Evolution de la réactivité des phases en fonction de leur produit de solubilité .83
**Figure 3.47** : Diagrammes des diffractions des rayons X enregistrés sur des produits de corrosion grattés du système « maghémite-magnétite », sur trois semelles $S_1$ (noir), $S_2$ (rouge) et $S_3$ (bleu). Identification de la goethite (ronds bleus, JCPDF n°081-0464), de la lépidocrocite (triangles roses, JCPDF n°44-1415), de la maghémite (carré marron claire, JCPDF n°39-1346), et de magnétite (triangles marron foncé, JCPDF n°19-0629).....84
**Figure 3.48** : Diagrammes des diffractions des rayons X enregistrés sur des produits de corrosion grattés du système « ferrihydrite », sur deux semelles $S_1$ (noir) et $S_3$ (bleu ciel). Identification de la goethite (carrés rouges, JCPDF n°081-0464), de la lépidocrocite (triangles marrons, JCPDF n°44-1415), de la maghémite (carrés bleus, JCPDF n°39-1346), de la magnétite (carrés bleus, JCPDF n°19-0629) et du métal (triangles roses, JCPDF n°06-0696). .....85
**Figure 3.49** : Voltampérogrammes (1$^{er}$ cycle) obtenus avec une électrode à pâte de carbone : **a.** Produits de corrosion grattés sur le système « ferrihydrite » **b.** Produits de corrosion grattés sur le système « maghémite-magnétite » dans $Na_2SO_4$ $10^{-1}$M à pH 7 .....86

**Figure 3.50** : Voltampérogrammes (1er cycle) obtenus avec une électrode à pâte de carbone sur : **a**. Produits de corrosion grattés sur le système « ferrihydrite » **b**. Produits de corrosion grattés sur le système « maghémite-magnétite » dans $Na_2SO_4$ $10^{-1}$M à.....87
**Figure 3.51** : Potentiel de corrosion en fonction du temps du faciès de corrosion « ferrihydrite » en immersion dans ASTM.....88
**Figure 3.52** : Diagrammes d'impédances obtenus sur un faciès de corrosion « ferrihydrite » en immersion dans ASTM **a.** Représentation Nyquist, **b.** Représentation Bode.....89
**Figure 3.53** : Diagrammes d'impédances obtenus sur un faciès de corrosion « ferrihydrite » **a.** Représentation Bode-phase **b.** Représentation Bode-module dans le mercure .....89
**Figure 3.54** : **a.** Circuit équivalent **b.** Modélisation du faciès de corrosion « ferrihydrite » après 18h en immersion dans eau ASTM.....90
**Figure 3.55** : Potentiel de corrosion en fonction du temps du faciès de corrosion « maghémite-magnétite » en immersion dans ASTM.....91
**Figure 3.55** : Diagrammes d'impédances obtenus sur un faciès de corrosion « maghémite-magnétite » en immersion dans ASTM **a.** Représentation Nyquist, **b.** Représentation Bode..92
**Figure 3.56** : Diagrammes d'impédances obtenus sur un faciès de corrosion « maghémite-magnétite » **a.** Représentation Bode-phase **b.** Représentation Bode-module dans le mercure.93
**Figure 3.57 : a.** Micrographie optique d'une couche de produits de corrosion, **b** et **c.** Spectre microspectrométrie Raman sur un échantillon « maghémite-magnétite » préparé en coupe transversale associés. Condition d'acquisition : 100 secondes, 0,5 mW,∅ =3 µm.....94
**Figure 3.58** : **a.** Spectre NRA obtenu sur l'ensemble de la zone étudiée, **b.** micrographie optique, **c.** une cartographies de la quantification Fe dans le domaine RBS, et **d.** une cartographie de la quantification $^{18}O$ dans le domaine NRA, (dimension : 54*90 $\mu m^2$) .....95
**Figure 3.59** : **a.** Un schéma type des zones d'intérêt choisies, **b.** spectre NRA de la zone 1 normalisé sur la zone RBS, **c.** Diagramme représentant la teneur $^{18}O$ de la partie NRA pour les différentes zones d'intérêt.....96
**Figure 3.60** : Schématisation des mécanismes possibles dans la pâte de carbone.....98
**Figure 3.61 :** Schématisation du mécanisme possible avec la formation d'un gel entre les grains de fer dans la pâte de carbone.....99
**Figure 4.62** : Poudre de ferrihydrite six raies non traitée, et traitée à différents temps d'immersions dans $HC_{10'}$ **a.** Photographies, **b.** Photographies MEB-mode ES.....105
**Figure 4.63** : Diffractogrammes de poudre de ferrihydrite six raies non traitées, et traitées à différents temps d'immersion dans $HC_{10}$, avec anticathode en molybdène .....105
**Figure 4.64** : Spectre Raman des poudres de ferrihydrite six raies non traitée, et traitée à différents temps d'immersions dans $HC_{10}$, Condition d'acquisition : 300 secondes, 50xLWD, 0,5 %, ∅ =3 µm. .....107
**Figure 4.65** : Voltampérogrammes (1er cycle) obtenus avec une électrode à pâte de carbone de poudre de ferrihydrite six raies non traitée, et traitée à différents temps d'immersions dans $HC_{10}$, dans une solution de $Na_2SO_4$ $10^{-1}$M à pH=7.....108
**Figure 4.66** : Poudre de ferrihydrite six raies non traitée, et traitée à différents temps d'immersions dans la catéchine, **a.** Photographies, **b.** Photographies MEB-mode ES. .....109
**Figure 4.67** : Voltampérogrammes (1er cycle) obtenus avec une électrode à pâte de carbone de poudre de la ferrihydrite six raies non traitée, et traitée à différents temps d'immersions dans la catéchine, dans une solution de $Na_2SO_4$ $10^{-1}$M à pH=7 .....110
**Figure 4.68** : Poudre de lépidocrocite non traitée, et traitée à différents temps d'immersions dans $HC_{10'}$ a. Photographies, b. Photographies MEB-mode ES .....111
**Figure 4.69** : Diffractogrammes de poudre de lépidocrocite non traitée, et traitée à différents temps d'immersions dans $HC_{10}$, en capillaire avec une anticathode en molybdène .....112

**Figure 4.70** : Voltampérogrammes (1er cycle) obtenus avec une électrode à pâte de carbone de poudre de la lépidocrocite non traitée, et traitée à différents temps d'immersions dans HC10, dans une solution de $Na_2SO_4$ $10^{-1}$M à pH=7.....113
**Figure 4.71** : Photographies MEB-mode ES sur poudre de goethite non traitée, traitée à différents temps d'immersions dans $HC_{10}$.....114
**Figure 4.72** : Diffractogrammes de poudre de goethite non traitée, et traitée à différents temps d'immersion dans $HC_{10}$, en capillaire avec une anticathode en molybdène.....115
**Figure 4.73** : Voltampérogrammes (1er cycle) obtenus avec une électrode à pâte de carbone de poudre de la goethite non traitée, et traitée à différents temps d'immersions dans $HC_{10}$, dans une solution de $Na_2SO_4$ $10^{-1}$M à pH=7.....116
**Figure 4.74** : Voltampérogrammes (1er cycle) obtenus avec une électrode à pâte de carbone : **a.** produit gratté sur le faciès de corrosion « ferrihydrite » **b.** produit gratté sur le faciès de corrosion « maghémite-magnétite », non traitée, et traitée à différents temps d'immersions dans $HC_{10}$, dans $Na_2SO_4$ $10^{-1}$M à pH=7 .....117
**Figure 4.75** : Potentiel de corrosion en fonction du temps du faciès de corrosion « ferrihydrite » en immersion dans divers électrolytes .....119
**Figure 4.76 :** Diagrammes d'impédances obtenus sur un faciès de corrosion « ferrihydrite », **(A)** Représentation Nyquist **(B)** Représentation Bode dans différentes solutions inhibitrices en immersion dans, **a.** ASTM, **b.** $NaC_{10}$-ASTM, **c.** catéchine-ASTM, **d.** $NaC_{10}$-catéchine-ASTM .....120
**Figure 4.77** : Potentiel de corrosion en fonction du temps du faciès de corrosion « maghémite» en immersion dans divers électrolytes.....122
**Figure 4.78** : Diagrammes d'impédances obtenus sur un faciès de corrosion « maghémite-magnétite », (**A**) Représentation Nyquist (**B**) Représentation Bode dans différentes solutions inhibitrices en immersion dans, **a.** ASTM, **b.** $NaC_{10}$-ASTM, c. catéchine-ASTM, d. $NaC_{10}$-catéchine-ASTM .....123
**Figure 4.79** : Photographies MEB-mode SE et BSE, sur faciès de corrosion « ferrihydrite », **a.** non traité, **b** et **c.** traité 5 jours dans $HC_{10}$ **d** et **e.** traité 5 jours dans $NaC_{10}$, **f** et **g.** traité 5 jours dans catéchine.....126
**Figure 4.80** : Mesure de potentiel de corrosion en fonction du temps à court et long terme pris dans l'eau ASTM à pH 8, par un faciès de corrosion « ferrihydrite » traité.....127
**Figure 4.81** : Diagrammes d'impédance obtenus sur un faciès de corrosion « ferrihydrite » **a.** non traité, traité 5 jours dans différentes solutions inhibitrices, **b.** $HC_{10}$, **c.** $NaC_{10}$, **d.** catéchine, **e.** mixte $NaC_{10}$-catéchine, en immersion dans l'eau ASTM à pH 8: (**A**) représentation Nyquist, (**B**) représentation Bode .....129
**Figure 4.82** : Photographies MEB-mode SE et BSE, sur le faciès de corrosion « maghémite-magnétite », **a.** non traité, **b** et **c.** traité 5 jours dans $HC_{10}$ **d** et **e.** traité 5 jours dans $NaC_{10}$, **f** et **g.** traité 5 jours dans la catéchine .....132
**Figure 4.83** : Mesure de potentiel de corrosion en fonction du temps à court (50 heures) et long terme (480 heures) pris dans l'eau ASTM à pH 8, par un faciès de corrosion « maghémite-magnétite » traité.....133
**Figure 4.84** : Diagrammes d'impédance obtenus sur un faciès de corrosion « maghémite-magnétite » **a.** non traité, traité 5 jours dans différentes solutions inhibitrices, **b.** $HC_{10}$, **c.** $NaC_{10}$, **d.** catéchine, **e.** mixte $NaC_{10}$-catéchine, en immersion dans l'eau ASTM à pH 8: (**A**) représentation Nyquist, (**B**) représentation Bode .....135
**Figure 85** : Diffractogramme RX sur poudre de la ferrihydrite 2 raies.....143
**Figure 86** : Spectre Raman du ferrihydrite 2 raies .....144
**Figure 87** : Analyse thermogravimétrique (ATG) de ferrihydrite deux raies réalisée de 20°C à 1000°C avec 1°C/min .....145
**Figure 88** : Diffractogramme RX sur poudre de la ferrihydrite 6 raies.....146

**Figure 89** : Spectre Raman du ferrihydrite 6 raies .....146
**Figure 90 :** Analyse thermogravimétrique (ATG) de ferrihydrite six raies réalisée de 20°C à 1000°C avec 1°C/min .....147
**Figure 91** : Diffractogramme RX sur poudre de la feroxyhyte .....148
**Figure 92 :** Spectre Raman du feroxyhyte .....148
**Figure 93** : Analyse thermogravimétrique (ATG) de feroxyhyte réalisée de 20°C à 1000°C avec 1°C/min .....149
**Figure 94** : Analyse thermogravimétrique (ATG) des oxy-hydroxydes de fer, goethite $G_3$, goethite $G_{12}$, goethite $G_c$ et lépidocrocite réalisée de 20°C à 1000°C avec 1°C/min.....150
**Figure 95 :** Voltampérogrammes (1$^{er}$ cycle) obtenus avec une électrode à pâte de carbone de : **a**. ferrihydrite deux raies, **b**. blanc, dans une solution de $Na_2CO_3$ 0,04 M à pH=11 .....152
**Figure 96 :** Voltampérogrammes (1$^{er}$ cycle) obtenus avec une électrode à pâte de carbone dans : **a**. $Na_2SO_4$ $10^{-1}$M pH=7, **b**. $NH_4Cl$ $10^{-1}$M à pH= 3-4, **c**. NaCl $10^{-1}$M (solution tampon par PIPES $10^{-1}$M) à pH=7,5-8.....153
**Figure 97 :** Voltampérogrammes (1$^{er}$ cycle) obtenus avec une électrode à pâte de carbone de ferrihydrite deux raies dans $Na_2SO_4$ $10^{-1}$M pH 7, à différentes vitesses de balayage 1, 3,10 mV.s$^{-1}$ .....154

# Table des tableaux

**Tableau 1.1** : Les principaux oxy-hydroxydes et oxydes de fer .....10
**Tableau 1.2** : Structure des oxyhydroxydes de fer (Schwertmann et Cornell, 2000) .....10
**Tableau 1.3**: Structure des composés oxydes et oxyhydroxydes de fer (Schwertmann et Cornell) .....12
**Tableau 1.4** : Valeurs des produits de solubilité des oxydes et oxyhydroxydes de fer.....14
**Tableau 1.5** : Valeurs des potentiels de Nernst du couple Fe(III)/Fe(II).....19
**Tableau 2.6**: Corpus des échantillons analysés au cours de ce travail .....48
**Tableau 2.7** : Paramètres du montage de micro-DRX.....51
**Tableau 2.8 :** Poudres de référence des composés de fer, synthétisés ou commerciales .....52
**Tableau 3.9** : Valeurs d'intensités de réduction pour chaque composé étudié par la voltampérométrie cyclique.....82
**Tableau 4.10** : Valeurs des distances interréticulaires des raies (00λ), anticathode Mo .....106
**Tableau 4.11** : Différents pics caractéristiques de carboxylate de fer, ν=élongation, δ=déformation dans le plan, π= déformation hors-plan, s= symétrique, .....107
**Tableau 4.12** : Données extraites du diagramme de module d'impédance à différents domaines de fréquence sur le faciès de corrosion « ferrihydrite ».....121
**Tableau 4.13** : Données extraites à partir des diagrammes module d'impédance à différentes domaines de fréquence sur le faciès « maghémite-magnétite ».....124
**Tableau 4.14** : Données extraites à partir des diagrammes module d'impédance à différentes domaines de fréquence sur le faciès « ferrihydrite » traité dans différents inhibiteurs.....130
**Tableau 4.15** : Données extraites à partir de diagramme module d'impédance à différentes domaines de fréquence sur le faciès « maghémite-magnétite » traité dans différents inhibiteurs .....136
**Tableau 16** : Valeurs de taux d'hydratations des oxy-hydroxydes de fer, d'après ATG .....151

# Introduction

Le fer est l'élément le plus abondant sur terre (34,6% en fraction massique), représentant de l'ordre de 5% de la croûte terrestre externe. La couleur du sol témoigne souvent de sa présence sous différentes formes, rouge pour l'oxyde ferrique de l'hématite $\alpha$-$Fe_2O_3$ ou brun jaune pour l'oxyhydroxyde de fer type goéthite $\alpha$-FeOOH et d'autres composés solides du fer tel que la magnétite….Aussi, il est le métal le plus fréquemment utilisé dans la société essentiellement comme constituant majeur des aciers. Les métaux, notamment le fer et l'acier, ont été massivement employés que ce soit dans la construction, dans le domaine du patrimoine, que ce soit mobilier (objets) ou immobilier (bâtiment patrimoine). Ces matériaux possèdent aussi des nombreuse applications dans des secteurs industriels (automobile, bâtiment…).

Cette omniprésence du fer dans l'environnement et son utilisation massive dans différents domaines font que les métaux à base de fer souffrent d'un mal implacable : la corrosion. Celle-ci a souvent modifié spectaculairement leurs aspects au cours de leurs séjours en contact avec l'environnement.

En général, la corrosion est un problème majeur en raison de son caractère dérobé et insidieux. Dans les pays industrialisés, les coûts de la corrosion représentent trois à quatre pour-cent du produit national brut [1]. Ces chiffres prennent en compte:
-les pertes directes : remplacements des matériaux corrodés et des équipements dégradés par la corrosion,
-les pertes indirectes : réparations, pertes de production,
-les mesures de protection : utilisation de matériaux plus chers résistant à la corrosion, de revêtements et de protection cathodique,
-les mesures de prévention : surdimensionnement des structures porteuses, inspections, entretiens.

La corrosion n'est pas seulement une source de gaspillage de matières premières et d'énergie, elle peut en plus provoquer des accidents graves et, dans certains cas, contribuer à la pollution de l'environnement naturel. On estime que la corrosion détruit un quart de la production annuelle mondiale d'acier, ce qui représente environ 150 millions de tonnes par an ou encore 5 tonnes par secondes. Or, la corrosion ne se limite pas à l'acier, mais affecte tous les métaux ainsi que les polymères et céramiques.

La corrosion touche d'autres domaines : aérospatial, l'industrie électronique, chimique, et le domaine du bâtiment. Elle devient un problème déterminant dans le

domaine nucléaire, compte tenu du besoin d'isoler les déchets nucléaires pendant des durées pluriséculaires, les recherches en France ainsi que dans les autres pays concernés ont été rapidement orientées vers l'entreposage en surface de ces déchets pendant des centaines d'années. Ce choix a été appuyé par différentes raisons : (i) protéger ces déchets des "accidents" susceptibles de se produire en surface, (ii) garantir un environnement stable et favorable à son intégrité et (iii) assurer une barrière naturelle capable de ralentir ou d'arrêter la migration des radioéléments. Le confinement des déchets nucléaires en surface repose sur un concept « multi-barrière ». Dans ce concept, le colis contenant les déchets sous forme vitrifiée est disposé à l'intérieur d'un conteneur en acier inoxydable, lui-même placé dans un sur-conteneur en acier non allié, puis dans l'atmosphère sous abri. Pour cela, il est nécessaire de connaître et de prévoir les évolutions physiques et chimiques dans le temps du matériau du sur-conteneur (acier non allié) afin de prévenir tout risque délétère lié à la dégradation de ces ouvrages pendant toute la durée pluriséculaire.

Par ailleurs, dans le domaine du patrimoine, la corrosion a conduit peu à peu à la dégradation irrémédiable des objets, dans le cas extrême à la disparation de ce qui constituait l'ancienne surface d'un objet corrodé, appelée aussi surface originelle ou surface archéologique. En effet, celle-ci est une source importante d'informations sur la forme originelle de l'objet, sa fonction et son utilisation avant abandon, autant de données indispensables pour, notamment, orienter les choix de restauration. Aussi, la corrosion joue donc un rôle central en matière de conservation et de restauration mais elle revêt des formes variées suivant la nature de milieu environnemental, du matériau et de la couche dite de corrosion (composée des produits de corrosion antérieurs). Leur conservation est cruciale afin de permettre les visites au public en toute sécurité.

Dans ce contexte, il apparaît nécessaire de comprendre les mécanismes de corrosion à long terme du fer et des aciers en condition atmosphérique d'une part afin de pouvoir prévoir la durée de vie de sur-conteneurs, et d'autre part, de proposer des méthodes pour protéger les objets de patrimoine contre le corrosion atmosphérique.
Cette étude s'inscrit dans le cadre général de la compréhension des mécanismes de corrosion atmosphérique à long terme des alliages ferreux. Les applications sont doubles : d'une part, l'entreposage multi-barrières des déchets nucléaires en surface pendant plusieurs centaines d'années, et d'autre part, la préservation et la conservation des objets du patrimoine.

L'objectif du travail de thèse s'articule autour de deux axes de recherche :
L'étude de comportement électrochimique des phases des oxydes et d'oxy-hydroxydes de fer susceptibles de se former dans les produits de corrosion permettra de déterminer

les phases responsables des sites cathodiques et l'importance du transfert des électrons ou d'ions; cet axe concerne à la fois les domaines nucléaire et patrimoine.
Ensuite, l'indentification de ces processus moteur devrait permettre de proposer de nouvelles méthodes d'inhibition de la corrosion à long terme basé sur le principe de la conversion chimique. Cet axe concerne seulement le patrimoine.

Ce mémoire s'articulera autour de quatre chapitres. Dans le premier, nous présenterons une étude bibliographique relative au mécanisme de corrosion atmosphérique du fer. Dans un premier temps, une présentation générale, non exhaustive, des multiples produits de corrosion du fer et leur caractérisation sur le long terme sera suivie d'une synthèse sur la technique des électrodes à pâte de carbone, qui va nous servir à comprendre les réactivités de quelques produits de corrosion. Enfin, l'état actuel des moyens de protection utilisés contre ce type de corrosion dans le cadre de la conservation-restauration du patrimoine et spécialement l'utilisation des dérivés d'acide carboxylique sera démontré.

Dans le deuxième chapitre, seront exposés la démarche expérimentale mise en place pour répondre à ces questions, le corpus d'échantillons analysé, ainsi que les techniques analytiques employées. L'accent sera mis sur l'ensemble des techniques de caractérisation permettant une caractérisation fine de système de corrosion complexe, et des expérimentations de remise en corrosion pour étudier les sites de précipitation de l'oxygène dans la couche de produits de corrosion, mais également sur les moyens spécifiques mis en place pour l'étude de la réactivité du système de corrosion.

Les deux chapitres suivants seront dédiés à la présentation des résultats. Le chapitre trois s'attachera plus particulièrement à la caractérisation fine du système de corrosion développé sur les différents échantillons étudiés, et à l'étude de la réactivité sur poudres de synthèse employées comme modèles simplifiés des produits de corrosion, mais également à l'étude des propriétés du système de corrosion. Ce chapitre sera conclu par une discussion pour rendre compte des processus moteurs qui peuvent intervenir dans la corrosion atmosphérique.

Dans le quatrième chapitre seront présentées les données concernant l'étude des traitements inhibiteurs développés sur poudres de synthèse, d'un point de vue morphologique, structurale et leur comportement électrochimique, ainsi que sur des produits grattés du système de corrosion déjà étudiés. Le comportement électrochimique et morphologique de la couche du système de corrosion après traitement sera étudié. À la fin de ce chapitre, les résultats de ces expériences seront

discutés pour rendre compte de l'efficacité de ces nouveaux inhibiteurs de corrosion dans le cadre de la protection des objets du patrimoine.

[1] R.M. Latanision, Materials Performance, 26, 9 (1987).

# Chapitre 1 : Synthèse bibliographique

1 INTRODUCTION .....6
2 CORROSION DU FER .....6
2.1 Corrosion du fer en milieu aqueux.....6
2.2 La corrosion du fer en milieu atmosphérique.....8
2.3 Généralité sur les oxydes et les oxy-hydroxydes de fer.....10
2.3.1 Présentation des structures.....10
2.3.2 Modes de synthèse et solubilité.....12
2.3.3 Réactivités électrochimiques.....14
2.3.3.1 Mesure de l'aptitude à la réduction.....14
2.3.4 Comportement des phases en «pâte de carbone ».....15
2.3.4.1 Principe de l'électrode à pâte de carbone.....15
2.3.4.2 Comportement électrochimique d'oxydes à base du fer.....18
2.4 Caractérisation des couches de produits de corrosion atmosphérique.....20
2.4.1 Nature des phases.....20
2.4.2 Localisation des phases.....21
2.4.3 Mécanismes de corrosion atmosphérique de fer à long terme.....21
2.4.3.1 Cycles humidification-séchage.....21
2.4.3.2 Conclusion.....23
2.5 Bilan.....23
3 MOYENS DE PROTECTION CONTRE LA CORROSION.....24
3.1 Généralités.....24
3.2 Applications de revêtements épais.....24
3.3 Protection par inhibition.....25
3.4 Applications des formulations d'inhibiteurs.....27
3.5 L'inhibition des métaux par les dérivés des acides carboxyliques.....29
3.5.1 Cas de l'inhibition de fer par les dérivés des acides carboxyliques.....29
3.5.1.1 Structures des couches protectrices : les carboxylate de fer.....30
3.5.1.2 Traitements à base de carboxylates.....31
3.6 Bilan.....32

# 1 Introduction

Depuis quelques années, la corrosion des alliages ferreux est associée à de nouveaux enjeux dans le cadre de l'entreposage et du stockage des déchets radioactifs. Ces nouvelles thématiques impliquent désormais de prendre en considération leur dégradation sur des durées de plusieurs centaines d'années pour l'entreposage (corrosion à l'air, dite atmosphérique) et de plusieurs milliers d'années pour le stockage profond (corrosion en milieu désaéré).

Dans ce contexte, il n'est plus possible de se contenter d'une approche empirique pour prévoir la corrosion, et les développements actuels essayent de s'appuyer sur des outils de prévision de l'altération issus de considérations mécanistiques des processus de corrosion. La caractéristique essentielle des systèmes « métal/couche de produits de corrosion (CPC) vieillis sur de longues périodes est la formation de couches épaisses de composition variée, de l'ordre de la centaine de micromètres. La compréhension du rôle de cette couche dans les mécanismes de corrosion est alors indispensable à toute étude concernant la prévision de l'altération. Dans ce domaine, les systèmes vieillis dans des conditions réelles ne peuvent pas être simulé par des synthèses expérimentales en laboratoire, et les modélisateurs ont besoin de données physico-chimiques pour faire fonctionner les outils de prédiction. C'est ainsi que, pour l'étude de phénomènes sur plusieurs centaines d'années, les objets archéologiques s'avèrent être les seuls systèmes qui peuvent fournir des couches de produits de corrosion « anciens » avec leurs caractéristiques particulières (morphologie, composition, structure).

# 2 Corrosion du fer

## 2.1 Corrosion du fer en milieu aqueux

La corrosion est le phénomène de dégradation des métaux et alliages vers l'état d'ion métallique, état qu'ils avaient sous leur forme originelle dans les minerais. Elle résulte de courants locaux dus à l'existence de piles locales entre la zone cathodique où se déroule la réduction, et la zone anodique où se déroule l'oxydation :

**Équation 1.1 :** $\mathbf{M \rightarrow M^{n+} + n\,e^-}$

**Équation 1.2 :** $\mathbf{Ox + ne^- \rightarrow R}$

La réaction électrochimique globale s'écrit ainsi

**Équation 1.3 :** $\mathbf{M + Ox \rightarrow M^{n+} + R}$

Où M est le métal, Ox l'oxydant, $M^{n+}$ un ion métallique et R le réducteur.

Différentes étapes peuvent intervenir au cours d'une réaction électrochimique, rassemblées sur le schéma de la Figure 1.1.
Les processus d'une réaction d'oxydoréduction sont :
- le transfert de masse ou transport de matière entre la solution et la surface de l'électrode (la migration, la diffusion et la convection),
- le transfert de charge, qui se déroule à la surface du métal dans la double couche électrique;
- des réactions chimiques, pouvant intervenir avant ou après le transfert des électrons : (des déshydratations, des complexations ou des échanges de protons),
- des réactions de surface telles que l'adsorption et la désorption.

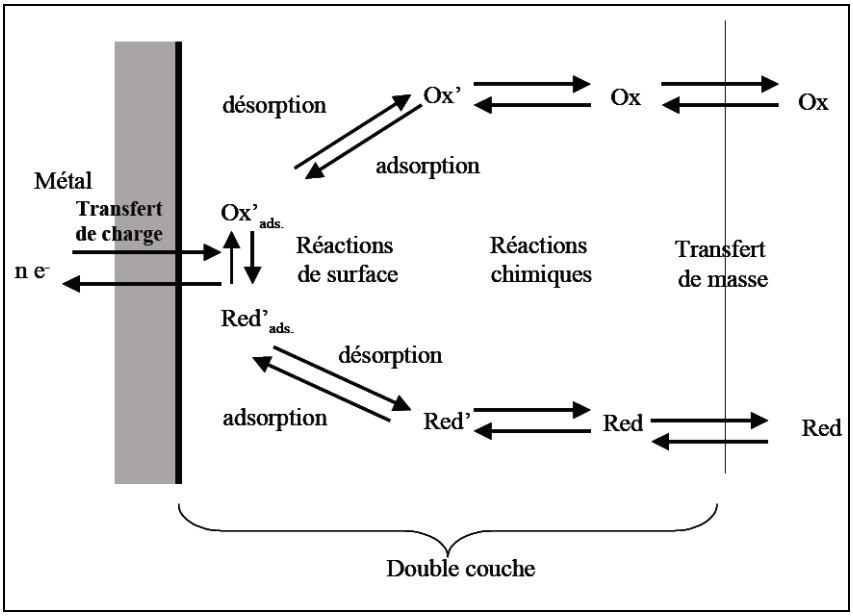



**Figure 1.1**: Les étapes réactionnelles d'une réaction électrochimique

En solution aqueuse, le potentiel électrochimique du métal dépend souvent de la concentration en $H^+$, c'est à dire du pH. On représente cette dépendance à travers des diagrammes potentiel-pH ou diagrammes de Pourbaix. Ces diagrammes permettent de prévoir des informations relatives à la stabilité des espèces chimiques et aux équilibres thermodynamiques qui peuvent se manifester entre elles. La Figure 1.2 présente le diagramme potentiel-pH du fer.
Le diagramme de Pourbaix simplifié du fer dans l'eau, permet de prévoir la formation des composés solide en milieu neutre et basique ($Fe(OH)_2$ ou $Fe(OH)_3$) pouvant mener à la passivation du métal, et la dissolution du métal en ions ($Fe^{2+}$ et $Fe^{3+}$) en milieu acide et ($HFeO^{2-}$) en milieu très basique à la dissolution de fer.

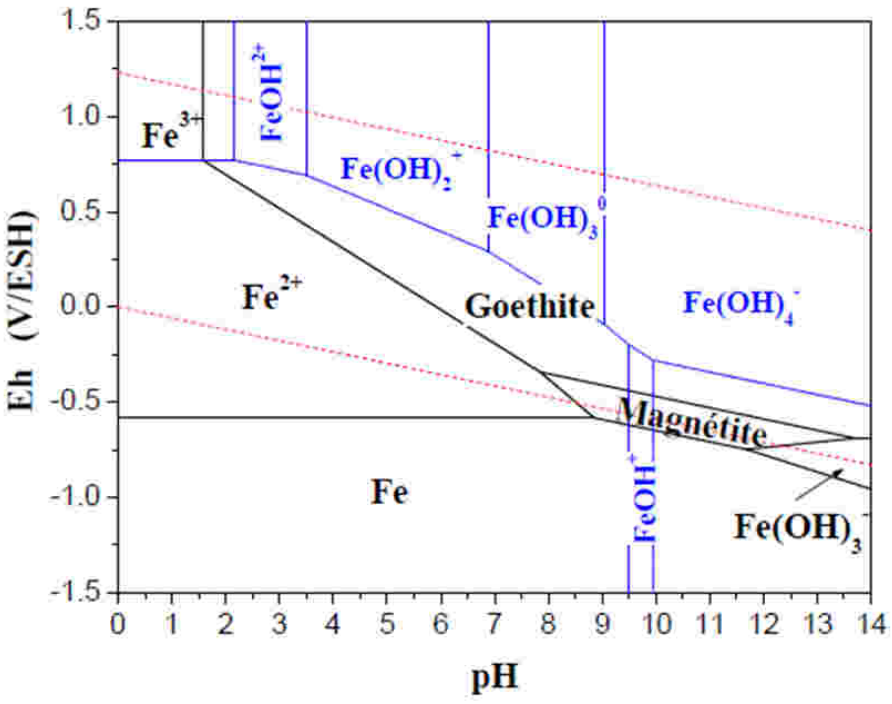



**Figure 1.2** : Diagramme (E, pH) simplifié du fer

Ces diagrammes n'apportent aucune information sur la vitesse de corrosion, il est indispensable d'associer à l'approche thermodynamique une approche cinétique, par l'intermédiaire des mesures électrochimiques, afin de déterminer la vitesse à laquelle le substrat se dégrade.

D'une manière plus claire, la vitesse de la réaction de corrosion dépend à la fois de la vitesse de transfert de charge et celle du transport de matière. Toutefois, elle est contrôlée par l'étape la plus lente.

## 2.2 La corrosion du fer en milieu atmosphérique

Lorsque le fer est exposé à l'air humide, l'oxygène de l'air est le principal oxydant à l'origine de l'oxydation du fer. Les deux demi équations électrochimiques mises en jeu sont :

**Équation 1.4 :** $2Fe \rightarrow 2Fe^{2+} + 4e^-$

**Équation 1.5 :** $O_2 + 4e^- + 2H_2O \rightarrow 4HO^-$

L'équation bilan est :

**Équation 1.6 :** $2Fe + O_2 + 2H_2O \rightarrow 2Fe^{2+} + 4HO^-$

Soit $2Fe + O_2 + 2H_2O \rightarrow 2Fe(OH)_2$

La Figure 1.3 représente le processus de corrosion atmosphérique à la surface du fer.

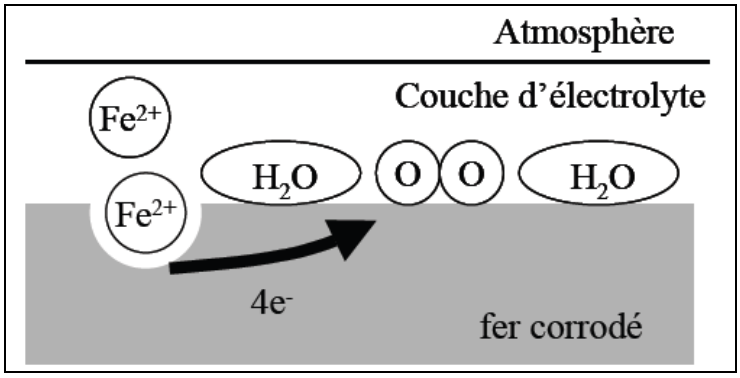



**Figure 1.3** : Schéma du processus de corrosion atmosphérique à la surface

L'hydroxyde formé $Fe(OH)_2$ n'est pas stable et s'oxyde rapidement en FeOOH. La corrosion atmosphérique peut alors se résumer par l'équation à l'équilibre :

**Équation 1.7 :** $4\ Fe + 3O_2 + 2\ H_2O \rightarrow 4\ FeOOH$

La corrosion atmosphérique est un processus électrochimique qui nécessite la présence à la fois d'oxygène et d'eau (électrolyte), et dépend du film mince d'électrolyte, qui se forme sur les surfaces métalliques sous certaines conditions d'humidité. L'humidité dans l'air sera exprimée par la suite en humidité relative notée HR (L'humidité relative est le rapport entre la pression d'eau à une certaine température et la pression de vapeur saturante à cette même température). En général, la corrosion atmosphérique du fer commence lorsque le taux d'humidité relative est supérieur à 60%, et atteint son maximum pour un HR compris entre 80 et 100%. A 100% d'humidité relative, une couche de 100 µm d'épaisseur peut être observée à la surface du fer.

Il a été montré que l'alternance de périodes humides et sèches, due à des variations de HR et température, change complètement les mécanismes de corrosion atmosphériques par rapport aux mécanismes de corrosion en milieu aqueux. Notamment, durant ces cycles d'humidité-séchage, la corrosion atmosphérique peut être divisée en trois étapes (voir détails en paragraphe II) :

-étape de mouillage ;
-humide ;
-étape de Séchage.

Il s'avère que les produits de l'Équation 1.7 simplifiés par FeOOH, sont, en réalité, un mélange complexe d'oxydes et oxyhydroxydes de fer, obtenus au cours des cycles humidification-séchage. Il est donc nécessaire, d'une part, de procéder à une description fine de structure des divers oxydes et des oxyhydroxydes de fer susceptible de se former, et d'autre part, de prendre en compte leurs propriétés physico-chimiques, avant d'aborder l'état actuel des connaissance des mécanismes de corrosion atmosphérique.

## 2.3 Généralité sur les oxydes et les oxyhydroxydes de fer

### 2.3.1 Présentation des structures

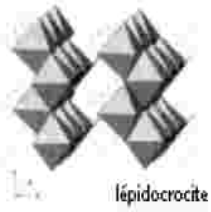
Treize composés de type oxydes, hydroxydes et oxyhydroxydes de fer sont connus à ce jour. Dans le cas des oxyhydroxydes de fer, il existe quatre polymorphes ; la goethite α-FeOOH, l'akaganéite β-FeOOH, la lépidocrocite γ-FeOOH, la feroxyhyte δ-FeOOH, et la ferrihydrite $Fe_2O_3$,$nH_2O$, classée également parmi les oxyhydroxydes de fer hydratés. En fonction du mode de synthèse, les diffractogrammes de la ferrihydrite présentent deux ou six bandes larges de diffraction, ce qui explique leur dénomination ferrihydrite 2 raies ou 6 raies respectivement.
Les principaux oxydes et oxyhydroxydes connus à ce jour sont répertoriés dans le Tableau 1.1.

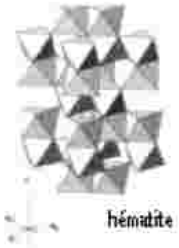
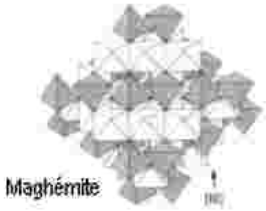
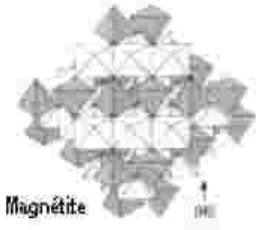
**Tableau 1.1** : Les principaux oxy-hydroxydes et oxydes de fer

| Oxyhydroxydes | Oxydes |
|---|---|
| Goethite α FeOOH | Hématite α-$Fe_2O_3$ |
| Akaganéite β-FeOOH | Maghémite γ-$Fe_2O_3$ |
| Lépidocrocite γ-FeOOH | Magnétite $Fe_3O_4$ |
| Feroxyhyte δ-FeOOH | |
| Ferrihydrite $Fe_2O_3$, $nH_2O$ | |

La structure cristalline de ces composés du fer et d'oxygène diffère essentiellement par l'arrangement des octaèdres de type $FeO_6$ qui compose l'ossature du réseau.

**Tableau 1.2** : Structure des oxyhydroxydes de fer (Schwertmann et Cornell, 2000)

| Goethite α -FeOOH | Akaganéite β-FeOOH | Lépidocrocite γ-FeOOH | Ferrihydrite δ-FeOOH |
|---|---|---|---|
| | |   | |

| **Hématite** $\alpha$-$Fe_2O_3$ | **Maghémite** $\gamma$-$Fe_3O_4$ | **Magnétite** $Fe_3O_4$ |
|---|---|---|
|   |   |   |

Ces structures, représentées dans le Tableau 1.2, ci-dessus, peuvent être brièvement décrites de la façon suivante (d'après Schwertmann- 1991[2]).

- Pour la **goethite**, deux doubles bandes sont reliées par les sommets de manière à former un tunnel d'octaèdres traversés par les ponts « hydrogène ». On note que les tunnels dans la goethite sont juste assez larges pour laisser passer des protons.
- L**'akaganéite** contient des canaux liés par des doublets octaèdres, résultant de réarrangement. Ces canaux sont stabilisés par une contribution variable d'eau et d'ions chlorures.
- La **lépidocrocite** est formée de doubles bandes d'octaèdres qui partagent leurs arêtes en formant des couches en zigzag, reliées entre elles par des liaisons hydrogènes.
- La **feroxyhyte** a une structure découlant de l'hématite (hexagonal compact) consistant en des plans d'oxygène. Les ions $Fe^{3+}$ sont situés dans les interstices octaédriques de périodicité selon l'axe z = 2 (c= 0,46nm).
- L**'hématite** est constituée de couches d'octaèdres $FeO_6$ liées par des faces et des arêtes comme $\alpha$-$Al_2O_3$. Deux tiers d'octaèdres contiennent un atome de fer (III). La mise en commun des électrons est faite grâce à une petite distorsion des octaèdres, causée par le déplacement régulier des ions fer. La distorsion et l'absence de liaisons hydrogène conduisent à une structure compacte, ce qui induit une densité élevée pour ce composé.
- La **magnétite** a une structure cubique (spinelle inverse), dans laquelle les positions tétraédriques sont occupées par des atomes de fer (III) et les positions octaédriques sont partagées par des atomes de fer(II) et (III). Pour la maghémite, seulement 5/6 du total des positions sont occupées par des atomes de fer (III) ; toutes les positions tétraédriques et 2/3 des positions octaédriques, les positions restantes sont vides soit : $Fe^{III}_{tétra}[Fe^{III}_{5/3\ \ 1/3}]_{octa}O_4$, la maghémite peut avoir deux symétries différentes suivant la position de ces lacunes : elle est soit quadratique, soit cubique.

Pour les oxydes et oxyhydroxydes, quelques données cristallographiques sont résumées dans le Tableau 1.3 .

**Tableau 1.3**: Structure des composés oxydes et oxyhydroxydes de fer (Schwertmann et Cornell [3]) [4]

| | Formule | Groupe d'espace | Paramètres (a,b,c en Å) |
|---|---|---|---|
| **Goethite** | α-FeOOH | $P_{bnm}$ | a = 4,6 / b = 9,96 / c = 3,02 |
| **Lépidocrocite** | γ-FeOOH | $A_{mam}$ | a = 3,86 / b = 12,5 / c = 3,06 |
| **Akaganéite** | β-FeOOH | $C_{2/m}$ | a = 10,587/ b = 3,031 / c = 10,515 / β = 90,03° |
| **Feroxyhyte** | δ-FeOOH | Hexagonal | a = b = 2,93 / c = 4,49 |
| **Ferrihydrite** | $Fe_2O_3$, $nH_2O$ | $P_{-31c}$ | a = 2,96 / c = 9,4 |
| **Hématite** | α-$Fe_2O_3$ | $R_{-3c}$ | a = b = 5,034 / c = 13,752 |
| **Magnétite** | $Fe_3O_4$ | Structure spinelle $F_{d3m}$ | a = 8,396 |
| **Maghémite** | γ-$Fe_2O_3$ | Structure spinelle dérivée $P_{213}$ | a = 8,347 |

### 2.3.2 Modes de synthèse et solubilité

De nombreux modes de synthèse sont répertoriés dans la littérature, nous nous limiterons ici à donner un schéma général de correspondance (Figure 1.4) entre ces différentes phases.

Toutefois, il faut noter que le vieillissement de l'hydroxyde de fer, noté $Fe(OH)_x^{3-x}$, souvent mal cristallisé ou sous forme de gel, conduit dans un premier temps à la formation d'une des phases de type oxyhydroxyde FeOOH, puis à des oxydes « secs » de type $Fe_2O_3$ ou $Fe_3O_4$.

Conformément au diagramme de Pourbaix, la formation directe de magnétite à partir d'hydroxyde est réalisable principalement en milieu basique (pH>8).

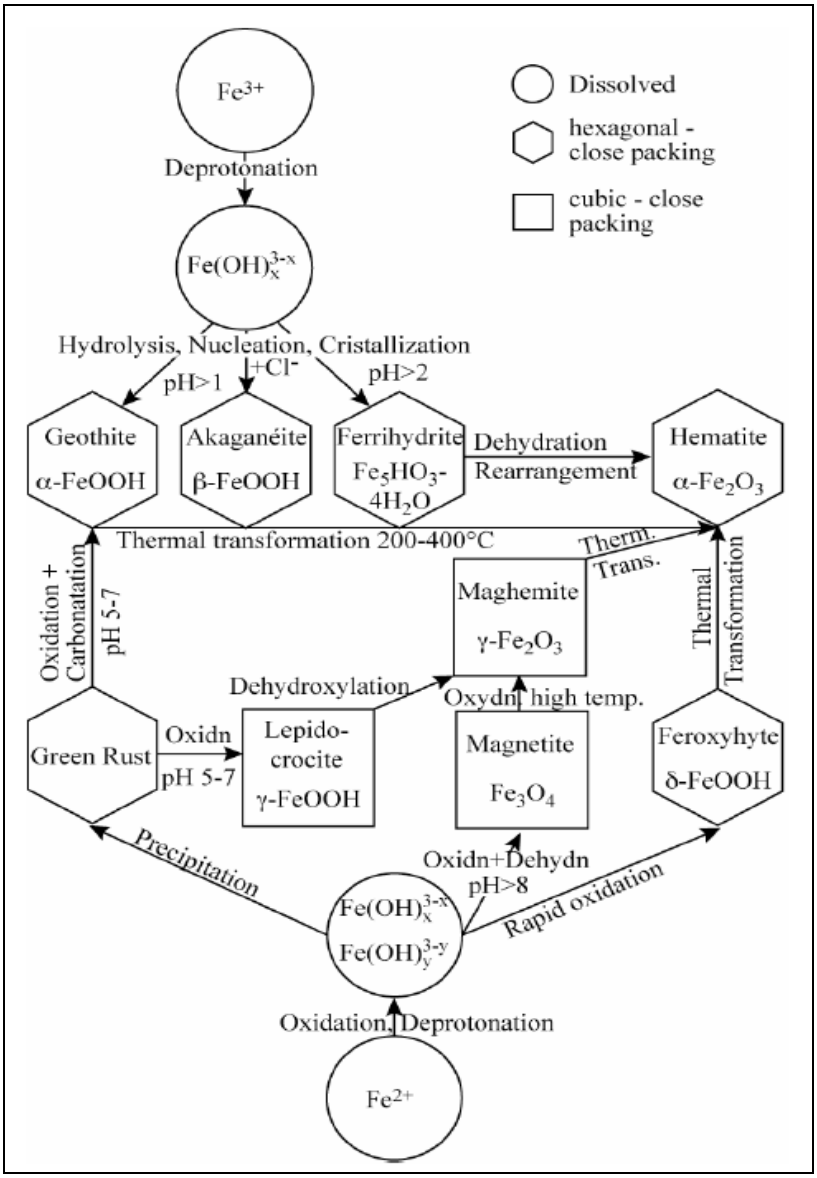



**Figure 1.4** : Représentation schématique des formations et des transformations des oxydes et d'oxyhydroxydes de fer communs d'après Cornel et Schwertmann 2003 (page 313)

Selon les conditions naturelles, le vieillissement des produits de corrosion formés peut favoriser la prédominance de certains composés et limiter la formation d'autres.
Les solubilités disponibles dans la littérature (Tableau 1.4) permettent d'expliquer la stabilité des produits formés en solution aqueuse.

**Tableau 1.4** : Valeurs des produits de solubilité des oxydes et oxyhydroxydes de fer

| | Formule | Produit de solubilité ks | Références |
|---|---|---|---|
| **goethite** | α-FeOOH | $10^{-42,3}$ | [5] |
| **Lépidocrocite** | γ-FeOOH | $10^{-41,3}$ | |
| **Maghémite** | γ-$Fe_2O_3$ | $10^{-42,2}$ | |
| **Hématite** | α-$Fe_2O_3$ | $10^{-42,0}$ | |
| **Ferrihydrite 2 raies** | $Fe_2O_3$, $nH_2O$ | $2,5.10^3$ | [4] |
| **Ferrihydrite 6 raies** | $Fe_2O_3$, $nH_2O$ | $10^3$ | |
| **Feroxyhyte** | δ-FeOOH | inconnu | - |
| **Akaganéite** | β-FeOOH | inconnu | |

Les valeurs de produits de solubilité fournies par différents auteurs restent variables, ceci serait éventuellement en raison de leurs modes de calcul qui tiennent ou pas en compte l'hydratation des oxydes. En plus, certaines de ces valeurs sont issues des valeurs théoriques calculées à partir des données thermodynamiques.
Cependant, les solubilités de la goethite et de la magnétite en solution aqueuse sont fortement dépendantes du pH et du potentiel. La magnétite, et surtout la goethite sont des phases peu solubles, pour une gamme de pH comprise entre 6 et 8 et pour des potentiels oxydants. En revanche, en conditions très réductrices, ces deux phases voient leur solubilité augmenter [6].

### 2.3.3 Réactivités électrochimiques

#### 2.3.3.1 Mesure de l'aptitude à la réduction

L'étude des échanges électroniques entre Fe(II) et Fe(III) des composés de type oxyde de fer, a fait l'objet de plusieurs travaux afin d'aboutir à une meilleure compréhension des processus impliqués dans la corrosion atmosphérique. En particulier, Antony et al [7], a étudié la réduction électrochimique des différentes espèces oxydées du fer. Une grande partie des résultats est présentée dans la Figure 1.5, montrant l'évolution du facteur de réactivité en réduction $\%Q_\tau$ en fonction du potentiel de demi-réaction $E_{\tau/2}$. Dans cette représentation, les phases possédant des valeurs élevées de $\%Q_\tau$ 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.

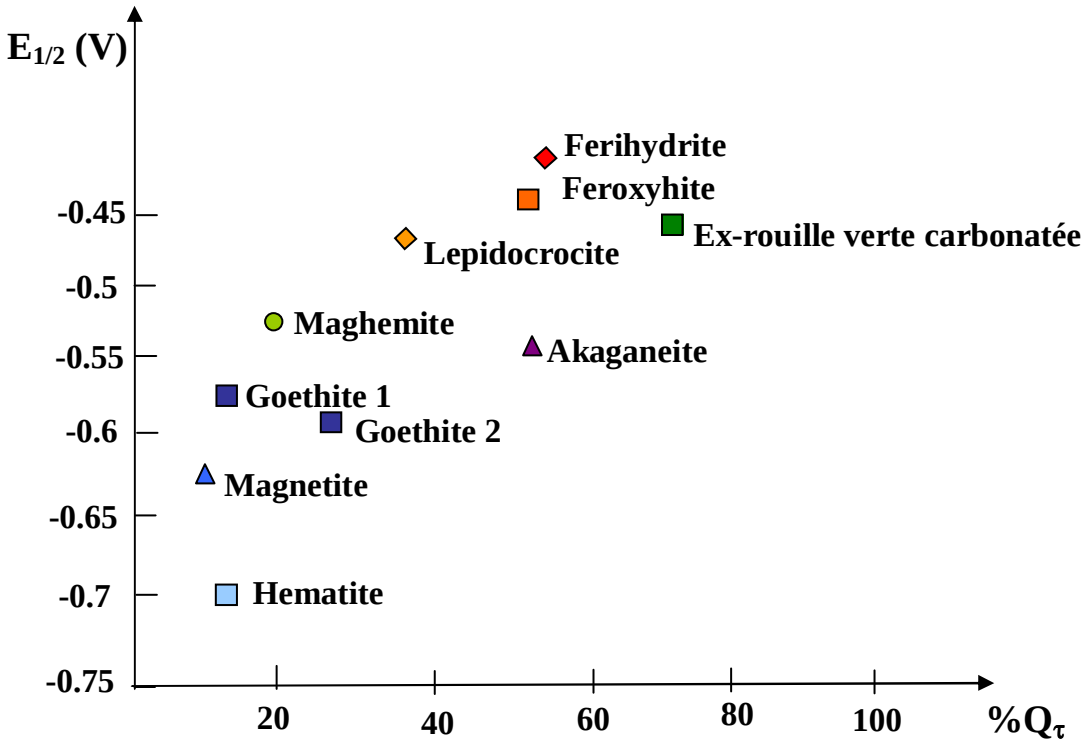



**Figure 1.5**:Evolution de $E_{\tau/2}$ en fonction de $\%Q_\tau$ au cours de la réduction électrochimique ($I_c$ = -25 µA.mg$^{-1}$) dans une solution NaCl 0,1 mol.L$^{-1}$ / PIPES 0,05 mol.L$^{-1}$ à pH = 7,6 et 25°C

A l'aide cette figure, un premier classement de l'aptitude à la réduction des différentes phases peut être réalisé :
**Ferrihydrite** > **feroxyhyte** > **lépidocrocite** > **maghémite** > **magnétite** > **hématite**.

On note que l'étude électrochimique en réduction de différentes phases de fer a été réalisée sur des échantillons en couche mince.

### 2.3.4 Comportement des phases en « pâte de carbone »

Une étude électrochimique plus complète des composés de type oxyde peut être réalisée avec une électrode dite à « pâte de carbone ». Nous détaillons dans le paragraphe suivant cette électrode, vu son intérêt dans le présent travail.

#### 2.3.4.1 Principe de l'électrode à pâte de carbone

En 1958, Adams [8] a décrit la première fois dans son rapport un nouveau type d'électrode nommée électrode à pâte de carbone, spécifique pour les études voltampérométriques de poudre conductrice ou non conductrice. La poudre à analyser est diluée dans un mélange à base de particules de carbone graphite et d'un liant

liquide ou solide non électroactif. Ces électrodes sont utilisées principalement en électroanalyse grâce à une large gamme de potentiels accessibles, un faible courant résiduel, un faible coût et une composition facilement modifiable.
Selon la nature du liant, deux types d'électrodes à pâte de carbone sont classiquement utilisées:

(i) une avec liant non conducteur (Figure 1.6.a), souvent un liquide ou solide organique non miscible à l'eau (Nujol, paraffine, bromonaphtalène, ou chloronaphtalène) permettant de rendre pâteux ou de solidifier le mélange [9],

(ii) une électrode à liant conducteur (Figure 1.6.b) ionique, souvent une solution aqueuse avec une force ionique suffisante [10].

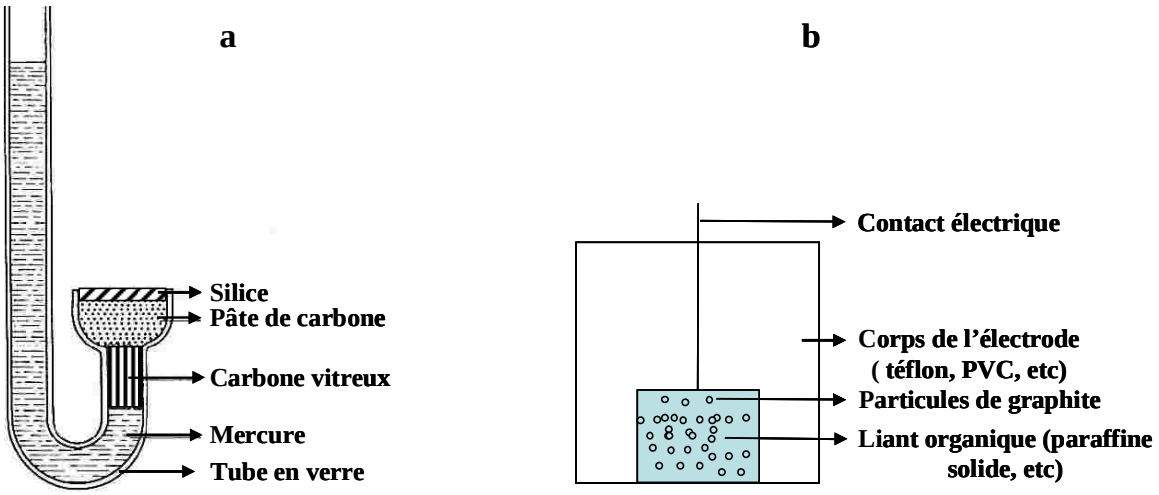



**Figure 1.6**: Electrode à pâte de carbone : **a.** avec liant conducteur, **b.** avec liant non conducteur

La solution du liant conducteur aqueux permet théoriquement d'atteindre la transformation totale de la poudre à analyser, mais est plus difficile à réaliser et pose des problèmes importants de reproductibilité en raison du risque de dispersion de la pâte dans l'eau.

Lorsque la masse du composé électroactif introduite dans l'électrode est suffisamment faible ou la vitesse de balayage est suffisamment lente, les courbes voltampérométriques sont semblables à celles obtenues dans le cas d'un composé soluble au moyen d'une électrode solide classique [11].

L'expression du courant en fonction du potentiel s'écrit alors :

**Équation 1.8:**

$$i = \frac{n^2F^2\upsilon m_0}{MRT} \frac{\exp\frac{nF}{RT}(E-E_0)}{\left[1+\exp\frac{nF}{RT}(E-E_0)\right]^2}$$

Avec i : intensité du courant d'oxydation ou de réduction exprimé en A,

n : nombre d'électrons échangés,
F : constante de Faraday, 96485 $C.mol^{-1}$,
$m_0$ : masse du composé exprimée en mg,
$\upsilon$ : vitesse de balayage exprimée en $V.s^{-1}$,
M : masse molaire du composé exprimée en $mol.g^{-1}$,
R : constante de gaz parfaits, 8,314 $J.mol^{-1}.K^{-1}$,
T : température absolue exprimée en K.

Par exemple, l'intensité du courant de pic est proportionnelle à $\upsilon$ et $m_0$ suivant la relation suivante :

**Équation 1.9 :**

$$\mathbf{i} = \frac{n^2 F^2 \upsilon m_0}{MRT}$$

Aux fortes valeurs de $m_0$ et de $\upsilon$, la relation précédente n'est plus valable, en raison de l'existence d'une chute ohmique non négligeable dans la pâte qui a pour effet de déformer les courbes voltampérométriques.

Lamarche [12], a permis de montrer que l'échange d'électron s'effectue entre l'électrode et la fraction dissoute du composé, si bien que l'ensemble des réactions se produisant à l'intérieur de l'électrode, est schématisée par la séquence suivante:

**Équation 1.10 :**

$$\mathbf{Fc_{solide} \leftrightarrow Fc_{dissous} \leftrightarrow Fc^{+} + e^{-}}$$

Cependant, la présence de l'espèce électroactive sous forme solide dans l'électrode, montre que le courant est sans doute limité par la vitesse de dissolution du composé. La totalité du solide disparu de l'électrode par la suite du déplacement de l'équilibre (équation 13) se traduit par une chute brutale du courant.
Lorsque la dissolution conduit à la formation d'ions susceptibles d'être complexé par le liant, les potentiels des pics anodiques et cathodiques obtenus par voltampérométrie dépendent de la nature du liant.

Entre 1970 et 1980, beaucoup de substances solides, tels que les oxydes [13-14] sulfures [15], les chalcogénures-type super-conducteurs [16-17], des substances organiques solides [18], ont été étudiées en utilisant cette électrode.
En nous limitant au cas des oxydes à base de fer, nous examinons les principaux résultats obtenus grâce à ces deux types d'électrodes à pâte de carbone.

#### 2.3.4.2 Comportement électrochimique d'oxydes à base du fer

Dans les années 70, Lecuire [13] a étudié les oxydes de fer en milieu aqueux à l'aide de deux types d'électrodes à pâte de carbone. Pour celle à liant non conducteur; les courbes voltampérométriques obtenus permettent de classer les oxydes de fer en deux groupes ; ceux qui présentent un ou deux pics de réduction ($Fe_{1-x}O$ et $Fe_3O_4$) et ceux qui présentent une vague de réduction ($\alpha$-$Fe_2O_3$ et $\gamma$-$Fe_2O_3$). Contrairement au cas d'une électrode à liant conducteur, les courbes voltampérométriques tracées fournissent uniquement des pics attribuables soit à des réductions soit à des oxydations se produisant à des potentiels bien déterminés et très reproductibles. A propos de la magnétite, Lecuire et ses collaborateurs [19] obtiennent une courbe voltampérométrique avec un pic de réduction se manifestant seulement au premier balayage situé à un potentiel plus négatif puis, deux pics l'un d'oxydation et l'autre de réduction se reproduisant pour des balayages successifs situent à des potentiels plus positifs. De la même manière, des phénomènes analogues ont été observés avec d'autres oxydes de fer tels que $Fe_{1-x}O$ et $\alpha$-$Fe_2O_3$. Il a été remarqué que les phénomènes électrochimiques observés dépendent très étroitement de la nature de la substance électroactive, de sa composition et de sa structure mais également de sa morphologie [20].

En 1983, Mouhanedss [21] a étudié le comportement électrochimique d'oxydes de fer, $\alpha$-$Fe_2O_3$, $Fe_3O_4$, $\gamma$-$Fe_2O_3$, et des solutions solides résultant de la substitution dans ces phases d'une partie du fer(II), par le chrome(III) fournissant des phénomènes cathodiques caractéristiques liés à la présence d'ions ferriques électroactif [ 22-23].
Il a été démontré que les pics de réduction se produisent pour des potentiels d'autant plus négatifs que la dimension des cristallites est plus grande [24].

L'hypothèse de la réduction directe du solide, bien qu'elle soit quelquefois évoquée, a donné lieu à un développement pour rendre en compte la dissolution électrochimique des oxydes de fer. Lecuire [19], Mouhandess [21-28], Bauer [25] et Laviron [27] réservent un tel modèle pour proposer un mécanisme de la transformation électrochimique de la substance introduite dans une électrode à pâte de carbone. Selon ces auteurs, le premier mécanisme correspond à la dissolution du solide (Équation 1.11), suivi d'un deuxième mécanisme correspond à la réduction des espèces dissoutes (Équation 1.12).

**Équation 1.11 :** $\textbf{Oxydes de fer} \leftrightarrows Fe^{3+}_{dissous}$

**Équation 1.12 :** $Fe^{3+}_{dissous} + e^- \leftrightarrows Fe^{2+}_{dissous}$

Dans le cas de l'électrodissolution de $\alpha$-$Fe_2O_3$ [26], les techniques de simulation chronoampérométrique sur une électrode de pâte de carbone ont prouvé que le modèle

théorique d'électrodissolution proposé par Laviron [27] est en bon accord avec les données expérimentales. Ces résultats ont été appliqués avec succès pour expliquer le comportement électrochimique des différents oxydes mixtes de fer divalent $Fe(II)M_2O_4$ tels que $CoFe_2O_4$ [28], $ZnFe_2O_4$ [29], $FeCr_2O_4$, $FeAl_2O_4$, $Fe_3O_4$ et $Fe(II)Ti(IV)O_3$ [30].
Les valeurs des potentiels de Nernst $E_N$ du couple Fe(III)/Fe(II) faisant intervenir des composés électroactifs $\alpha$-$Fe_2O_3$, $Fe_3O_4$, et ferrocène sont comparées dans le Tableau 1.5.

**Tableau 1.5** : Valeurs des potentiels de Nernst du couple Fe(III)/Fe(II)

| Composés électroactifs | Liants électrolytiques | $E_N$ Fe(III)/Fe(II) V / ECS | Références |
|---|---|---|---|
| $\alpha$-$Fe_2O_3$ | HCl 1M | ~ 0,44 | Mouhandess [21] |
| | $H_2SO_4$ 0,5M | ~ 0,46 | |
| | HCl 1M | ~ 0,42 | Encinas [32] |
| $Fe_3O_4$ | HCl 1M, NaCl 2M | ~ 0,47 | Lecuire [19] |
| | HCl 1M | | Sharara [30] |
| | HCl 5M | ~ 0,36 | Encinas [34] |
| $\alpha$-$Fe_2O_3$-$Fe_3O_4$ | HCl 1M | ~ 0,47 | Encinas [32] |
| Ferrocène | $H_2SO_4$ 1M | ~ 0,28 | Bauer [25] |

Par ailleurs, dans le cas des sulfures de cuivre, CuS et $Cu_2S$, Brage et ces collaborateurs, ont signalé que la réduction électrochimique dépend également fortement de la taille de grain et peut devenir très limitée quand la taille des grains augmente [31].

Récemment Encinas et ces collaborateurs [32], ont étudié le comportement électrochimique en milieu acide des espèces Fe(II) et Fe(III) à l'état solide, en effectuant plusieurs mélanges de $FeCl_2$, $4H_2O$ et/ou de $\alpha$-$Fe_2O_3$ et $Fe_3O_4$ pour former la pâte de carbone.
Le premier cycle d'oxydation-réduction montre clairement un pic large mal défini de réduction, et un seul pic symétrique d'oxydo-réduction correspondant à l'échange électronique $Fe^{3+}/Fe^{2+}$ d'ions en solution. Ensuite, les cycles suivants, ne révèlent plus que des phénomènes d'oxydo-réduction réversibles dans une zone de potentiel qui correspond au couple formé par les ions $Fe^{3+}$ et $Fe^{2+}$ en solution.

Espinosa et ces collaborateurs [33], ont publié une série d'articles qui élucide la nature des processus de transfert de charge et montre le rôle joué par le solide lorsque les électrodes à pâte de carbone sont utilisées avec un liant électrolytique. Encinas et ces

collaborateurs [34] ont également développé une méthode pour distinguer les processus électrochimiques en phase solide et liquide. Cependant, la méthode est basée sur la comparaison des voltampérométriques obtenues du solide et celles obtenues avec un liant contenant un extrait de solide dissous en même milieu d'étude.

Ces auteurs se basent sur la structure cristallographique des oxydes pour pouvoir expliqué leur comportement électrochimique. En effet, la structure de la magnétite cristallise dans un système cubique à face centré de type NaCl; les ions $Fe^{2+}$ occupent une position octaédrique, alors que les ions $Fe^{3+}$ occupent les deux positions : octaédrique et tétraédrique [35]. Ainsi, une des hypothèses pour expliquer les différents pics de réduction est la réduction en surface des grains des différents sites de $Fe^{3+}$ des oxydes en fonction de la conductivité de l'oxyde :

**Équation 1.13** $$\mathbf{Fe^{3+}_{octa\ solide} + e^- \leftrightarrows Fe^{2+}_{dissous}}$$

**Équation 1.14** $$\mathbf{Fe^{3+}_{tetra\ solide} + e^- \leftrightarrows Fe^{2+}_{dissous}}$$

Il ressort de tout ce qui précède, que la plupart des auteurs sont tous d'accord que la réduction des solides se produit généralement en deux étapes : la première étape est la dissolution chimique suivie d'une seconde étape correspondant à la réaction électrochimique du composé électroactif. Si le solide est suffisamment conducteur, la réduction peut se produire par un processus d'électrodissolution en surface des grains. Aucune de ces études précédentes ne supposent un processus de réduction à l'état solide des composés.

## 2.4 Caractérisation des couches de produits de corrosion atmosphérique

### 2.4.1 Nature des phases

Quelque soit le milieu atmosphérique, les produits de corrosion sont un mélange d'oxydes et d'oxyhydroxydes de fer. A très long terme (>50 ans), les couches des produits de corrosion observées ont des épaisseurs pouvant atteindre quelques centaines de µm. Ces couches de rouille sont ainsi constituées de magnétite ($Fe_3O_4$), maghémite ($\gamma$-$Fe_2O_3$), hématite ($\alpha$-$Fe_2O_3$), lépidocrocite ($\gamma$-FeOOH), goethite ($\alpha$-FeOOH), parfois akaganéite ($\beta$-FeOOH), et de la ferrihydrite (un oxyde hydraté mal cristallisé) (Cornell et Schertmann 2003[3], Chitty et ces collaborateurs [36] [37-38]). La nature de ces phases dépend de nombreux paramètres : le pH, la température et la présence ou non de polluant atmosphérique. Selon Yamashita et al [39], l'hydroxyde de fer (II) et (III) ont pu être identifiés par diffraction des rayons X. Ces hydroxydes sont instables en milieu aéré et se transforment en un intermédiaire réactionnel de type rouille verte [40-41] avant l'apparition de la lépidocrocite ou de magnétite, phase considérée assez stable en thermodynamique. Par l'usage de la microspectrométrie

Raman [42-43], la goethite, la lépidocrocite et la maghémite sont les phases majoritaires. Des phases peu cristallisées comme un hydroxyde fer(III) [42] ou une rouille verte [43] peuvent être également présentes.

### 2.4.2 Localisation des phases

La caractérisation des échantillons en acier doux [44] et patinable [45-46] soumis en condition urbaine montre une couche parfois relativement homogène en composition [47]. Dans de nombreux cas, elle est constituée d'une succession de deux couches : (i) une couche interne, principalement composée de goethite, assez dense et (ii) une couche externe, plus fissurée, contenant de grandes quantités de lépidocrocite, et éventuellement de akaganénite en présence de chlorures [49]. On trouve également, dans la couche interne, des marbrures apparaissant plus claires en microscopie optique, composées de magnétite, maghémite et ferrihydrite ou feroxyhyte [48-49].

### 2.4.3 Mécanismes de corrosion atmosphérique de fer à long terme

#### 2.4.3.1 Cycles humidification-séchage

La corrosion atmosphérique est un phénomène électrochimique pouvant être décrit par une simple réaction d'oxydation. Il a été prouvé expérimentalement que les mécanismes de corrosion atmosphérique sont rythmés par des cycles humidification-séchage, induits par des variations des conditions atmosphériques (T°, Humidité relative). Ces cycles humidification-séchage (Figure 1.7), proposés entres autres par Evans et Taylor [50-51-52], sont divisés en trois étapes: le mouillage, l'étape humide et le séchage.

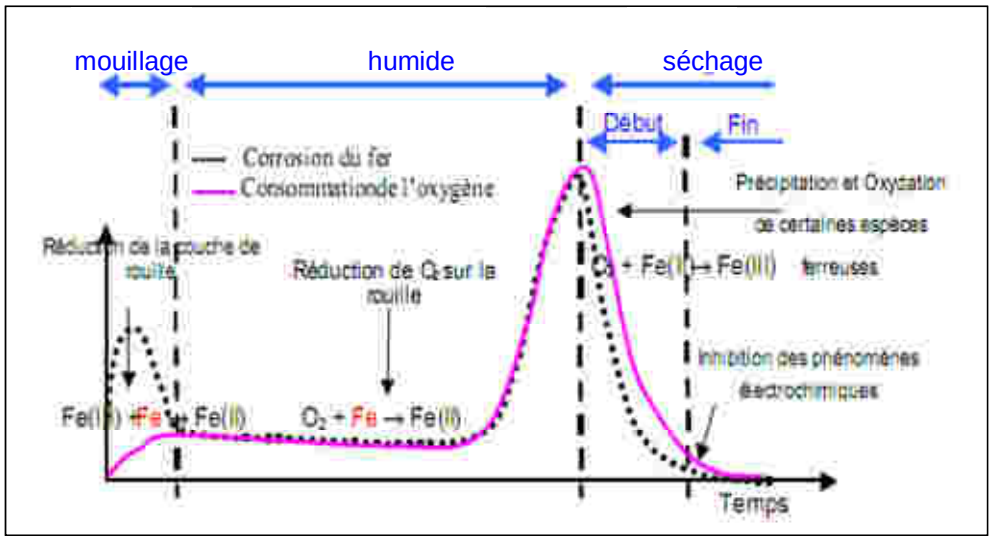



**Figure 1.7** : Cycle d'humidification séchage de Stratmann

- **Etapes de mouillage**

Durant cette étape, un film d'électrolyte se forme par condensation à la surface du métal ; la dissolution anodique du fer débute, et les électrons produits au cours de cette oxydation doivent être consommés par une réaction de réduction. Deux réactions cathodiques sont possibles : (i) la réduction de l'oxygène (Équation 1.15) et (ii) la réduction des phases ferriques présentes dans la couche de produits de corrosion (CPC) (modélisée par l'Équation 1.16).

**Équation 1.15 :** $O_2 + 2H_2O + 4e^- \rightarrow 4OH^-$

**Équation 1.16 :** $\gamma\text{-}FeOOH + H^+ + e^- \rightarrow Fe.OH.OH$

En 1971, Matsushima a montré que la réaction d'espèces ferriques prédomine dans la réaction cathodique sur le fer corrodé en corrosion humide. Ce résultat est confirmé par Evans et Taylor [52] et Stratmann [53]. Les phases susceptibles de se réduire sont, selon Anthony [54], la lépidocrocite, la ferrihydrite et la feroxyhyte.

- **Etape Humide**

Dans cette étape, l'épaisseur de l'électrolyte est supposée constante et uniforme à la surface de la couche de la corrosion. Les consommations en fer et en oxygène dissous sont identiques (Figure 1.7), ce qui indique que la réaction cathodique et anodique correspondent respectivement à la réduction de l'oxygène dissous et à l'oxydation du fer. Durant cette étape, les fortes valeurs du courant cathodique observées ne peuvent pas être dûes à la seule réduction de l'oxygène sur le métal à nu au fond des pores de la CPC. Ainsi, la réaction de réduction du dioxygène aurait lieu au moins en grande partie sur la surface extérieure, constituée d'une phase réduite conductrice produite lors de l'étape de mouillage et en contact avec le fer métal. Par contre, la réaction anodique aurait lieu au fond des pores là où le métal et l'électrolyte sont en contact, ce qui conduit à un découplage des zones anodiques et cathodiques.

Le mécanisme de cette étape correspond à la réduction du dioxygène :

**Équation 1.17 :** $O_2 + 2H_2O + 4e- \rightarrow 4OH^-$

- **Etape de Séchage**

Cette étape correspond à la diminution de l'épaisseur de l'électrolyte, et peut être divisée en deux parties. La première correspond à l'augmentation de la vitesse de réaction expliquée par la diminution de l'épaisseur de l'électrolyte permettant une diffusion accrue de l'oxygène, et par conséquent d'une consommation importante de fer. Mais lorsque l'on atteint une valeur critique de l'épaisseur d'électrolyte, on

observe une chute brutale simultanément du courant d'oxydation du fer et du courant de réduction de l'oxygène [55-56-57]. Durant cette seconde partie à la fin du séchage, on note une augmentation de la concentration des espèces dissoutes qui finissent par précipiter et couvrent ainsi la surface. Le courant de réduction de l'oxygène devient alors faible et le système passe sous contrôle anodique.

Durant l'étape de séchage, la concentration importante en oxygène dans le film d'électrolyte résiduel entraîne la polarisation de la couche de corrosion à des potentiels élevés, et la ré-oxydation des espèces ferreuses, de type $Fe(OH)_2$ avec la formation de lépidocrocite (Équation 1.18), la goethite (Équation 1.19) selon les mécanismes suivants :

**Équation 1.18 :** $2\gamma\text{-FeOHOH} + 1/2O_2 \rightarrow 2\gamma\text{-FeOOH} + H_2O$

**Équation 1.19 :** $2Fe(OH)_2 + 1/2O_2 \rightarrow 2\alpha\text{-FeOOH} + H_2O$

#### 2.4.3.2 Conclusion

Même si le mécanisme de corrosion atmosphérique du fer est maintenant largement admis, le rôle de chaque phase fait encore l'objet de discussions. Depuis longtemps, la lépidocrocite est considérée par la plupart des auteurs comme une phase réactive initiale et principale dans le système de corrosion [55-58]. Cependant, des travaux récents réalisés sur des échantillons anciens ont démontré que la lépidocrocite est relativement peu présente dans les CPC, seulement sous forme d'îlots, sans lien avec le métal [59]. Par contre, la ferrihydrite et la feroxyhyte figurent aussi parmi les phases présentes et susceptibles de se réduire [54]. Les récents travaux menés par Monnier [4] montrent que la réduction de la ferrihydrite en mode potentiel imposé conduit à un mélange de deux phases, l'hydroxyde ferreux et la magnétite. Ensuite, la ré-oxydation de ce mélange conduit à la maghémite. Enfin, la réduction in situ de la maghémite par imposition d'un courant, conduit à la formation de la magnétite [60]. Ainsi, après une première oxydation en oxyhydroxyde réactif, le cycle oxydation-réduction conduit à un cyclage magnétite-maghémite dans la CPC.

### 2.5 Bilan

Les grandes étapes du mécanisme de corrosion atmosphérique du fer sont actuellement bien documentées ; cependant, le rôle de chacune des phases dans ce mécanisme est encore sujet à discussion. Ces discussions sont en partie liées à la difficulté d'analyse de ces phases, souvent très mal cristallisées, et nécessitant la corrélation de différentes techniques analytiques comme l'a montré Judith Monnier dans sa thèse.

Actuellement, une des questions est la détermination du ou des facteurs clés dans ce mécanisme, et notamment le mécanisme d'oxydation/réduction cyclique. Beaucoup d'auteurs, corrosionistes dans le domaine du nucléaire, envisagent un mécanisme de réduction à l'état solide des oxydes ; suggéré initialement par Stratmann. Cependant,

beaucoup d'études électrochimiques sur la réduction des oxydes mettent en avant un mécanisme de réduction via un passage à l'état d'ion en solution, ou un mécanisme d'électrodissolution en surface.
Ce point sera important pour déterminer une stratégie chimique pour bloquer l'activité électrochimique des couches épaisses de corrosion.

# 3 Moyens de protection contre la corrosion

## 3.1 Généralités

Le coût occasionné par la dégradation annuelle des matériaux, a provoqué la mise en œuvre des méthodes de protection. Ces dernières visent une économie de matière et d'énergie auxquelles s'additionnent de nouvelles contraintes, comme l'utilisation de produits non-toxiques. Toute solution efficace et durable ne peut être qu'un compromis tenant compte de l'ensemble de ces facteurs, notamment des contraintes économiques et des critères scientifiques.
Dans le domaine du patrimoine, l'application des divers systèmes de protection doit obéir à une contrainte supplémentaire : l'aspect de surface. En effet, la préservation des informations historiques contenues dans les couches de surfaces (traces d'outil, empreinte de fabrication…) est un des objectifs essentiels de la protection d'une grande partie des œuvres métalliques.

## 3.2 Applications de revêtements épais

Les revêtements dits épais peuvent être classé en trois familles:

-revêtements métalliques,
-revêtements non métalliques (peintures, cires, matière plastique...),
-des oxydes protecteurs.

Pour la protection des objets métalliques, les polymères vinyliques, et acryliques [61] ; les acryliques remplacent le vernis à base de nitrate de cellulose, qui ont été employés sur des objets en bronze, laiton, à cause de son non adhérence et instabilité en présence d'humidité [62,63]. On peut noter que des formulations à base d'acrylique, sont actuellement envisageable avec des inhibiteurs de type benzotriazole, afin d'améliorer les performances de ce vernis...
Concernant l'emploi de cires, seules les cires synthétiques microcristallines à base de polyéthylène provenant du raffinage du pétrole ont été utilisées. Elles sont moins perméables et plus résistantes [62]. Plusieurs études montrent de bons résultats avec des produits commerciaux [64-65].Cependant, l'ajout d'une couche de cire au-dessus du vernis, permet d'améliorer les propriétés isolantes et l'hydrophobie de la cire [61].
Les vernis et cires ne répondent pas toujours au cahier des charges exigeant du patrimoine : facilité d'application, réversibilité, conservation de l'aspect de surface.

L'application de peinture en couche épaisse est réservée aux objets et monuments historiques en extérieur soumis à la pluie et ruissellement comme la Tour Eiffel.

### 3.3 Protection par inhibition

Pour beaucoup d'objets, la stratégie d'application d'un inhibiteur de corrosion est très intéressante. Ce type de composé ajouté à des faibles concentrations au milieu corrosif ralentit ou stoppe le processus de corrosion d'un métal.

D'une manière générale, une formulation d'inhibiteurs doit:

- abaisser la vitesse de corrosion d'un métal,
- être stable en présence des autres constituants du milieu,
- être stable aux températures d'utilisation,
- être efficace à faible concentration,
- être compatible avec les normes de non-toxicité,
- être peu onéreux.

On peut classer les inhibiteurs de plusieurs façons (Figure 1.8):

- par domaine d'application,
- par réaction partielle,
- par mécanisme réactionnel.

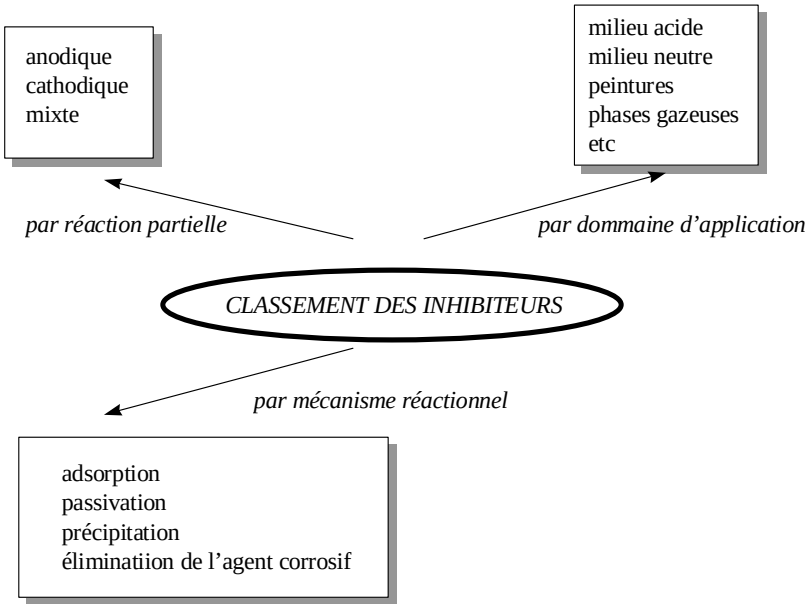



**Figure 1.8** : Classement des inhibiteurs de corrosion.

Le classement selon le domaine d'application permet de distinguer les inhibiteurs suivant les utilisateurs :

- En milieu aqueux, les inhibiteurs pour milieu acide sont employés, entre autre, pour éviter une attaque électrochimique de l'acier lors du décapage, comme dans les

fluides de forage dans l'industrie pétrolière. Les inhibiteurs pour milieux neutres servent surtout à protéger des circuits de refroidissement.

- En milieu organique, de grandes quantités d'inhibiteurs de corrosion sont utilisées dans les lubrifiants pour moteurs et dans l'essence. Ces liquides contiennent souvent des traces d'eau et des espèces ioniques qui peuvent provoquer la corrosion. Les inhibiteurs pour peintures, tels les pigments inorganiques ou les tannins.

- Enfin, les inhibiteurs pour les phases gazeuses sont généralement employées pour une protection temporaire de différents objets emballés pendant le transport et le stockage: instrument de précision, composants électroniques, machines, etc. Il s'agit le plus souvent de composés organiques ayant une pression de vapeur élevée, notamment certaines amines.

D'un point de vue électrochimique, on différencie trois types d'inhibiteurs, selon leur influence sur la vitesse des réactions électrochimiques partielles:

- les inhibiteurs anodiques (diminuent la vitesse de réaction d'oxydation du métal),
- les inhibiteurs cathodiques (diminuent la vitesse de réduction de l'oxydant),
- les inhibiteurs mixtes.

La Figure 1.9 montre schématiquement l'influence de ces trois types d'inhibiteurs sur les courbes de polarisation, dans un système où la cinétique des réactions partielles suit l'équation de Butler-Volmer.

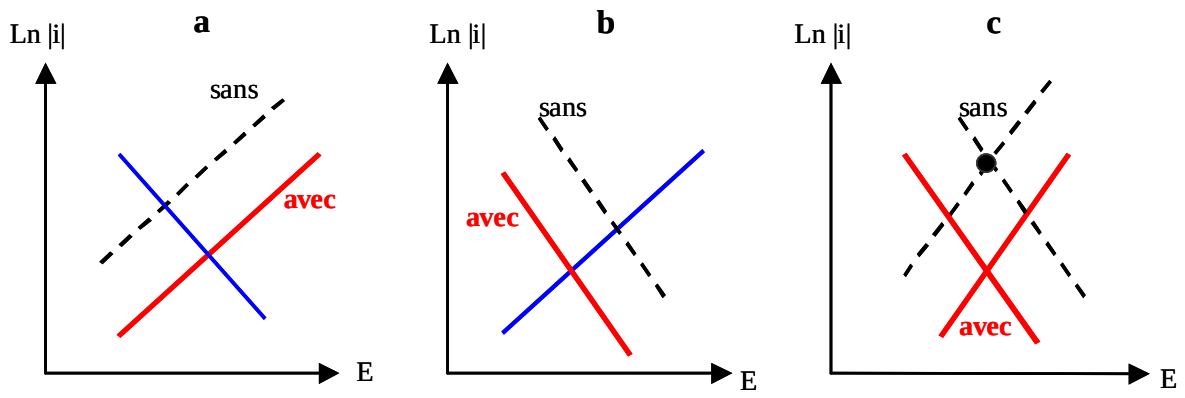



**Figure 1.9** : Mode d'action électrochimique des inhibiteurs : **a.** Contrôle anodique, **b.** Contrôle cathodique et **c.** Contrôle mixte

L'effet électrochimique de l'inhibiteur sur la surface peut être expliqué par différents mécanismes physico-chimiques :

- La formation d'une barrière physique épaisse entre le métal et le milieu corrosif (cas des revêtements épais comme les cires et vernis),
- L'effet tampon pH ou tampon redoc (cas du Cr(III)/Cr(VI)) de certains composés, qui favorisent la passivation du métal dans certains cas. Certains

inhibiteurs oxydants provoquent une passivation spontanée du métal diminuant ainsi la vitesse de corrosion,

- La formation de films superficiels par précipitation de sels minéraux ou de complexes organiques peu solubles (Ces films réduisent l'accessibilité de la surface vis-à-vis de l'oxygène et de plus, ils bloquent partiellement la dissolution anodique),
- L'élimination de l'agent corrosif dans le milieu, comme les composés oxygen-scavenger (Cette technique n'est applicable que dans des systèmes fermés. Elle se pratique notamment dans les circuits d'eau chaude fermés des centrales thermiques).

Il faut noter que beaucoup de formulations d'inhibiteurs agissent suivant un ou plusieurs de ces mécanismes simultanément.

### 3.4 Applications des formulations d'inhibiteurs

Les applications des inhibiteurs de corrosion sont à la fois indirecte, c'est-à-dire en tant qu'aditifs pour améliorer les propriétés anti-corrosion d'un revêtement polymère. Par exemple, le vernis « Black Selfoos » engendre la formation d'une couche protectrice contenant des phosphates enrobés dans une mince couche de résine [66]. De même, ces inhibiteurs sont ajoutés pour limiter la dissolution du métal dans le bain de traitements alcalins de déchloruration des objets ferreux.
En ce qui concerne l'application directe, les inhibiteurs de corrosion sont utilisés en phase liquide, par immersion, pinceau ; en phase vapeur pour le stockage, ou pour la présentation des objets.

Parmi les inhibiteurs minéraux testés pour une application dans le patrimoine, les chromates, les phosphates et les silicates, principalement étendus pour des surfaces métalliques exemptes de produits de corrosion dite saines [61-67-68-69]. Leur mécanisme d'action est basé sur la formation, sur les sites anodiques encore réactifs, de complexes de phosphates de fer insolubles.
On peut également citer certains cations inhibiteurs, essentiellement $Ca^{2+}$ et $Zn^{2+}$ qui forment des sels insolubles avec l'anion hydroxyle $OH^-$.
Concernant les inhibiteurs organiques, la série des composés de type triazoles est également d'une utilisation très courante dans le domaine de l'inhibition de l'acier, du cuivre et de ses alliages. Le benzotriazole ($C_6N_3H_5$) est le prototype des inhibiteurs de ce type. Il est l'inhibiteur de corrosion universellement utilisé en restauration, en traitement de protection pour les objets à base de cuivre. Une molécule de structure très voisine, le tolyltriazole ($C_7N_3H_8$), peut lui être préférée dans certains cas [70].

Selon Every et Riggs, d'autres composés contenant de l'azote et du soufre sont également intéressants [71], en particulier le mercaptobenzothiazole ($C_6S_2NH$).
Les tannins, composés polyphénoliques dérivés de l'acide tannique d'origine végétale, extraits de nombreux végétaux comme le palétuvier de la mangrove [72-73-74-75] sont largement utilisés pour la corrosion du fer dans le domaine du patrimoine depuis les années 1920.
Ils agissent en absorbant l'oxygène et en formant des complexes à la surface des métaux : avec le fer trivalent, l'acide tannique forme un complexe bleu-noir insoluble [72-74]. L'utilisation de divers tannins comme inhibiteurs de la corrosion permet de stabiliser les CPC ou rouille, souvent mélangée à l'acide phosphorique qui agit également comme convertisseur de rouille [73].
Les tanins sont des macromolécules à base, soit d'acide gallique (tanin hydrolysable), soit de flavonoïdes (des tanins non hydrolysables, dits « condensés »). Cependant, les tannins condensés sont généralement composés de quatres monomères : la catéchine, l'épicatéchine, gallate d'épicatéchine et l'épigallocatéchine. La catéchine (Figure 1.10) est un des puissants antioxydants [76], comparables aux antioxydants standards, l'acide L-ascorbique ou le hydroxytoluène butyle (BHT) [77].

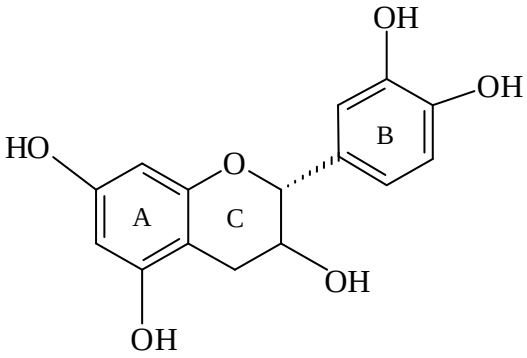



**Figure 1.10** : structure de catéchine

Les études électrochimiques récentes concernant des monomères montrent un comportement important de l'inhibition cathodique en milieu très acide, et que l'efficacité inhibitrice dépend fortement de la concentration de chaque monomère [78].
L'inconvénient majeur résultant de l'emploi des tanins est le risque de changer l'aspect de la surface après application ; les objets traités présentent une couleur noire sur toute la surface, inacceptable sur des objets du patrimoine.
De plus, peu d'études ont réellement prouvé l'efficacité anticorrosion des formulations à base de tannin sur des couches de corrosion épaisses.
Les tannins, composés polyphénoliques, dérivés de l'acide tannique, possèdent des propriétés inhibitrices des métaux non ferreux, l'aluminium et le cuivre en milieu neutre [79-80].

## 3.5 L'inhibition des métaux par les dérivés des acides carboxyliques

Depuis les années 80, les anions d'acides carboxyliques ou carboxylates se sont révélés être de bons candidats non-toxiques et peu coûteux pour remplacer un bon nombre de molécules impactées par les nouvelles normes environnementales. Ce sont des inhibiteurs organiques au mode d'action essentiellement anodique, et agissant en formant un film tridimensionnel par précipitation.

Les acides carboxyliques et leurs anions ont des propriétés tensioactives, ils possèdent une partie polaire hydrophile, la fonction acide carboxylique -O-C=O et une partie lipophile, la chaîne carbonée linéaire. Leur formule chimique, $CH_3$-$(CH_2)_{n-2}$-COOH, est notée «$HC_n$», n représentant la longueur de la chaîne carbonée.

Au cours des dix dernières années, la capacité des monocarboxylates aliphatiques linéaires saturés à inhiber la corrosion aqueuse des métaux (Cu, Fe, Pb, Zn et Mg) en solution neutre et aérée a été largement démontrée [81-82]. L'emploi conjugué des différentes techniques (diffraction des rayons X, spectroscopies IR et XPS) a permis de montrer que la protection était due à la présence d'un film mince constitué de savon et d'hydroxyde du métal traité. La couche protectrice est formée dans des conditions oxydantes et a une résistance à la corrosion étroitement dépendante de la longueur de la chaîne carbonée et de la concentration du carboxylate de sodium. L'observation de cristaux constitués de fines plaquettes et poussant, soit à la surface de cuivre immergé dans des solutions de carboxylates légèrement acides, soit dans des piqûres sur des plaques de fer traitées par des solutions de carboxylates renfermant des chlorures [83-84].

Un certain nombre d'autres carboxylates sont également de bons inhibiteurs de la corrosion des aciers au carbone [85-86]. C'est le cas pour l'anion sébaçate [$(C_2H_2)_8$–$(COO)_2$] qui entre dans certaines formulations inhibitrices de la corrosion par l'eau de systèmes caloporteurs et protège bien l'acier et la fonte. Le cinnamate de sodium, également utilisé, présente l'avantage supplémentaire d'être efficace vis-à-vis de la corrosion du zinc [87].

Plus récemment, des travaux sont présentés sur l'inhibition de la corrosion du zinc galvanisé ou électrodéposé par la mise en œuvre d'acides carboxyliques dans des solutions non toxiques [88].

#### 3.5.1.1 Cas de l'inhibition de fer par les dérivés des acides carboxyliques

Plusieurs études sur l'inhibition de la corrosion du fer par les carboxylates de sodium linéaire ont été réalisées en fonction de la longueur de la chaîne et la concentration [81-89]. Ces études signalent que le maximum des propriétés inhibitrices est obtenu pour des chaînes à 7 ou 11 carbones. La diminution du pouvoir inhibiteur pour les

chaînes $C_{12}$ expliqué par le fait que l'inhibiteur est de moins en moins soluble dans l'eau et a tendance à former des micelles. Les longueurs de chaîne les plus efficaces en termes d'inhibition sont 8, 9 et 10 carbones.

Plusieurs auteurs suggèrent que le mécanisme de l'inhibition de la corrosion par les carboxylates de fer se fait par la précipitation d'une couche tridimensionnelle : mixte de $Fe(C_7)_3$ et $Fe(OH)_3$ [81], nanométrique dont la solubilité est liée à la longueur de la chaîne [89], issue d'une passivation par un agent non oxydant qui se chimisorbe à la surface métallique [90] et incorporé des premiers produits de corrosion formés au même moment : des oxydes et oxyhydroxydes de fer [91]. Reste que la nature de cette couche est encore largement inconnue.

Les carboxylates de sodium offrent une solution fiable pour un traitement facile non toxiques, écologiques et à faible coût du patrimoine culturel et historique. Ils peuvent remplacer les autres inhibiteurs à faible effet de stabilité ferreux archéologiques. L'application de décanoate de sodium (n=10) a déjà été réalisée avec succès sur des lampes de mine du musée de Lewarde [89].

#### 3.5.1.2 Structures des couches protectrices : les carboxylate de fer

La thèse de S.Hollner a été dédiée à la caractérisation des couches protectrices sur le fer réalisé à base de carboxylates ou acides carboxyliques. Le mécanisme de protection est maintenant clairement établi : la précipitation d'une couche de savon de fer, fine ou épaisse suivant les conditions de traitement est le phénomène essentiel à l'origine de la protection.

De façon schématique, la structure d'un carboxylate de fer peut être présentée par la Figure 1.11, avec $d_0$ l'espacement entre les deux plans métalliques, appelé distance interfeuillet. L'alignement des chaînes carbonées dépend du carboxylate étudié.

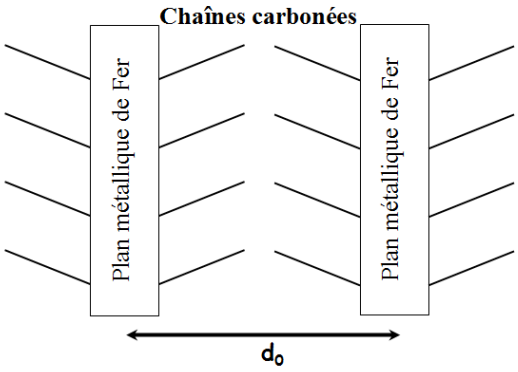



**Figure 1.11** : Schéma de la structure d'un carboxylate de fer

Selon plusieurs auteurs [92-93], la formule de $FeC_7$ synthétisée à partir de nitrate de fer est : $\mathbf{[Fe_3O(CH_3\text{-}(CH_2)_5\text{-}COO)_6(H_2O)_3]^+NO_3^-, xH_2O}$. Cette formule a bien été validée

par des études thermogravimétriques, pour les autres carboxylates de fer $FeC_n$, avec n = 7, 8, 9, 10 et 12, ces composés auraient pour formule :

$$[Fe_3O(C_{n-1}H_{n+2}COO)_6(H_2O)_3]^+ NO_3^-, xH_2O$$

Un seul motif de base constituant le feuillet métallique a été observé pour tous les composés de carboxylate de fer, depuis heptanoate $FeC_7$ jusqu'au myrisate $FeC_{14}$ (Figure 1.12). Ce motif est constitué de 3 octaèdres $FeO_6$, liés entre eux par un atome d'oxygène, noté $O_{central}$. Les fer sont dans l'état d'oxydation +3 et se trouvent en environnement octaédrique d'après des données XANES. Un des sommets de chaque octaèdres est un atome d'O appartenant à une molécule d'eau (noté $O_1$, $O_2$, $O_3$). Les 4 autres atomes du plan carré des octaèdres sont des atomes d'oxygène des fonctions carboxylates, liés au premier carbone de la chaîne, notés C.

Le triangle formé par les trois atomes de fer semble être identique quelque soit la longueur de chaîne. Cependant, il n'est pas forcément équilatéral, et les octaèdres d'oxygène ne sont pas parfaits.

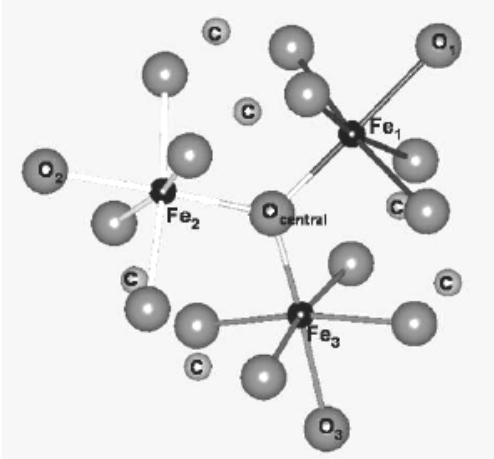



**Figure 1.12** : Structure du motif constituant les feuillets métalliques des carboxylates de fer

#### 3.5.1.3 Traitements à base de carboxylates

Durant la thèse de S. Hollner, les études d'applicabilité et d'efficacité ont été réalisées sur des surfaces saines et légèrement piquées, entre deux types de traitement, notamment d'une part dans un milieu basique, à base de décanoate de sodium $NaC_{10}$, et d'autre part dans un milieu acide, à base d'acide carboxylique $HC_{10}$, désigné par le nom « carboxylatation », ayant pour but de comparer les performances inhibitrices de ces solutions.

L'emploi conjugué de différentes techniques (MEB, diffraction des rayons X, spectroscopies IR et de SAX) a permis de montrer que la protection était due à la présence d'une couche passive de carboxylates de fer, correspondant à la formule donnée précédemment.

Les différentes mesures électrochimiques ont permis de montrer que les solutions de carboxylatation et celles de décanoate de sodium possèdent de bonnes propriétés inhibitrices. Cependant, le choix du procédé doit être fait en fonction des épaisseurs de couches souhaitées, de la coloration envisagée et du mode d'application.
Par ailleurs, il apparaît que certaines formulations sont capables de convertir certaines phases dans les produits de corrosion en carboxylate de fer.

### 3.6 Bilan

Depuis quelques années, la corrosion des alliages ferreux à long terme est associée à des nouveaux enjeux dans le cadre de l'entreposage et du stockage des déchets radioactifs et dans la préservation du patrimoine culturel.
Dans ce contexte, il est nécessaire d'appuyer les outils de prévision de l'altération sur des considérations mécanistiques fiables. La caractéristique morphologique macroscopique de systèmes vieillis sur de longues périodes est la formation de couches épaisses de produits de corrosion, de l'ordre de la centaine de micromètres. Les phénomènes de corrosion sont alors contrôlés par la couche de produits de corrosion épaisse.
Actuellement, peu de systèmes de protections sont utilisés directement sur les couches épaisses de produits de corrosion. Industriellement, le décapage complet des couches et la remise en peinture est la solution choisie dans la plupart des cas.
Dans le domaine du patrimoine, l'application de quelques solutions à base de tannin notamment est une des solutions préconisées, sans toutefois avoir l'assurance de leur efficacité. Ces solutions sont également choisies pour satisfaire des raisons esthétiques dans beaucoup de cas.
La recherche de produits pour traiter simplement des couches de corrosion épaisses, sans utiliser des bases peintures ou vernis, est donc un enjeu important pour traiter des objets archéologiques ou appartement au patrimoine industriel, souvent en grand nombre ou de grande taille.

# Bibliographie

[2] Schwertamnn, U. Cornell, R.M."Iron Oxides in the Laboratory", 1991. VCH ISBN 3-527-26991-6.

[3] Cornell, R.M. Schertmann, U. The Iron Oxides, WILEY-VCH, Germany, 2003.p 664

[4] Monnier, J. (2008), « Corrosion atmosphérique sous abri d'alliages ferreux historiques. Caractérisation du système, mécanismes et apport à la modélisation », Thèse de l'Université Paris 12, soutenue le 8 décembre 2008.

[5] Chivot, J., Thermodynamique des produits de corrosion fonctions thermodynamiques, diagrammes de solubilité, diagrammes E-pH des systèmes Fe-$H_2O$, Fe-$CO_2$-$H_2O$, Fe-S-$H_2O$, Cr-$H_2O$ et Ni-$H_2O$ en fonction de la température ed. ANDRA. 2004. 141

[6] Neff, D et al, Corrosion of iron archaeological artefacts in soil-2: phase solubility and average corrosion rates. Corrosion Science, 47 (2005) 515-535.

[7] Antony, H. Perrin, S. Dillmann, P. Legrand, L. Chausse, A. Electrochemical study of indoor atmospheric corrosion layers formed on ancient iron artefacts. Electrochim. Acta, 52 (2007) 7754-7759.

[8] Adams, R.N. Carbon paste electrodes, Anal. Chem., 30 (1958) 1576.

[9] Lecuire, J.M. J. Electroanal. Chem, 66 (1975) 195.

[10] Brage, M.C. Lamache, M. Bauer, D. Electrochim. Acta, 24, 25 (1979).

[11] Hubbard, A.T et Anson, F.C. Analyt.Chem.38, 58 (1966).

[12] Lamarche, M. Electrochim. Acta, vol 24 (1978) pp 79-84.

[13] Lecuire, J.M. Analysis, 2 (7) (1973) 489.

[14] Chouaib, F. Cauquil, O et Lamache, M. Electrochim. Acta, 26 (1981) 325.

[15] Vitorge, P et Lamache, M. Electrochim. Acta, n° 24, (1979) 811.

[16] Lamarche, M. et Andriamanana. J. Electrochim. Acta, 31 (1986) 79

[17] Boulanger, C et Lecuire, J.M. Electrchim. Acta., 32 (1987) 345.

[18] El kacemi, K et Bauer, D. Electrchim. Acta., 31 (1986) 845.

[19] Lecuire, J.M et Pillet, Y. J. Electroanal. Chem., 91 (1978) 99.

[20] Rousset, A. Paris, J et Chassagneux, F. Ann.Chim.Fr, 4, 1979, P.115.

[21] Mouhanedss, M.T. « Etude de quelques oxydes métalliques divisés par voie électrochimique à l'aide de l'électrode à pâte de carbone », thèse, Lyon (1983) N° d'ordre 83-82.

[22] Mouhandess, M.T. Chassagneux, F et Vittori, O. J. Electroanal. Chem, 131(1982) 367-371.

[23] Mouhandess, M.T. Chassagneux, F et Vittori, O. C.R.Acad. Sci. Paris, C, 290 (1980) 267.

[24] Mouhandess, M.T. Chassagneux, F et Vittori, O. C.R. Acad. Sci. Paris, Ser. II, 294 (1980) 571.

[25] Bauer, D et Gaillochet, M.PH. Electrochim. Acta, 19 (1974) 597.

[26] Mouhandess, M.T. Chassagneux, F. Vittori, O. Accary. A et Reeves. R.M, J. Electroanal. Chem, 181 (1984) 93-105.

[27] Laviron, E. J. Electroanal. Chem., 90 (1978) 33.

[28] Mouhandess, M.T. Chassagneux, F et Vittori, O. C.R. Acad. Sci. Paris, Ser. 11, 298 (1984) 33.

[29] Sharara, Z.Z Durand, B et Vittori, O. C.R. Acad. Sci. Paris, Ser. II, 298 (1984) 445.

[30] Sharara, Z.Z. Durand, B et Vittori, O. Electrochim. Acta, 29 (12) (1984) 1689-1693.

[31] Brage, M.C. Lamache, M. Bauer, D. Electrochim. Acta, n° 7, (1978) 284

[32] Encinas, P. Lorenzo, L. Tascon, M.L. Vazquez, M.D, Sanchez-Batanero, P. Electroanalytical chemistry, 371 (1994) 1561.

[33] Espinosa, A.M. Tascon, M.L. Vazquez, M.D, Sanchez-Batanero, P. Electrochim, Acta, 40 (11) (1995) 1623.

[34] Encinas, P. Tascon, M.L. Vazquez, M.D, Sanchez-Batanero, P. Electroanalytical chemistry 424 (1997) 217-220.

[35] Hannay, N.B. Solid-state Chemistry, Prentice-Hall, Englewood Cliffs, NJ, 1967.

[36] Chitty, W. Dillmann, P. L'Hostis, V. Lombard, C. Long-term corrosion resistance of metallic reinforcements in concrete - A study of corrosion mechanisms based on archaeological artifacts, Corrosion Science, 2005. Vol. 47: 1555-1581.

[37] Landolt, D. Traité des matériaux : Corrosion et chimie de surface des matériaux, Lausanne : Presse polytechniques et universitaires romande, 1993. p-552.

[38] Philibert, J. Vignes, A. Bréchet, Y et Combrade, P. Métallurgie : du minerai au matéria., 1998. Paris : Masson. 1107 pages.

[39] Yamashita, M. Konishi, H. Kozakura, T. Mizuki, J et Uchida, H. In situ observation of initial rust formation process on carbon steel under $Na_2So_4$ and NaCl solution films with wet/dry cycles using synchrotron radiation X-rays. Corrosion Science, 2005. 47:p.2492-2498.

[40] 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.

[41] 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.

[42] Dünnwals, J. Otto, A. An investigation of phase transitions in rust layers using Raman spectroscopy. Corrosion Science, 1989. 29 (9): p. 1167-1176.

[43] Larroumet, D. Greenfield, D. Akid, R. 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.

[44] 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.

[45] 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.

[46] Keiser, J.T. Brown, C.W et Heidersbach, R.H. Characterizatiion of the passive film formed on weathering steels. Corrosion Science, 1983. 23(3): p.251-259.

[47] Dillmann, P. Vigneau, V. Mazaudier, F. Blanc, C et Hoerle, S. Rust characterisation of ancient ferrous artefact exposed to indoor atmospheric corrosion. The Prediction of long term corrosion behaviour in Nuclear Wastes System (EFC 36), éditeurs Damien Féron et Digby D. Macdonald. Cambridge: Woodhead Publishing Limited, 2003. P.316-333.

[48] Maréchal, L. Perrin, S. Dillmann, P et Santarini, G. Experimental atmospheric ageing archaeological artefacts and contemporary low-alloy steel in climatic chamber. CD-Rom. Proceedings de la conference Eurocorr'05, 2005, Lisbonne.

[49] Neff, D. Bellot-Gurlet, L. Dillmann, P. Réguer, S et legrand, L. Raman imaging of ancient trust scales on archaelogical iron artefacts for long term atmospheric corrosion mechanisms study. Journal of Raman Spectroscopy, 2006. 37: p. 1228-1237.

[50] 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.

[51] Buckowiecki, Schweiz Archiv Angew. Wiss, 1957.

[52] Evans, U.R et Taylor, C.A.J. Mechanism of Atmospheric Rusting. Corrosion Science, 1972. 12 (3): p. 227-246.

[53] Stratmann, M et Streckel, H. "On the atmospheric corrosion of metals which are covered with thin electrolyte layers. I, Verification of the experimental", Corrosion Science, 30 (1990) 681-696.

[54] Antony, H. « Etude électrochimique des composés du fer-apport à la compréhension des processus environnementaux ».2005, thèse de l'université d'Evry.213pages

[55] Stratmann, M. The atmospheric corrosion of iron and steel. Metallurgica I Odlewnictwo, 1990.16. p. 46-52.

[56] Stratmann, M. et Müller, J. The mechanism of the oxygen reduction on rust-covered metal substrates. Corrosion Sciences, 1994. 36 (2): p.327-359.

[57] 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.

[58] Stratmann, M. Bohnenkamp, K et Engell, H.J. An electrochemical study of phase transition in rust layers. Corrosion Science, 1983.23 (9):p.969-985.

[59] Dillmann, P. Mazaudier, F. Hoerle, S. Advances in understanding atmospheric corrosion of iron I – Rust charaterisation of ancient ferrous artefacts exposed to indoor atmospheric corrosion. Corrosion Science, 2004. 46. p. 1401-1429.

[60] Burger, E. Legrand, L. Neff, D. Faiz, H. Perrin, S. L'Hostis, V et Dillmann, P. In situ structural characterisation of non stable phases involved in atmospheric corrosion of ferrous heritage artefacts, Corrosion Engineering, Science and Technology, sous presse 2010.

[61] Rocca, E. Mirambet, F (2007). « Corrosion inhibitors for metallic artefacts : temporary protection », in : Corrosion of metallic heritage artefacts : investigation, conservation and prediction for long-term behaviour / ed. by P. Dillmann, G. Béranger, P. Piccardo and H. Matthiesen, 18, p. 308-334

[62] Mourey, W (1987). Etude comparée de la résistance à diverses formes de corrosion des revêtements protecteurs utilisés en conservation des métaux », in : 8th Triennal Meeting Sydney Australia, Preprints Volume III, (6-11 sept. 1987), p. 1087-1091.

[63] Keene, S (1984). « Efficacité des revêtements et consolidants utilisés pour les objets archéologiques en fer » in : Adhésifs et consolidants, 10ème Congrès international Paris 2-7 septembre 1984, publication SFIIC, p. 108-110

[64] Otieno-alego,V. ath,G. Hallam, D. Creagh, D. (1998), « Electrochemical evaluation of the anti-corrosion performance of waxy coatings for outdoor bronze conservation », in : Proceedings of Metal 97, James&James (Science publishers) Ltd p. 309-314

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

[66] Turner, S.J. (1985), « Surface treatments for local history collections », in : « Corrosion inhibitors for conservation », UKIC Occasional Paper 4, UK Institute for Conservation, S. Keene, ed., p. 29-30.

[67] Rozenfeld, I.L.Corrosion Inhibitors, McGraw-Hill, 1981.

[68] Nancollas, G.H.Corrosion, 39, 3, 77 (1983).

[69] BlinLIN, F. Leary, S.G. Wilson, K. Deacon, G.B. Junk.P.C. Forsyth, M. (2004), « Corrosion mitigation of mild steel by new rare earth cinnamate compounds », in: Journal of applied Electrochemistry, 34, p. 591-599.

[70] Faltermeier, R.B. (1999), « A corrosion inhibitor test for copper-based artifacts », in : Studies in conservation, 44, p.121-128.

[71] Every, R. L. Riggs, O. L. Mat. Prot., 3, 46 (1964).

[72] Favre, M. Landolt, D. Hoffman, K. Stratmann, M. (1998), « Influence of gallic acid on the phase transformation in iron oxide layers below organic coatings studied with Mössbauer spectroscopy », in : Corrosion Science Vol. 40, N°. 4-5, p.793-803.

[73] Kuznetsov, Yu.I. (1999), « Corrosion inhibitors in conversion coatings. II », in : Protection of metals, Vol. 36, n°2, p. 150-157.

[74] Matamala, G. Smeltzer, W. Droguett, G. (2000), « Comparison of steel anticorrosive protection formulated with natural tannins extracted from acacia and pine bark », in : Corrosion Science, vol.42, p.1351-1362

[75] Abdul-rahim, A. Rocca, E. Steinmetz, J. Adnan, R. Kassim, M.J. (2004), « Mangrove tannins as corrosion inhibitors in acidic medium – Study of flavanoid monomers », in : Eurocorr 2004 : long term prediction & modelling of corrosion, Nice, 12-14 September 2004. [S.n.] European federation of corrosion, Paper n° 41.

[76] Alonso, A.M. Guillen, D.A. et Barroso, C.G. (2003). Development of an electrochemical method for the determination of antioxidant activity. Application to grape-derived products. European Food Res. Technology. 216, 445-448

[77] Kondo, K. Kurihara, M. Miyata, N. Suzuki, T et Toyoda, M. (1999). Mechanisticstudies of catechins as antioxidants against radical oxidation. Archives of Biochemistry and Biophysics. 362 (1), 79-86.

[78] Abdul-rahim, A. (2005), « Physique Chemical Caracterisation of Mangrove tannins as corrosion inhibitors », Thesis Universiti Sains Malaysia, soutenue 2005.

[79] Martinez, S. Stern, I. Appl. Surf. Sci., 199, 83 (2002).

[80] Mabrour, J. Akssira, M., Azzi, M. Zertoubi, M. Saib, N. Messaoudi, A. Albizane, A. Tahiri, S. Corrosion. Sci., 46, 1833 (2004).

[81] Rapin, C. Steinmetz, P. et J. Steinmetz, Corrosion 98, San Diego (USA), C 211 (21-27 March 1998).

[82] Rocca, E. Bertrand, G. Rapin, C. et Labrune, J.C.J. Electroanal., Chem. 503, 133 (2001).

[83] Beucler-Bour, V. Thesis, Nancy-France (1989).

[84] Rapin, C. Steinmetz, P. Steinmetz, J. La Revue de Metallurgie-CIT, February, 281 (1996).

[85] Turgoose, S. Proc. 6th the European Symposium on Corrosion Inhibitors, Ann. Univ. Ferrara, Italy, N. S, Sez. V, Suppl. N. 5, 1985, p. 1041.

[86] Alexander, M.R., Beamson, G. Blomfield, C.J. J. Electron Spec. Rel. Phenom., 121, 19 (2001).

[87] Fiaud, C. Lemaître, C. Pebère, N. Inhibiteurs de corrosion. In : G. Beranger, H. Mazille, Corrosion et Anticorrosion (pratique industrielle), Hermès Science Publications, Paris, (2002) p. 263.

[88] Jacques, S. (2005), « Nouveau traitement de surface du zinc par des acides organiques d'origine végétale : la carboxylatation », Thèse de l'Université Henri Poincaré Nancy I, soutenue le 7 octobre 2005.

[89] Mirambet, F. Rocca, E. Steinmetz, J. (2004), « Protection of iron artefacts of the cultural heritage: use of the sodium carboxylates as corrosion inhibitors », in : Eurocorr 2004 Paper 71.

[90] Kuznetsov, Yu.I. (2004), « Adsorptive passivation of iron by organic acid anions », in : Protection of metals, Vol. 40, n° 12, p. 1503-1507

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

[92] François, M. Saleh, M.I. Rabu, P. Souhassou, M. Malaman, B. Steinmetz, J. (2005), « Structural transition at 225K of the trinuclear Fe(III) heptanoate $[Fe_3O(O_2CC_6H_{13})_6(H_2O)_3]NO_3$ », in : Solid state sciences, Vol.7 Issue 10, p.1236-1246

[93] Nakamoto, T. Katada, M. Endo, K. Sano, H. (1998), « Structure of $Fe_3O$ complexes with long alkyl chain fatty acid, $[Fe_3O(O_2CCnH_{2n+1})_6L_3]NO_3$ (L=$H_20$, n=11, 13,15,17;L=py,n=13,15,17) ;crystal structure of $[Fe_3O(O_2CC_{13}H_{27})_6(py)_3]NO_3$ », in : Polyhedron, Vol.17, N°20, p.3507-3514

# Chapitre 2 : Méthodologie, techniques expérimentales et corpus

1 METHODOLOGIE .....44
2 CORPUS EXPERIMENTAL.....47
2.1 Présentation de site.....47
2.2 Préparation des échantillons .....47
3 CARACTERISATIONS PHYSICO-CHIMIQUES DES COUCHES DE PRODUIT DE CORROSION .....49
3.1 Microscopie optique.....49
3.2 Microscopie électronique à balayage couplée à la spectroscopie en énergie dispersive.....49
3.3 Microspectrométrie Raman .....49
3.4 Les techniques utilisant les rayons X sur le générateur à anode tournante.....50
3.5 Analyse thermogravimétrique (ATG) .....52
3.6 Echantillons de références.....52
4 ETUDE DE MECANISME DE REACTION DANS LES CPC .....53
4.1 Localisation des sites de réduction .....53
4.1.1 Préparation et marquage des échantillons.....53
4.1.2 Mesure des rapports isotopiques $^{18}O/^{16}O$ par analyse par réaction nucléaire.56
4.1.2.1 Conditions expérimentales.....56
4.1.2.2 Méthodologie .....57
4.2 Etude de mécanisme en réduction.....58
4.2.1 Etude de la réactivité en réduction .....58
4.2.2 Etude du comportement électrochimique macroscopique du système .....59
4.2.2.1 Préparation des solutions et des échantillons.....59
4.2.2.2 Mesures électrochimiques.....60

# Chapitre 2 : Méthodologie, techniques expérimentales et corpus

Ce deuxième chapitre est divisé en quatre parties. Dans un premier temps, la méthodologie d'étude mise en œuvre afin de caractériser le système de corrosion et d'étudier les mécanismes sera exposée. Dans un deuxième paragraphe, le site d'étude ainsi que le corpus d'échantillon seront présentés. Le troisième axe de ce chapitre concernera les techniques utilisées pour caractériser les propriétés physico-chimiques du système de corrosion. Enfin, la dernière partie sera consacrée pour une étude spécifique des mécanismes de corrosion à long terme.

## 1 Méthodologie

La méthodologie expérimentale mise en place pour comprendre les mécanismes de corrosion est présentée dans la Figure 2.13.

Dans une première étape, la caractérisation fine de la totalité du système de corrosion est effectuée. Les échantillons massifs sont analysés selon des sections transversales, afin de permettre une observation directe de l'intégralité du système de corrosion. Après une mise en résine à froid dans une résine époxy à deux composants, le polissage manuel est conduit sous éthanol afin d'éviter une transformation des phases de corrosion au contact de l'eau. Sur certains objets, une attaque métallographique effectuée à l'aide de Nital a permis d'identifier les structures de la matrice métallique. En première approche, les observations en Microscopie Optique (MO) et Microscopie Electronique à Balayage (MEB) permettent d'appréhender la morphologie du système de corrosion, de mesurer les épaisseurs des couches ainsi que de détecter la présence d'éventuelles hétérogénéités telles que les fissures et pores. Dans un deuxième temps, des analyses élémentaires sont réalisées. Pour cela, l'utilisation de la Spectroscopie Dispersive en Energie (Energy Dispersive Spectroscopy, EDS) sur des échantillons carbonés permet de détecter la présence d'éléments majeurs présents dans le système. De plus, des analyses structurales ont été effectuées afin de déterminer les phases en présence à l'échelle macro et microscopique. Cependant, la diffraction des rayons X donne des informations globales sur la structure des phases, mais elle ne permet aucune localisation de ces phases dans le système. Cette étape est complétée par une étape de caractérisation structurale des phases à l'aide d'un couplage entre la microdiffraction des rayons X (micro-DRX), qui permet l'indentification des phases bien cristallisées à une échelle micrométrique, et la microspectrométrie Raman (micro-Raman), qui permet l'indentification des phases quelque soit leur degré de cristallinité.

La combinaison de ces techniques analytiques, morphologiques, élémentaires et structurales des objets corrodés a permis de proposer des faciès de type de corrosion formés dans le système en condition atmosphérique.

Pour caractériser les propriétés en corrosion de ces couches de produits de corrosion (CPC) non traitées et traitées, trois axes ont été privilégiés :

- Dans un premier temps, afin de localiser les sites de réduction de l'oxygène, un montage de remise en corrosion a été mis au point en combinant l'utilisation d'un isotope de l'oxygène 18, et la reproduction en milieu fermé du cyclage en humidité caractéristique de la corrosion atmosphérique.
- Dans un second temps, afin de mieux comprendre la réactivité électrochimique du système, des propriétés en réduction électrochimique de poudres prélevées et de poudres de référence ont été étudiées à l'aide d'une électrode à pâte de carbone dans une cellule à trois électrodes.
- Puis, l'efficacité des traitements de protection est évaluée d'une part, sur poudre par des mesures électrochimiques stationnaires, et d'autre part, sur des objets corrodés, par spectroscopie d'impédance électrochimique (SIE).

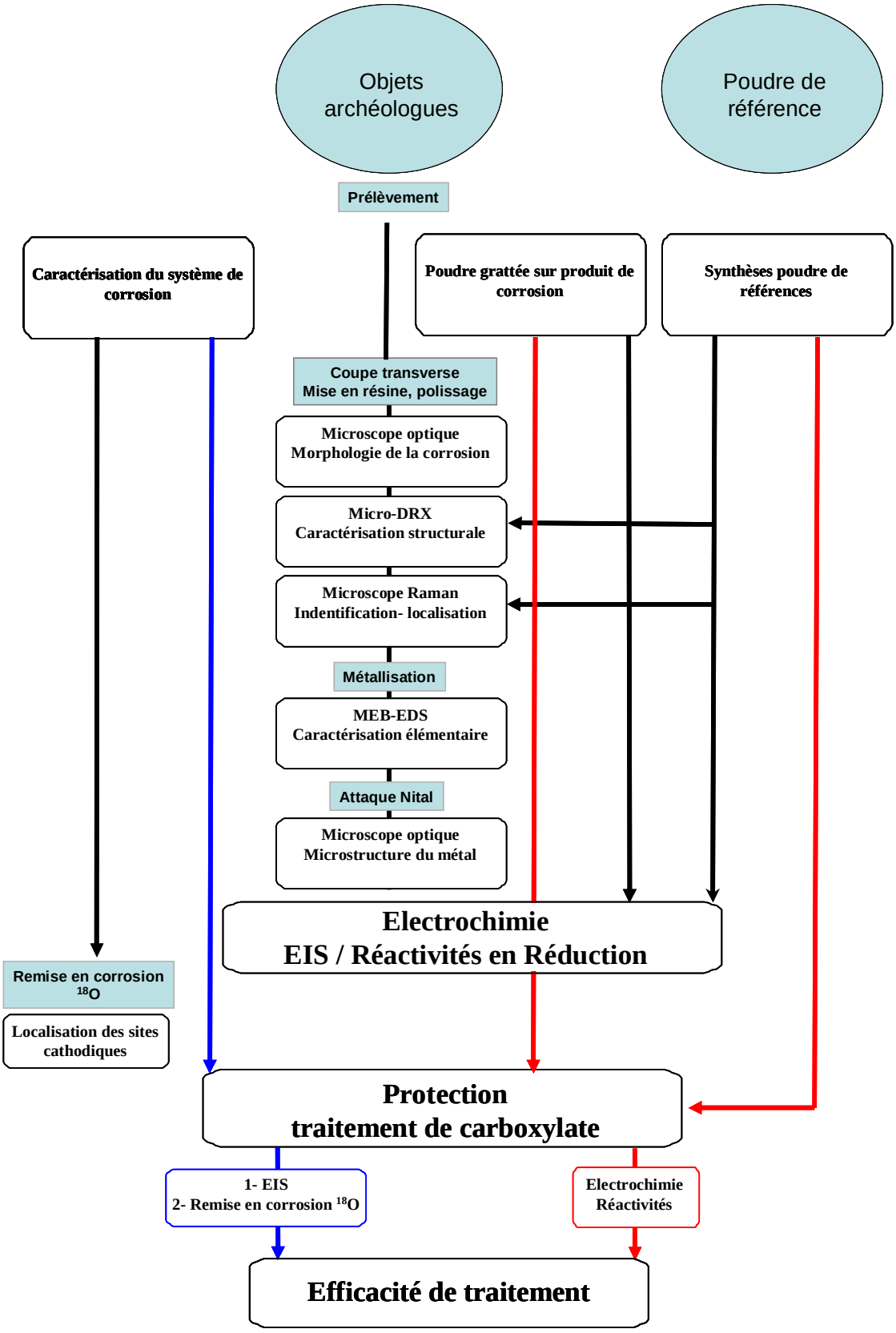



**Figure 2.13**: Schéma de protocole de caractérisation du système de corrosion, mise en parallèle de l'étude de poudres anciennes et de référence

# 2 Corpus expérimental

## 2.1 Présentation de site

Le site choisi est celui de la mine de Petite Rosselle, et plus exactement celui du musée de mine du Carreau de Waendel. En effet, les objets prélevés sont tous des contemporains de XX$^{ème}$ siècle. Cette mine bénéficiait de chemins de fer pour transporter le charbon (Figure 2.14.b).
A ce titre, plusieurs types d'objets en fer ont pu être prélevés :

- des rails,
- des semelles qui servent d'intercales entre le bois et les rails,
- des tire-fonds qui permettent de fixer les semelles sur le bois des chemins de fer,
- des tubes en fer utilisés pour tenir les plaques qui sont mises sur le toit des galeries d'extraction du charbon.

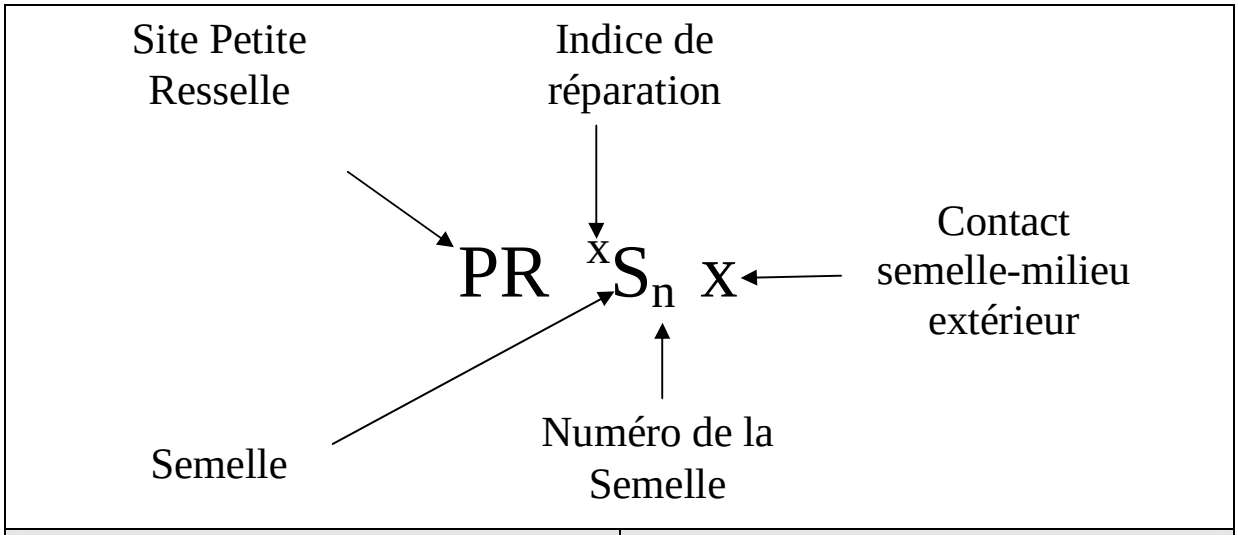
**a.** **b.**

**Figure 2.14**: **a.** Site du musée-mine du carreau de Wendel **b.** Image d'un train souterrain transportant le charbon

## 2.2 Préparation des échantillons

Les échantillons massifs étudiés (Tableau 2.6 ) ont tous été soumis au même mode opératoire, la Figure 2.15 présente le sens de la découpe pour les semelles. Après avoir découpé l'échantillon, la section sélectionnée de (1x1cm$^2$) est mise en résine à froid. L'échantillon subit une coupe transversale, puis un prépolissage sous éthanol aux papiers de carbure de silicium (SiC), grades 80 à 4000. Le polissage final se fait à la pâte diamantée, 3 et 1 µm, afin d'obtenir un poli miroir qui permet l'observation de la section au microscope optique de l'interface métal/oxyde.

**Tableau 2.6**: Corpus des échantillons analysés au cours de ce travail




| Nom | Contact semelles-milieu extérieurs |
|---|---|
| PR-$^{4}S_{1\text{-}2\text{-}3}$ 1 | Semelle-air |
| PR-$S_{1\text{-}2\text{-}3}$ 1 | |
| PR-$^{3}S_{1\text{-}2\text{-}3}$ 1 | |
| PR-$^{4}S_{1\text{-}2\text{-}3}$ 2 | Coté courbé de la semelle-air |
| PR-$S_{1\text{-}2\text{-}3}$ 2 | |
| PR-$^{3}S_{1\text{-}2\text{-}3}$ 2 | |
| PR-$^{4}S_{1\text{-}2\text{-}3}$ 3 | Semelle-bois |
| PR-$S_{1\text{-}2\text{-}3}$ 3 | |
| PR-$^{3}S_{1\text{-}2\text{-}3}$ 3 | |

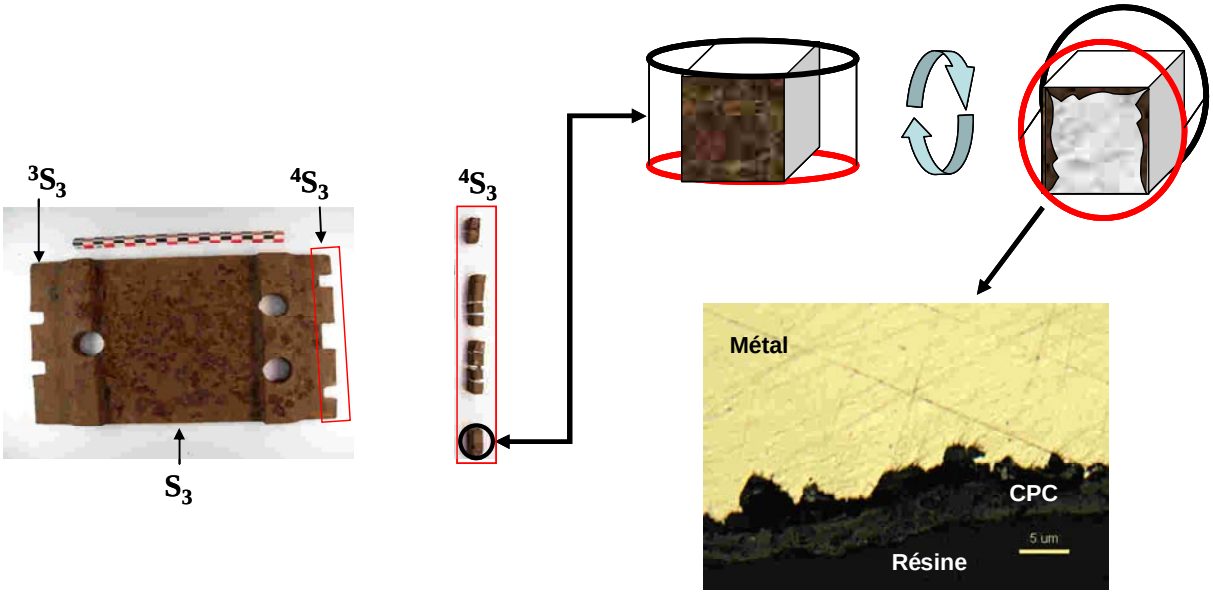



**Figure 2.15** : le sens de la découpe pour les semelles

Le substrat métallique a été analysé sur les trois semelles et tuyaux en fer par des attaques métallographiques. Celles-ci ont été effectuées à l'aide du réactif Nital 2% (2

volumes d'acide nitrique concentré pour 100 de volumes d'éthanol), elles révèlent la présence de ferrite et de zones carburées dans le métal [94] par dissolution préférentielle des zones les plus riches en carbone. Le réactif Oberhoffer [95] ($FeCl_3$ 30g, $CuCl_2$ 1g, $SnCl_2$ 0,5g, HCl 50mL, $C_2H_5OH$ 500mL et $H_2O$ 500mL) a également été utilisé. Il provoque un dépôt de cuivre de façon préférentielle sur les zones du substrat métallique à moindre teneur en phosphore et/ou en arsenic. Les zones contenant ces éléments en solution solide à des teneurs comprises entre 1000 et 6000 ppm apparaissent comme des structures « fantômes » plus claires.

# 3 Caractérisations physico-chimiques des couches de produits de corrosion

## 3.1 Microscopie optique

L'appareil utilisé est un microscope Olympus avec quatre objectifs à grossissement x5, x10, x20 et x50. Le système est couplé à une caméra qui permet l'acquisition numérique et qui multiplie par 10 le grossissement final.

## 3.2 Microscopie électronique à balayage couplée à la spectroscopie en énergie dispersive

L'appareil utilisé est un Stereoscan 120 de Cambridge Instruments dans lequel les électrons sont accélérés par une tension de 15 kV. La surface de l'échantillon est rendue conductrice par une couche de carbone d'environ 15 nm d'épaisseur, ce qui permet l'évacuation des charges. Les images sont réalisées grâce à des détecteurs d'électrons secondaires ou rétrodiffusés situés dans la chambre d'analyse.

Cet appareil est couplé avec un détecteur EDS pour l'analyse de composition, de type Si-(Li). L'utilisation de fenêtre mince en béryllium, ainsi que d'un système d'acquisition spécifique, autorisent des limites de détection basses pour les éléments semi légers. Grâce à ce système, les éléments Al, Si, P dans une matrice de fer sont détectés jusqu'à 0,5 % mais, avec une erreur relative d'environ 1%. De plus, il est possible de doser de manière fiable l'oxygène (±2%) dans les produits de corrosion. Pour la quantification, le détecteur est étalonné sur des échantillons de référence (magnétite $Fe_3O_4$ et hématite $\alpha$-$Fe_2O_3$).

Les éléments constitutifs des couches de produits de corrosion sont identifiés et quantifiés (sauf le carbone et l'hydrogène de masse atomique trop faible). Le traitement des observations et d'analyses est réalisé à l'aide des logiciels IdFixTM et MaxviewTM, conçus par Fondis Electronic.

Des pointés d'analyses EDS permettent de déterminer les éléments présents sur une zone analysée de 3 x 3 $\mu m^2$.

## 3.3 Microspectrométrie Raman

La microspectroscopie Raman permet d'obtenir des informations structurelles. Les analyses ont été effectuées sur un spectromètre Renishaw.
Les analyses microstructurales sont réalisées sous un rayonnement vert de longueur d'onde vert de longueur d'onde $\lambda$=514 nm. Un microscope optique Leica permet de visualiser l'échantillon et de focaliser le faisceau sur la zone à analyser. L'ouverture couramment utilisée pour les analyses correspond au grossissement x 50, le diamètre de la tache de focalisation est alors de 3 µm. Un filtre Edge permet d'éliminer le signal de la radiation excitatrice. Des filtres de différentes densités permettent de moduler la présence du laser à des valeurs inférieures à 0,1 mW. En effet, quelques oxydes de fer sont sensibles aux radiations laser et peuvent subir des transformations de phases. Une caméra CCD refroidie à l'air recueille le signal RAMAN dont la résolution spectrale est de l'ordre de 2 $cm^{-1}$.
La calibration en énergie des spectromètres est effectuée à l'aide d'un cristal de silicium sur la bande à 520,5 $cm^{-1}$. Le temps d'acquisition de chaque spectre est de l'ordre de 300 secondes. L'acquisition et le traitement des données sont effectués à l'aide de logiciel Wire 2.0.
Les spectres Raman obtenus sur les échantillons sont comparés à des spectres Raman de référence. Il n'existe pas de bibliothèque officielle des spectres de référence ; l'étude se fonde alors sur des spectres Raman expérimentaux déjà enregistrés sur des oxydes et d'oxyhydroxydes de fer, lors de la thèse de Neff [96-97] et Réguer [98].

### 3.4 Les techniques utilisant les rayons X sur le générateur à anode tournante

La diffraction des rayons X (DRX) a permis d'analyser la structure cristallographique des produits synthétisés, traités dans solutions inhibitrices (carboxylatation), et également sur des poudres grattées sur des objets corrodés. Cette technique a été mise en œuvre en transmission dans un capillaire afin de bien identifier les pics de diffraction aux bas angles. Par ailleurs, dans le cadre de microanalyse par µ-DRX sur l'anode tournante de LAPA, il a été possible de caractériser localement les produits de corrosion du fer cristallisés dans des échantillons corrodés Figure 2.16.

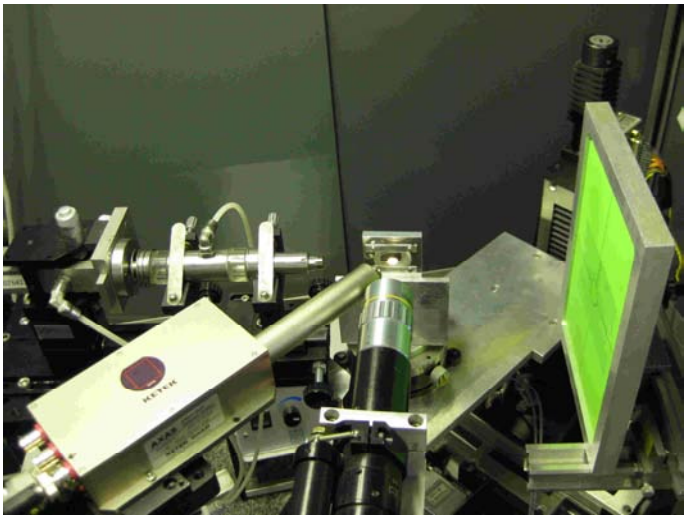


**Figure 2.16** : Photo du montage de l'anode tournante du LAPA en mode rasant

Le générateur de rayons X est une anode tournante au molybdène ($\lambda_{K\alpha1}$ = 0,7093 Å, $E_{K\alpha1}$ = 17,48 keV, flux ~ 106 photons.$s^{-1}$). Il permet d'atteindre une différence de potentiel de 45 kV entre le filament et l'anode et un courant de 25 mA. Le faisceau de rayons X issu de l'anode est limité par un diaphragme en platine d'un diamètre de 30 µm et d'une largeur de 600 µm, ce dernier jouant le rôle de source secondaire par rapport à l'optique placé en amont. Cette optique (XENOCS®) se compose d'un miroir toroïdal sur lequel a été déposée une multicouche (W/Si). Le faisceau qui est alors réfléchi en incidence rasante (0,7° pour les photons X du molybdène) par la multicouche est rendu monochromatique (élimination de la raie Kβ).
Les paramètres géométriques utiles pour l'intégration des signaux de micro- DRX sont rassemblés dans le Tableau 2.7.

**Tableau 2.7** : Paramètres du montage de micro-DRX

| | |
|---|---|
| Contamination de la Kα | < 0,3% |
| Divergence | 0,30° |
| Angle faisceau – Imaging plate | 90° |
| Angle échantillon – Imaging plate | 45° |
| Distance nez de l'optique – échantillon | 50 mm |
| Distance échantillon - Imaging plate | 14 mm |

Pour l'analyse par micro-DRX, les rayons X sont collectés en transmission par un détecteur 2D de type « image plate » (Fuji). Le temps d'exposition pour chaque diffractogramme est compris entre une et trois heures. L'image acquise est numérisée avec un scanner Molecular Dynamic (taille du pixel : 50 x 50 $\mu m^2$) et présente des cercles de diffraction en deux dimensions. Pour obtenir des diagrammes donnant l'intensité diffractée en fonction de l'angle de diffraction I=f(θ), 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) [99] développé à l'ESRF (European Synchrotron Radiation Facility). Une fois le diffractogramme extrait, il est exploité à l'aide du logiciel de traitement DiffracPlus Eva. Les diffractogrammes sont alors indexés par comparaison de la position et de l'intensité des pics avec ceux fournis par la banque de données JCPDS. Ceci permet de remonter à la structure et donc à l'identification de la phase analysée.

### 3.5 Analyse thermogravimétrique (ATG)

L'ATG est une technique d'analyse qui consiste en la mesure de la variation de masse d'un échantillon en fonction de la température (montée en température ou refroidissement) dans une atmosphère bien définie c'est-à-dire sous air.
L'échantillon est testé par ATG à l'aide de l'appareil SETARAM. Il est ensuite déposé dans un creuset et l'ATG est calibrée à 1°C/min allant de 20°C à 1000°C sous un débit d'air à 1 bar-70mm.

### 3.6 Echantillons de référence

Les poudres des composés du fer ont été utilisées d'une part comme référence pour certaines techniques de caractérisation, structurales notamment microspectrométrie Raman, diffraction des rayons X et pour réaliser les mesures électrochimiques. Une partie de ces composés est d'origine commerciale ; l'autre partie a été synthétisée en laboratoire.
Cependant, la goéthite $G_3$, $G_{12}$ et lépidocrocite ont été synthétisées lors de la thèse de J.Monnier [4] (Tableau 2.8). Le mode de synthèse des autres phases sera détaillé (cf annexe).

**Tableau 2.8 :** Poudres de référence des composés de fer, synthétisés ou commerciales

| Poudre de référence | Provenance |
|---|---|
| Goethite $G_c$ | Poudre Commerciale |
| Goethite $G_3$ (mal cristallisé) | Poudre Synthétisée par J.Monnier |
| Goethite $G_{12}$ (bien cristallisé) | Poudre Synthétisée par J.Monnier |
| Lépidocrocite | Poudre Synthétisée par J.Monnier |
| Maghémite | Poudre Commerciale |
| Magnétite | Poudre Commerciale |
| Ferrihydrite 2 raies | Poudre Synthétisée |
| Ferrihydrite 6 raies | Poudre Synthétisée |
| Feroxyhyte | Poudre Synthétisée |

# 4 Etude de mécanisme de réaction dans les CPC

## 4.1 Localisation des sites de réduction

Dans cette partie, sont présentés les outils analytiques développés afin d'étudier la réaction ayant lieu lors du processus de corrosion. L'étude de la localisation des sites cathodiques a nécessité le développement de montages spécifiques de remise en corrosion en laboratoire.

### 4.1.1 Préparation et marquage des échantillons

Les expériences consistent à localiser les zones d'accumulation de l'oxygène grâce à un traceur isotopique judicieux : l'oxygène 18.
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 (voir le protocole de préparation présente sur la Figure 2.17. Les teneurs en $^{18}O$ sont ensuite quantifiés sur des coupes transversales des couches de corrosion à l'aide de l'analyse des réactions nucléaires (NRA) et de la spectroscopie RBS (Rutherford Backscaterring Spectroscopy). Des analyses structurales des couches de corrosion par µ-spectroscopie Raman permettent de mettre en relation les zones d'accumulation de l'$^{18}O$ avec les types de faciès de microstructure de la couche.

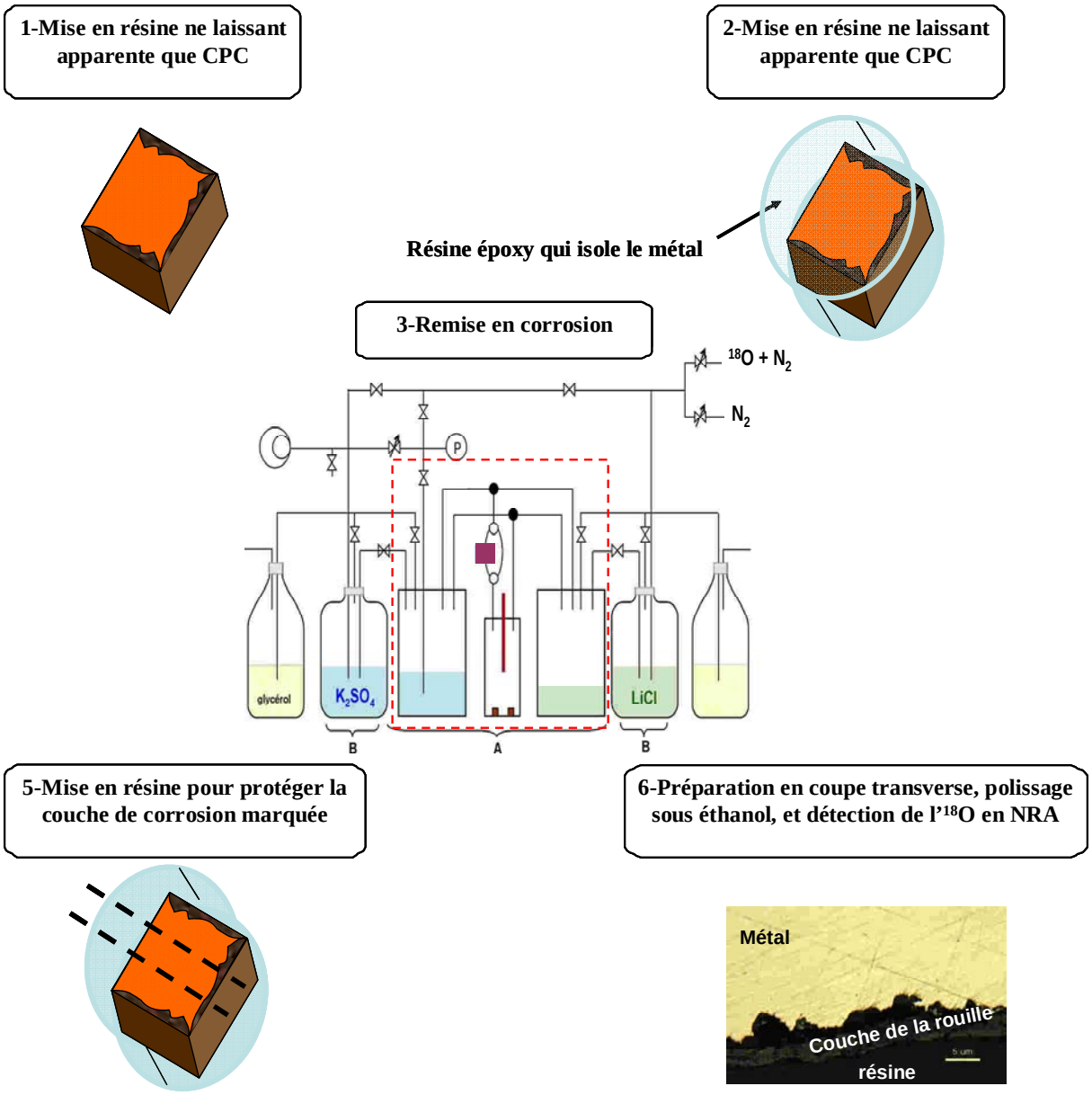



**Figure 2.17**: Protocole de préparation des échantillons pour le marquage à l'oxygène 18

Ensuite les échantillons archéologiques préparés sont remis en corrosion dans le milieu contenant du dioxygène $^{18}O_2$. Le dispositif de remise en corrosion, développé dans le cadre de la thèse de J. Monnier [4] (Figure 2.18, photographie Figure 2.19), a été spécifiquement conçu pour simultanément (i) remettre en corrosion les échantillons en milieu marqué et (ii) reproduire des cycles d'humidité naturels que subissent les objets ferreux soumis à la corrosion atmosphérique. Pour ce second objectif, les échantillons sont placés dans une chambre d'essai centrale étanche reliée à deux circuits de gaz indépendants. Dans chacun de ces circuits, une solution saline saturée contrôle les conditions hydriques. Auparavant, les sels choisis étaient respectivement le LiCl (HR~20%) pour le milieu sec et le $K_2SO_4$ (HR~80%) pour le milieu humide. Le LiCl a dernièrement été remplacé par l'acétate de potassium $KCH_3CO_2$ (HR~40%) qui

présente deux avantages : (i) moins corrosif que le chlorure de lithium il détériore moins le circuit de circulation des gaz en inox et (ii) il impose une humidité relative minimum de 40% ce qui conduit à des cycles humidification–séchage plus proche de la réalité (Figure 2.20). Un système d'électrovannes permet d'alterner entre des conditions en RH faible et en RH élevé, commandé par un automate. L'humidité relative et la température sont suivies par une sonde spécifique (CimFlux, Cimel Electronique) placée au niveau des échantillons. Une pompe péristaltique est utilisée pour assurer la circulation de gaz entre la chambre d'essai centrale et les deux enceintes contenant les solutions salines.

Les échantillons ont été exposés pour des durées de 3 à 6 mois, puis préparés en coupe transverse et analysés sur la microsonde nucléaire du SIS2M, afin de quantifier l'oxygène 18 présent dans CPC.

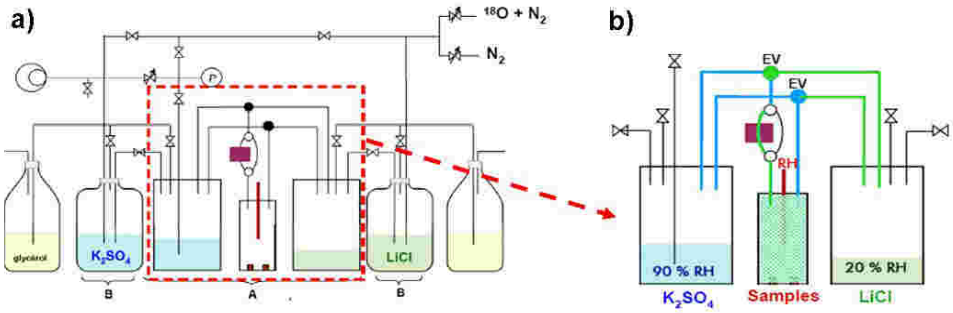



**Figure 2.18** : Vue schématique du montage dédié à la corrosion des échantillons en atmosphère d'$^{18}O$ **a**) circuit global, **b**) circuit fermé.

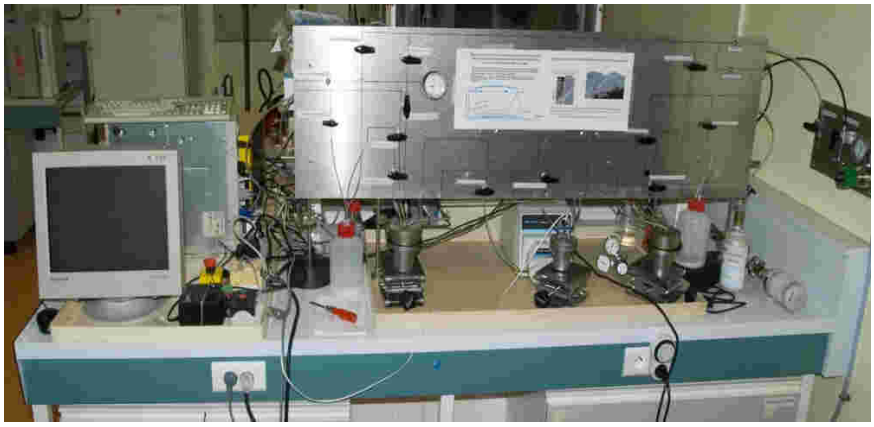


**Figure 2.19** : Photo de montage de remise en corrosion

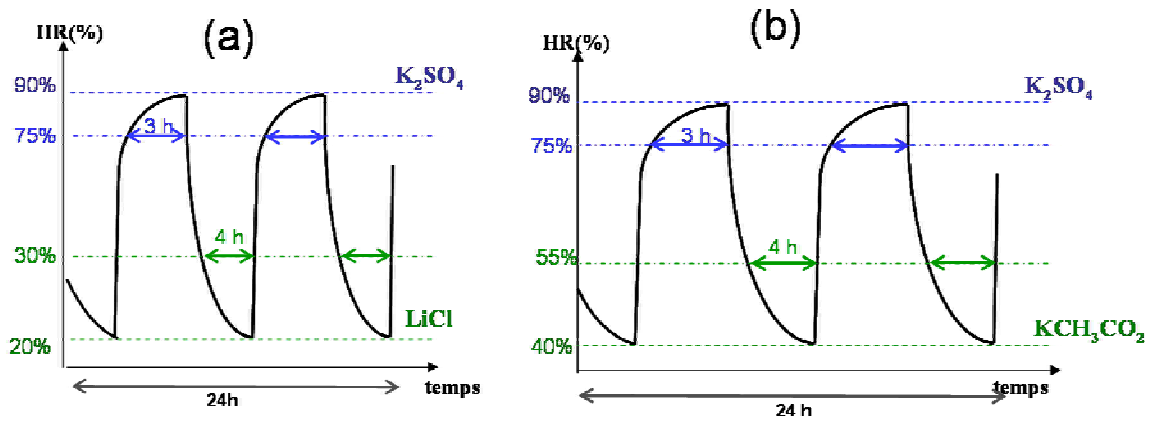



**Figure 2.20 :** Programmation des cycles en HR. (**a**) Anciens cycles (Sel $LiCl/K_2SO_4$ et (**b**) nouveaux cycles (Sels $KCH_3CO_2/K_2SO_4$).

### 4.1.2 Mesure des rapports isotopiques $^{18}O/^{16}O$ par analyse par réaction nucléaire

Les analyses ont été réalisées avec la microsonde nucléaire du SIS2M [100-101] dotée d'un accélérateur électrostatique de type Van de Graaf simple étage (KN-3650 du constructeur HVEC) pouvant délivrer des faisceaux d'ions $1H^+$, $2H^+$, $3He^+$, $4He^+$ 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.

#### 4.1.2.1 Conditions expérimentales

La stratégie d'analyse de l'isotope 18 de l'oxygène se fonde sur l'observation du rayonnement induit par la réaction nucléaire exo-énergétique $^{18}O(p,\alpha)^{15}N$ détaillée dans le schéma ci-après (Figure 2.21). Le principe de cette interaction est résumé de la manière suivante. Une particule incidente (un proton) entre en collision avec le noyau de la particule cible (l'oxygène 18), avec émission d'un produit de la réaction (de l'azote 15) et d'une particule signature détectée (rayonnement α). L'énergie des protons incidents (850 keV) a été choisie pour optimiser la probabilité de cette réaction [101-102]. En parallèle de l'analyse par réaction nucléaire, une analyse PIXE (pour Particule Induced X-ray Emission) a également été effectuée. Les rayons X émis par la cible sont captés par un détecteur de rayons X. Les développements des aspects théoriques des techniques d'analyse NRA sont largement décrits dans la littérature [103-104].

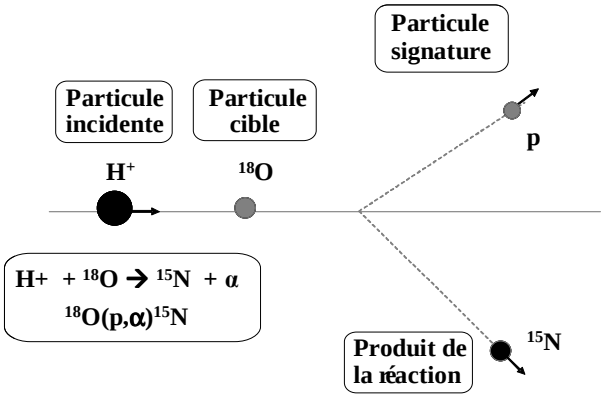



**Figure 2.21** : Schéma du principe d'analyse du deutérium par NRA

#### 4.1.2.2 Méthodologie

L'interprétation et la modélisation des spectres ont été réalisées à l'aide du logiciel SIMNRA 6.02 [105]. Celles-ci comportent deux étapes (Figure 2.22):

(i) La stœchiométrie du produit de corrosion sondé est évaluée en simulant les marches de diffusion élastique, situées aux basses énergies, correspondant à la rétrodiffusion élastique des protons (RBS pour Rutherford BackScattering). Par cette méthode, la stœchiométrie est évaluée avec une incertitude de l'ordre de 5 %).

(ii) La teneur locale en $^{18}O$ est quantifiée à partir des mesures des radiations α émises par la réaction nucléaire $^{18}O(p,\alpha)^{15}N$, dont la contribution apparaît aux hautes énergies (NRA pour Analyse par Réaction Nucléaire). Le rapport isotopique $^{18}O$ /$^{16}O$ naturel a préalablement été évalué sur un échantillon n'ayant pas subi la re-corrosion ($^{18}O$ ~ 0,002%).

Par ailleurs, les interactions pouvant se produire entre les espèces rétrodiffusées conduisent à des « empilements » d'énergie compris entre une fois et deux fois l'énergie des protons incidents. Afin de s'affranchir de ces empilements, la zone d'intérêt ROI est définie à partir de l'énergie équivalente à deux fois l'énergie maximale issue de la diffusion élastique.

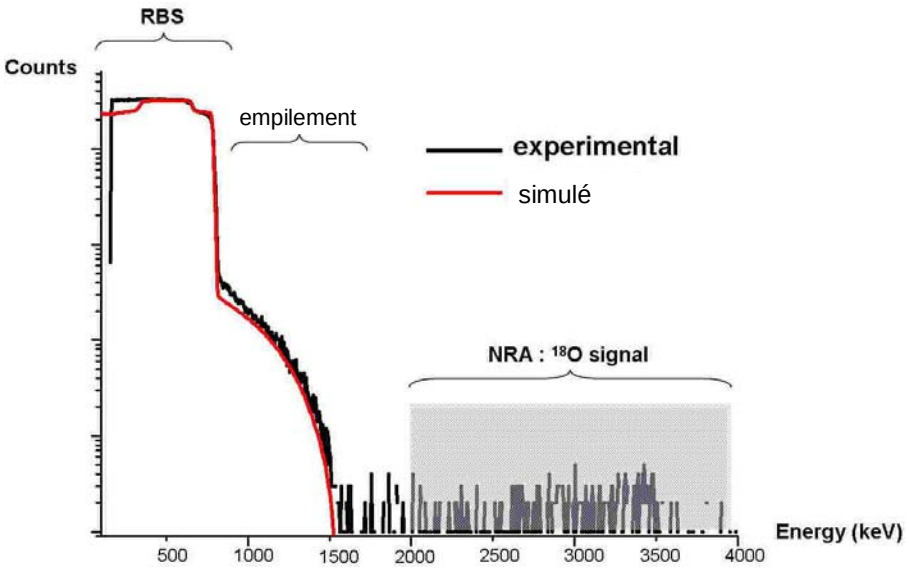



**Figure 2.22** : spectre RBS et NRA / ajustement du spectre théorique et du spectre expérimental de la réaction $^{18}O(p,\alpha)^{15}N$ et de la zone RBS

## 4.2 Etude de mécanisme en réduction

### 4.2.1 Etude de la réactivité en réduction

Les propriétés de réduction de différentes phases de référence et de produits grattés sur des échantillons ont été étudiées dans une cellule classique à trois électrodes dont l'électrode de référence est une électrode de référence au calomel saturé ECS, et l'électrode auxiliaire un fil de platine. L'électrode de travail, quant à elle, est une électrode à pâte de carbone (Figure 2.23).

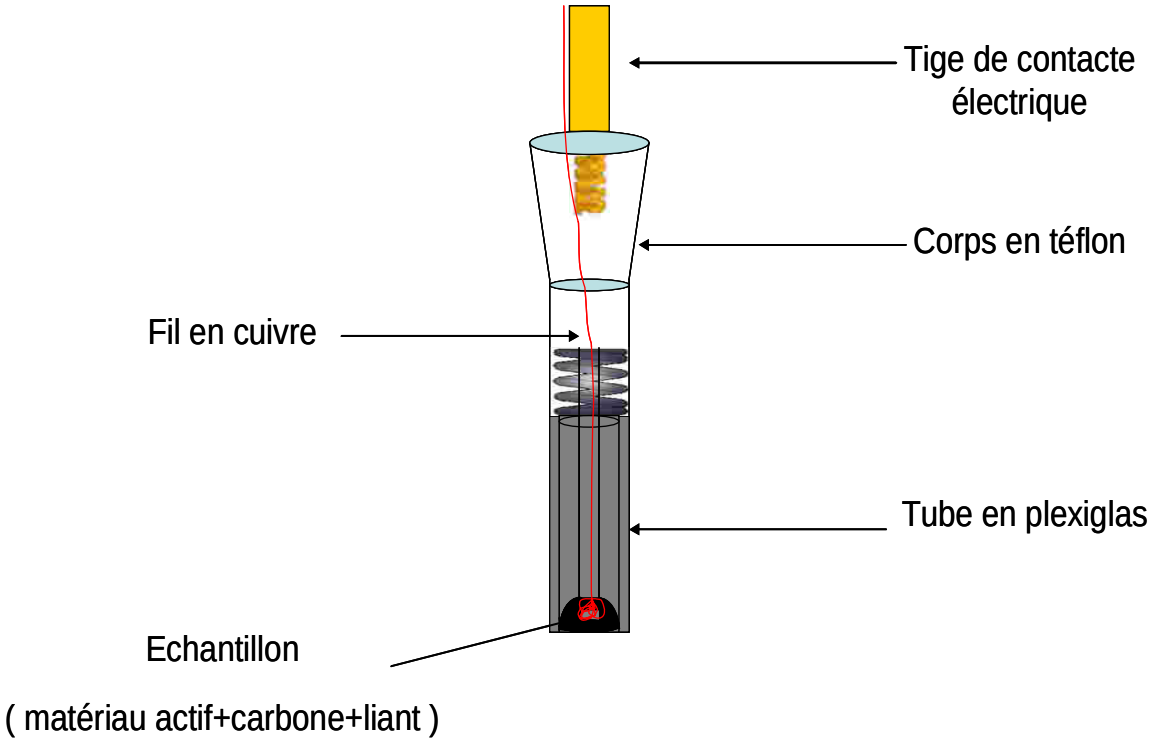



**Figure 2.23** : Schéma d'une électrode de travail

Pour 500 mg de pâte de carbone, les préparations typiques sont les suivantes : 50 mg de produit actif, 250 mg de carbone graphite, 200 mg de liant inactif éléctrochimiquement.
Le carbone et le matériau sont posés dans une coupelle en plastique et mélangés avec une spatule pendant 10-15 min. La paraffine est pesée dans un verre de montre et chauffée sur une plaque chauffante jusqu'à sa liquéfaction (60°C). Le mélange carbone matériau est ajouté dans la paraffine liquide et mélangé à chaud pendant 10 min. La pâte est ensuite introduite à chaud dans un tube de Plexiglas. Le contact électrique est assuré par un fil de cuivre. Après refroidissement et solidification de la pâte, la surface de l'électrode est polie par frottement sur une feuille de papier.

La réduction est réalisée en voltamétrie cyclique, qui permet de situer qualitativement les différents processus électrochimiques qui peuvent se produire dans une zone de potentiel.
Dans ce travail Les voltampérogrammes sont obtenus dans les mêmes conditions suivantes :
- Potentiel initial OCP : 0,01V
- Premier potentiel 0,6 V
- Second potentiel -1,5 V
- L'électrolyte utilisé : sulfate de sodium de 0.1M en $Na_2SO_4$ à pH=7, T=25°C.
- Vitesse de balayage de 10mV/s
- Nombre de cycle 1-3

Les enregistrements sont réalisés à l'aide d'un potentiostat Gamry PCI4/300 piloté avec le logiciel Gamry Framework DC105.

### 4.2.2 Etude du comportement électrochimique macroscopique du système

#### 4.2.2.1 Préparation des solutions et des échantillons

Trois types de solutions de traitement ont été réalisés :
(i) Les solutions de traitements basiques de décanoate de sodium :

Elles sont obtenues par neutralisation de l'acide décanoïque (noté $HC_{10}$) à l'aide de soude (NaOH), en solution aqueuse : $HC_{10} + NaOH \rightarrow NaC_{10} + H_2O$

La solution a été réalisée à la concentration 0,01 M. Elle est notée $NaC_{10}$. Ces solutions sont complètement transparentes, sans trace de composés non dissous.

(ii) Les solutions destinées aux traitements de « carboxylatation » :

Elles sont obtenues par dissolution dans un milieu hydro-organique (eau-éthanol) d'acide carboxylique $10^{-2}$ M $HC_{10}$. L'acide décanoïque est solubilisé à 30 g/L dans un mélange 50% $H_2O$, 50% éthanol.

(iii) Les solutions catéchine à $10^{-2}$M, ajustées à pH=8 par ajout de NaOH.

L'électrolyte corrosif utilisé lors des expériences électrochimiques est la solution ASTM D1384-87 (notée « eau ASTM ») afin de simuler des conditions de corrosion atmosphérique (148 mg/l de $Na_2SO_4$, 138 mg/l de $NaHCO_3$, 165 mg/l de NaCl) [ASTM standard D 1384-111], son pH est de 8,5.

Afin d'utiliser l'objet archéologique comme électrode de travail, une préparation des échantillons a été mise en place. Cependant, l'échantillon d'une surface S = 1x1cm$^2$ est entouré de plaquettes en plastique collées sur les parties métalliques afin de cacher celles-ci, et d'assurer une bonne étanchéité. Ensuite l'échantillon a été mis en résine de manière à ne laisser en contact avec la solution que la CPC surmontant le métal, comme le présente le protocole de préparation Figure 2.24. Le contact électrique a été établi entre sa partie métallique opposée de la CPC et le potentiostat par le biais d'une plaquette en cuivre.

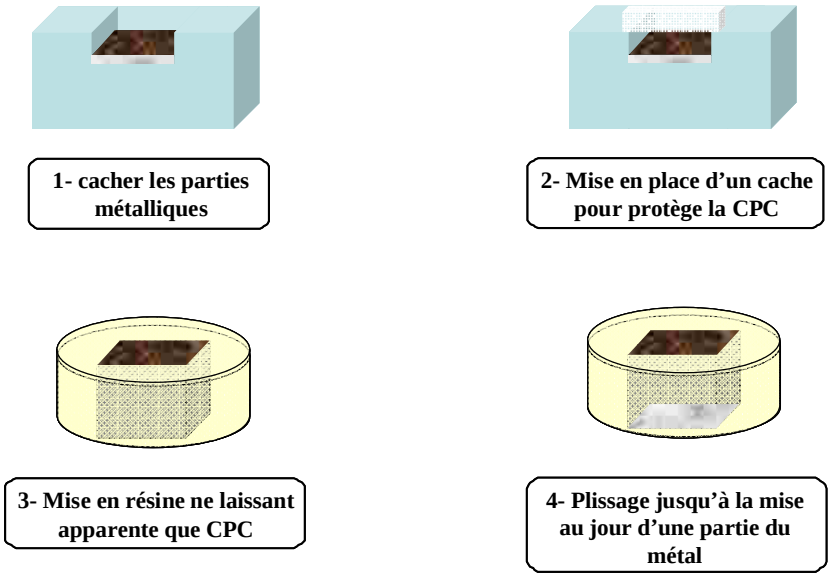



**Figure 2.24** : Protocole de préparation des échantillons pour mesure EIS

#### 4.2.2.2 Mesures électrochimiques

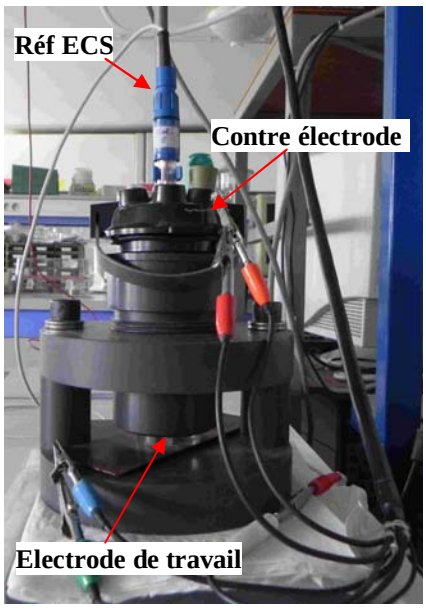
Le comportement électrochimique des échantillons corrodés a été évalué par spectroscopie d'impédance électrochimique (SIE) dans l'électrolyte corrosif noté « eau ASTM » avec ou sans inhibiteur de corrosion, afin d'évaluer l'efficacité inhibitrice de chaque formulation.

Le cycle de mesures électrochimiques utilisé pendant 24 ou 48 heures est le suivant :

- mesure de potentiel libre ou de corrosion pendant 30min,
- mesure du spectre d'impédance électrochimique : de $10^6$ à $10^{-3}$ Hz, avec 10 points / décade, $V_{ac}$ = 50 mV,
- delay : mesure de potentiel de corrosion pendant 1-5 heures.

Les mesures sont conduites dans une cellule classique à trois électrodes, comprenant une électrode de travail de 3,14 cm², une électrode de référence au calomel saturé

« ECS » et une contre-électrode de platine (Figure 2.25). Le potentiostat utilisé est un Gamry PCI4/300, les logiciels utilisés sont Gamry Framework, DC105, et EIS300.




a)

b)

**Figure 2.25** : La cellule électrochimique à trois électrodes, **a**) vue de face, **b**) vue de dessus. L'électrode de travail est placée horizontalement au fond de la cellule, qui est ensuite vissée et remplie d'électrolyte

La mesure d'impédance électrochimique caractérise le comportement de l'interface entre l'électrode et l'électrolyte. Le principe consiste à analyser la réponse de l'interface à l'application d'une perturbation sinusoïdale ($\Delta E \sin(\omega t)$) en fonction de la fréquence (Figure 2.26). La réponse en courant du système à la perturbation sera de la forme : $I(t) = Ic + \Delta I \sin(\omega t - \Phi)$, avec $\Phi$ le déphasage entre la tension et l'intensité du courant et $\omega$ la pulsation ($\omega = 2\pi f$) et f la fréquence

Le balayage en fréquence est effectué depuis les hautes fréquences vers les basses fréquences. L'amplitude de la modulation est généralement de l'ordre de 5 à 50mV, afin que le système électrique formé par l'interface électrochimique garde un comportement linéaire.

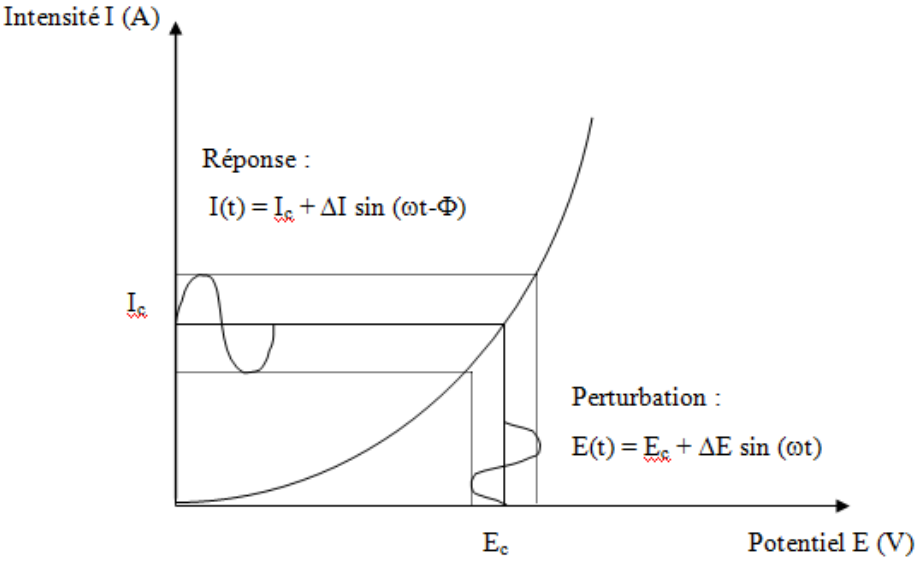



**Figure 2.26** : Courbe I = f (E)

Pour une perturbation ΔE sin (ωt) avec une réponse ΔI sin (ωt-Φ), l'impédance électrochimique Z est donnée par $Z = \Delta E/\Delta I = |Z|\ e^{j\Phi}$. Cette impédance Z est représentée conventionnellement dans le plan complexe de Nyquist (Figure 2.27) où l'opposé de la partie imaginaire -Im (Z) est porté en fonction de la partie réelle Re (Z).

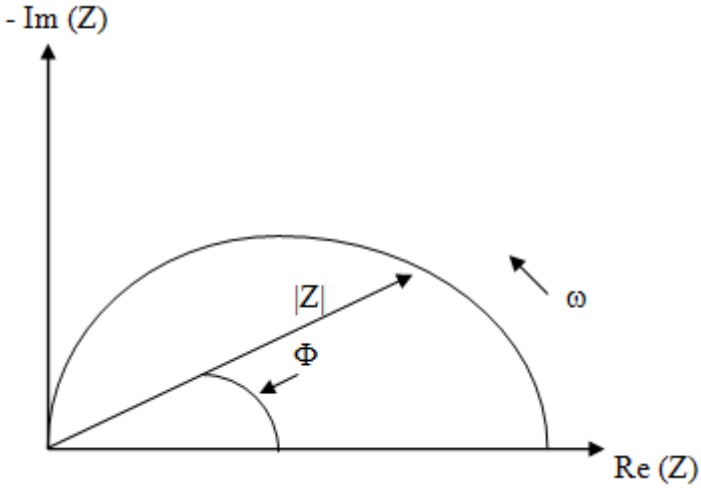



**Figure 2.27 :** Diagramme de Nyquist.

Afin de caractériser le comportement électrique de l'interface électrochimique, on cherche à déterminer le circuit électrique équivalent, constitué de dipôles électriques et dont le diagramme d'impédance correspond à celui enregistré expérimentalement.

Le recours à un circuit électrique équivalent facilite l'interprétation des mesures d'impédance électrochimiques. Cependant, plusieurs circuits électriques peuvent donner le même diagramme d'impédance, il est alors parfois difficile d'en déduire un mécanisme réactionnel unique.

# Bibliographie

[94] Barralis, J. et Maeder, G.Précis de métallurgie. 6ème édition ed. 1993, Paris: AFNOR/Nathan. 185.

[95] Pokorny, J. et A. Pokorny, Métallographie. Techniques de l'Ingénieur, 1994. M 90 volume MB: p. 1-52.

[96] Neff, D et al. Structural characterization of corrosion products on archaeological iron. An integrated analytical approach to establish corrosion forms. Journal of Raman Spectroscopy, 2004. **35**: p. 739-745

[97] Neff, D et al. 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.

[98] Réguer, S et al. Deterioration of iron archaeological artefacts: µRaman investigation on chlorinated phases. Journal of Raman Spectroscopy, 2007. **38**: p. 389-397.

[99] Hammersley, A.P. FIT2D Reference Manual. ESRF International report No EXP/AH/93-02, 1993.

[100] Revel, G. et Duraud, J-P. La microsonde nucléaire. Techniques de l'ingénieur, 1997. PA(P2563): p. 1-17.

[101] Khodja, H. Berthoumieux, E. Daudin, L et. Gallien, J.P. The Pierre Süe Laboratory nuclear microprobe as a multi-disciplinary analysis tool', Nuclear Instruments an Methods in Physics Research B 181, pp. 83-86, 2001

[102] Amsel, G et Samuel, D. Microanalysis of the stable isotopes of oxygen by means of nuclear reactions, Analytical Chemistry 39, pp. 1689-1698, 1967

[103] Trouslard, P et Trocellier, P. Spectrométrie de collisions élastiques et de réactions nucléaires: applications, ed. T.d. l'inégnieur. Vol. P2560. 2002. 1 - 31.

[104] Revel, G et Berger, P. Microsonde nucléaire: principe et appareillage. Techniques de l'ingénieur. Vol. P2563. 2005.

[105] M. Mayer SIMNRA User's Guide Technical Report IPP 9/113, Max-planck-Institut fur Plasmaphysik, Garching, Germany, 1997.

# Chapitre 3 : Caractérisation du système de corrosion

1 CARACTERISATION METALLOGRAPHIQUE DES SYSTEMES DE CORROSION PRELEVES ……66
1.1 Analyse des matrices métalliques.....66
1.2 Caractérisation de la couche de produits de corrosion (CPC) .....69
1.2.1 Morphologie globale .....69
1.2.2 Premier type de faciès.....71
1.2.3 Deuxième type de faciès.....73
1.2.4 Troisième type de faciès .....74
1.2.5 Résumé.....75
2 CARACTERISATION ELECTROCHIMIQUE DES PRODUITS DE CORROSION ……..77
2.1 Etude des phases d'oxyde et d'oxyhydroxydes de fer en électrode à pâte de carbone ……77
2.1.1 Aspect qualitatif : nature des espèces réduites et oxydées .....77
2.1.1.1 Comportement du couple $Fe^{3+}$(aq) / $Fe^{2+}$(aq) sur pâte de carbone.....79
2.1.1.2 Proposition d'attribution des pics $A_1$ et $C_1$ .....80
2.1.2 Aspect quantitatif : évaluation de la réactivité.....81
2.2 Caractérisation de la réactivité électrochimique des produits de corrosion ...84
3 COMPORTEMENT ELECTROCHIMIQUE DU SYSTEME « METAL/PRODUITS DE CORROSION » ……...87
3.1 Système « ferrihydrite ».....87
3.2 Système « maghémite-magnétite .....91
4 LOCALISATION DES SITES DE REDUCTION DANS LE SYSTEME DE CORROSION …….....93
4.1 Analyse par microsonde nucléaire sur un échantillon « maghémite-magnétite » non traité.....93
4.1.1 Identification des faciès de corrosion étudiés.....93
4.1.2 Analyse par réaction nucléaire.....94
5 DISCUSSION : REACTIVITE DES PRODUITS D'OXYDATION DU FER SUR LE MECANISME DE CORROSION …….....97

Cette partie a pour objet de décrire les systèmes de corrosion observés sur les échantillons prélevés au Musée de la mine de Petite Rosselle. Deux types d'objets ont été échantillonnés sur ce site: des semelles destinées à solidariser des rails de train à des traverses et tubes en fer (Figure 3.28), destinés à soutenir les structures de la mine. Le premier type d'échantillons a donc subi plusieurs types d'environnements : en contact avec le bois et des composés du sol pour la partie inférieure, corrosion atmosphérique pour la partie supérieure. Le second type a plus probablement subi uniquement des processus de corrosion atmosphérique.

**a.** **b.**

**Figure 3.28 :** photos des corpus d'échantillons analysés **a.** semelle et **b.** tube en fer

La méthodologie analytique et les moyens techniques présentés dans le chapitre 2 ont été mis en œuvre afin d'appréhender les caractéristiques de ces systèmes, notamment la morphologie, la composition élémentaire et structurale des couches de produits de corrosion et leur réactivité.

# 1 Caractérisation métallographique des systèmes de corrosion prélevés

## 1.1 Analyse des matrices métalliques

Sur les deux types d'objet, l'attaque métallographique à l'aide du réactif Nital révèle la présence de ferrite et de zones carburées dans le métal des deux échantillons. Les zones hypoeutectoïdes (% C<0,8% mass) présentent une carburation variable, avec des zones ferrito-perlitiques, comme le montre les micrographies de la Figure 3.29.

**a) semelles** **b) Tube en fer**

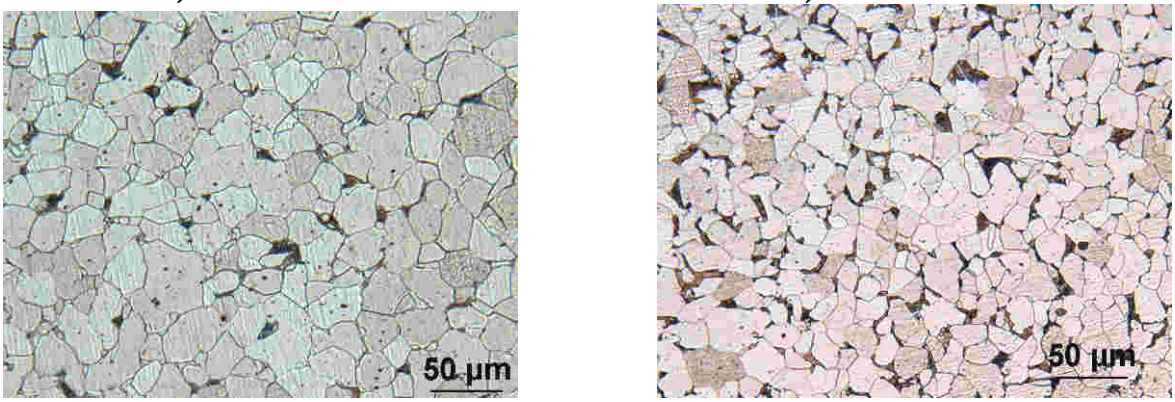



**Figure 3.29** : Micrographie optique, structures ferrito-perlitiques

Par ailleurs, l'absence de structures dite « fantômes » sur les micrographies optiques (Figure 3.30) réalisées après les attaques Oberhoffer sur ces échantillons indique que la teneur en phosphore dans le substrat métallique est soit inferieure à 1000 ppm, soit supérieure à 6000 ppm [106]. De plus, le fait que cet élément ne soit pas détecté par spectroscopie EDS dans le métal valide l'hypothèse d'une faible teneur en phosphore (<0,1%mass) [106-4]. Ceci est tout à fait compatible avec les procédés d'obtention du métal, postérieurs au 19$^{e}$ siècle et privilégiant la déphosphoration, vraisemblablement mis en œuvre pour les objets analysés.

**a) semelles** **b) Tube en fer**

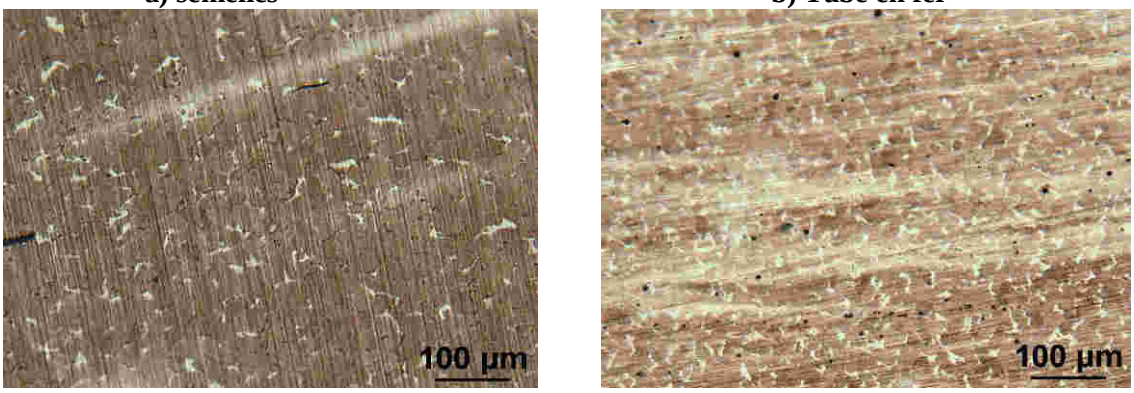



**Figure 3.30** : Micrographie optique, attaque Oberhoffer montrant l'absence de structures dites fantômes caractéristiques de la présence de phosphore

Selon la zone considérée dans le métal, la propriété inclusionnaire des tubes est variable. La surface de ces inclusions ne dépasse en générale pas de 5 à 10% de la surface totale de la section et leur répartition dans la matrice est totalement aléatoire Des analyses par microspectrométrie Raman (Figure 3.31) indiquent que certaines inclusions correspondent à l'eutectique fayalite-wüstite. Elles sont de tailles variées, pouvant aller de quelques micromètres à une vingtaine de micromètres.

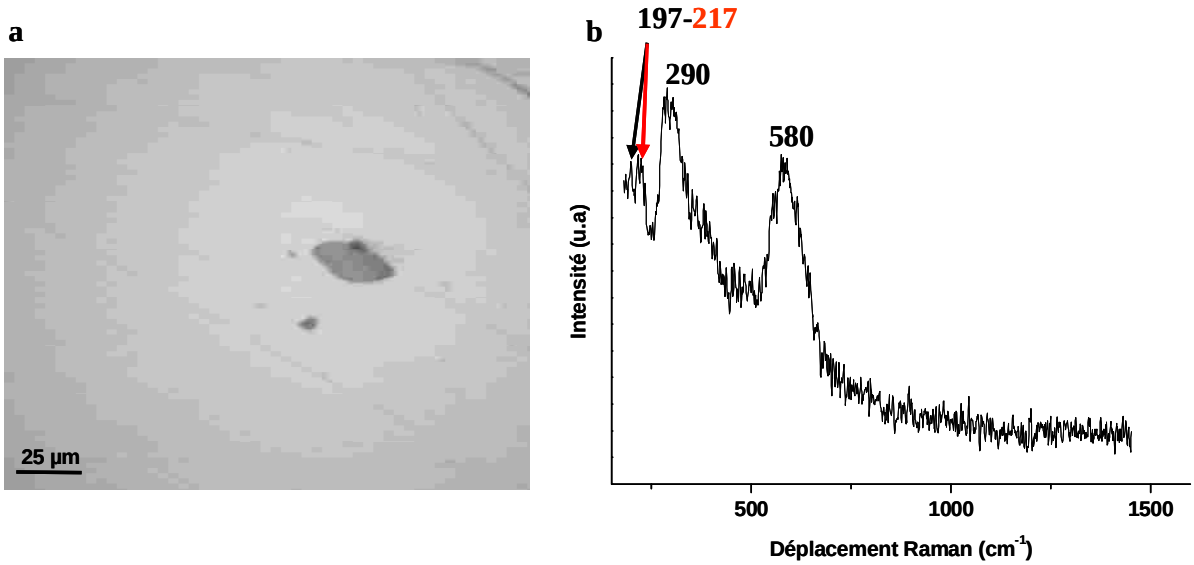



**Figure 3.31** : **a.** Micrographies optiques d'inclusion non métallique de type fayalite [4-106] dans la matrice ferritique (tubes) **b.** Spectre Raman associé. Condition d'acquisition : 100 secondes, 0,1 mW,∅ =3 µm

De plus, certaines inclusions analysées en EDS peuvent contenir de très fortes teneurs en manganèse pouvant varier entre 0% et 75%mass (Figure 3.32).

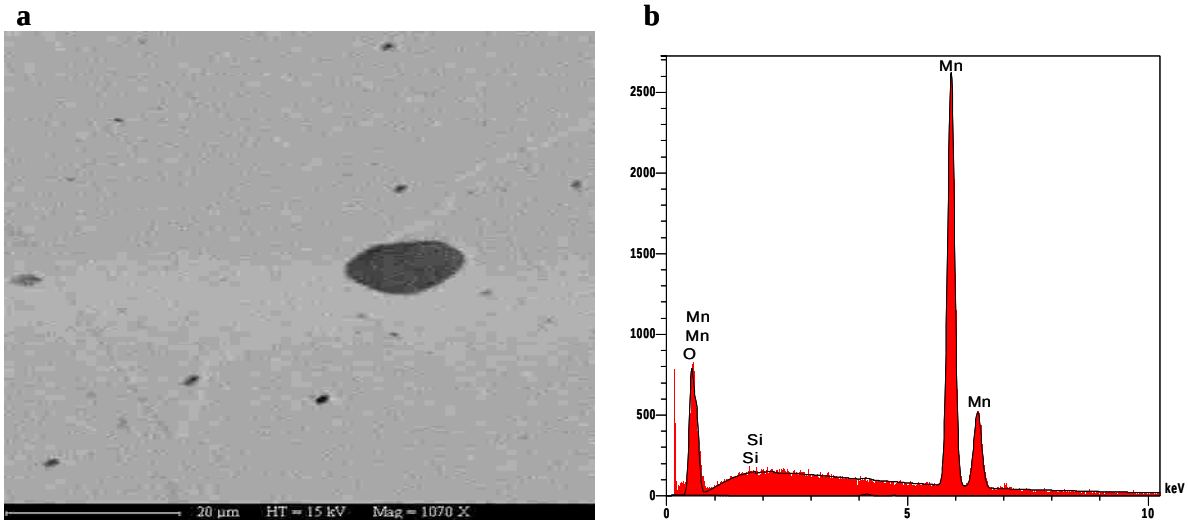



**Figure 3.32** : **a.** Photographie MEB - mode SE - d'inclusion non métallique **b.** analyse EDS-MEB des inclusions présentes dans le substrat métallique

Concernant les semelles, les analyses élémentaires des inclusions en spectroscopie EDS permettent de mettre en évidence plusieurs éléments tels que l'aluminium, le silicium, le potassium, le calcium, le soufre, et le chlore. Il est possible de relier la présence de ces éléments à l'élaboration primaire des semelles (Figure 3.33.b).

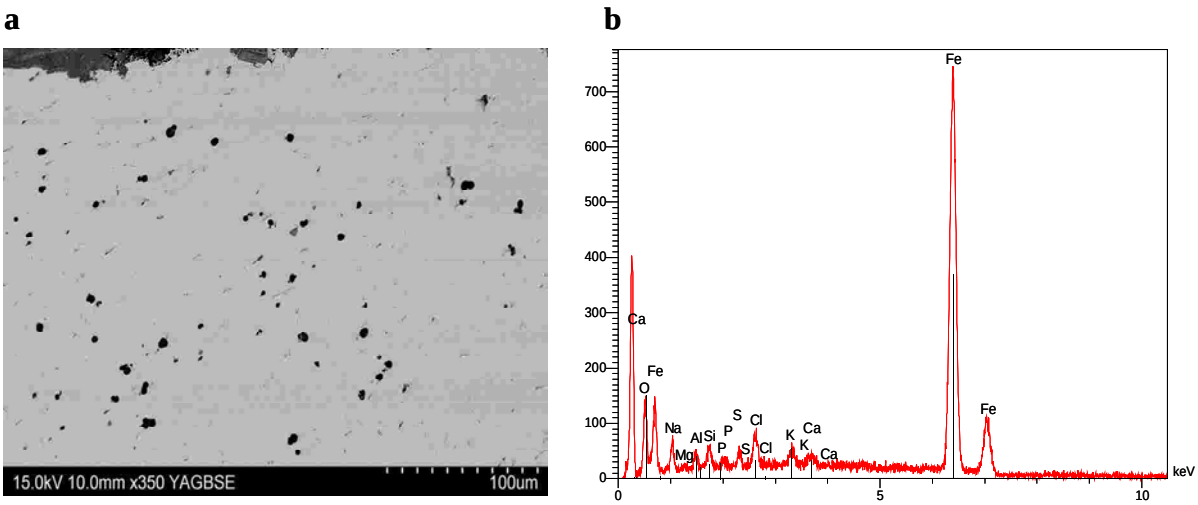



**Figure 3.33** : **a.** Micrographie MEB - mode SE - d'inclusions non métallique **b.** Analyses EDS-MEB des inclusions présentes dans le substrat métallique

## 1.2 Caractérisation de la couche de produits de corrosion (CPC)

### 1.2.1 Morphologie globale

En microscopie optique, les micrographies des CPC des deux types d'échantillons (semelles et tubes) présentent une couche assez dense, traversée par des fissures et parfois des marbrures plus claires (Figure 3.34.a). Celles-ci peuvent être connectées ou non au métal et présenter sur un même échantillon des nuances de coloration liées à des différences de composition ou densité. Les analyses élémentaires MEB-EDS, de la couche dense de produits de corrosion indiquent la présence majoritaire de fer en quantité variant de 42 à 82$\%_{mas}$ selon la phase identifiée, et d'oxygène en quantité variant de 15 à 30$\%_{mas}$ sur l'ensemble des échantillons.

Sur certaines zones, une surcouche externe plus poreuse est visible (Figure 3.34.b) et contient des éléments tels que l'aluminium (0-2,75$\%_{mas}$), le silicium (0-9$\%_{mas}$), le potassium, le soufre, le magnésium, comme l'indique le spectre d'analyse élémentaire EDS présenté dans la Figure 3.34.c. Ces éléments pourraient avoir été apportés par les minéraux des sols lors du stockage des pièces.

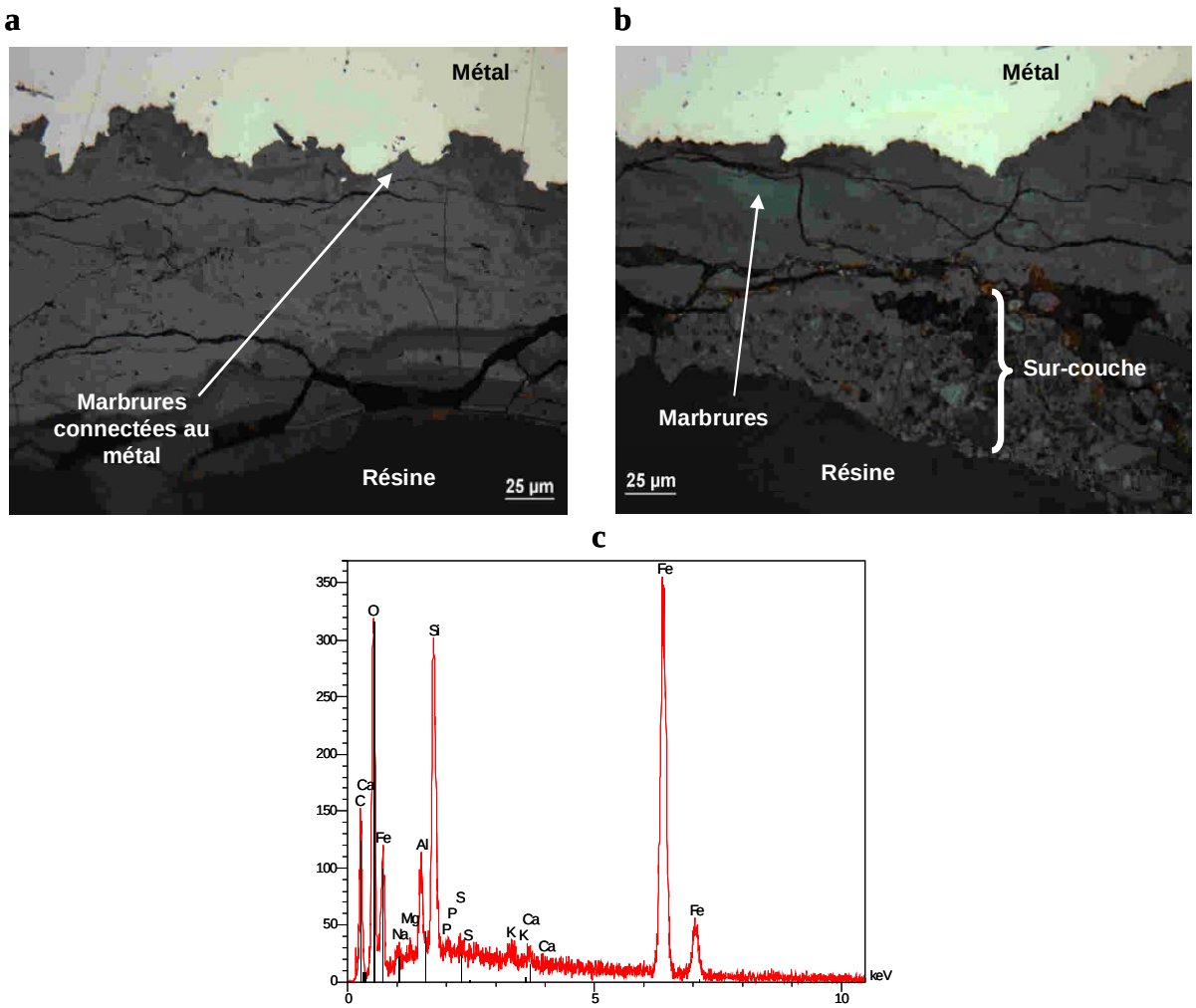



**Figure 3.34** : Micrographie optique en coupe transverse des CPC, **a.** sans surcouche **b.** avec surcouche **c.** analyse EDS acquis sur la surcouche (**a.** PR-4$S_3$3, **b.** PR-$S_3$6)

Les mesures des épaisseurs moyennes, ainsi que les valeurs maximales et minimales sont présentées sur la Figure 3.35. Ces paramètres montrent une hétérogénéité de l'épaisseur de la CPC avec une amplitude pouvant aller jusqu'à plusieurs dizaines voire des centaines micromètres sur un même échantillon. Sur les seize échantillons analysés, les valeurs oscillent entre 50 et 175 µm et l'épaisseur moyenne de la CPC est de 105 ± 26µm.

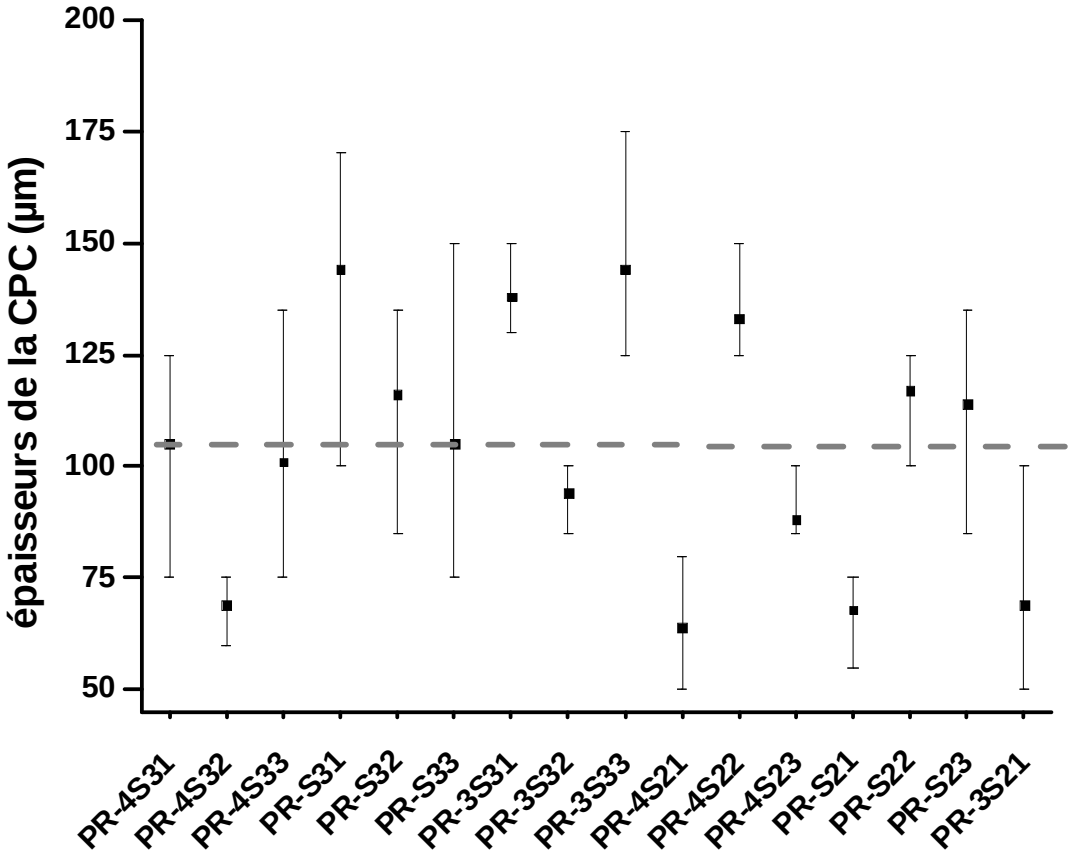



**Figure 3.35** : Epaisseurs moyennes de couches de produits de corrosion en microscopie optique. Le trait en pointillés correspond à la valeur moyenne sur l'ensemble des échantillons

Globalement, l'ensemble des échantillons analysés sur trois semelles différentes et trois tubes peuvent être classés en trois types de faciès de CPC. Les deux premiers sont observés uniquement dans les semelles, et le troisième est observé seulement dans les tubes en fer.

### 1.2.2 Premier type de faciès

Ce premier type de faciès montre une CPC constituée d'une matrice grise avec des marbrures plus claires, d'environ 10-15 µm d'épaisseur, dispersées dans la CPC et connectées au métal. En outre, des fissures parallèles à l'interface ont été observées sur toute l'épaisseur de la CPC. La Figure 3.36.a, présente une micrographie effectuée sur l'un des objets provenant de ce site.

Les analyses réalisées en microspectrométrie Raman sur les CPC mettent en évidence deux couches distinctes :

- Une première couche interne est formée essentiellement d'une matrice de goethite (phase caractérisée notamment par un pic à 380 $cm^{-1}$ (Figure 3.36.e), dans laquelle les marbrures claires sont composées de magnétite (Figure 3.36.c); (présence d'une bande fine vers 670 $cm^{-1}$) ou d'un mélange de magnétite-maghémite, (présence d'une large bande autour de 700 $cm^{-1}$ marquée

par la double bosse à 670 et 713 $cm^{-1}$(Figure 3.36.d). Il est important de noter que ces zones de magnétite-maghémite peuvent être connectées au substrat métallique.

- Une deuxième couche formée essentiellement de lépidocrocite (phase caractérisée entre autre par un pic à 250 $cm^{-1}$(Figure 3.36.b) peut être présente en bordure des fissures et majoritairement en zone externe de la CPC.

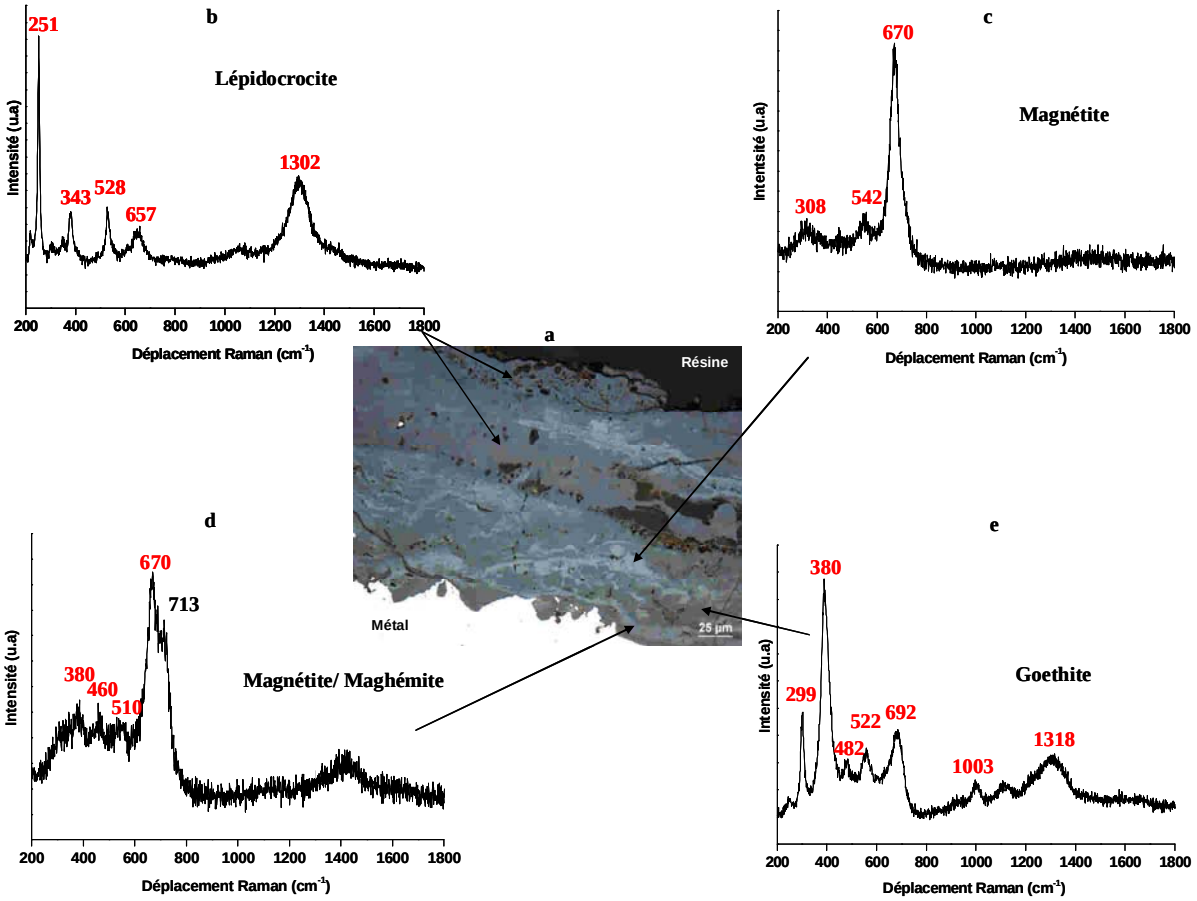



**Figure 3.36** : **a.** Micrographie optique, coupe transversale PR-$^{3}S_{3}1$, d'une couche de produits de corrosion, **b**, **c**, **d** et **e.** Spectres microspectrométrie Raman associés. Condition d'acquisition : 100 secondes, 0,1 mW,∅ =3 µm

Par ailleurs, des pointés réalisés en microdiffraction des rayons X en mode réflexion, avec une taille de faisceau de 30 x 600µ$m^2$ dans la zone analysée en spectrométrie Raman permettent de confirmer ces résultats. Les diffractogrammes obtenus montrent un mélange de phases à l'échelle du volume analysé (cf.Figure 3.37) : goethite, lépidocrocite. Il est difficile, dans ce type de mélange et avec cette technique, de distinguer maghémite de magnétite, car ces deux phases ont une structure cristalline très proche (spinelle inverse). Néanmoins, on constate que les pics de diffraction correspondant à l'un ou l'autre de ces deux composés sont présents sur le diffractogramme.

La goethite est identifiée sur tous les diffractogrammes. Ceci confirme qu'elle est présente dans l'ensemble de la CPC. De même la lépidocrocite a été identifiée dans la couche, mais majoritairement en zone externe.

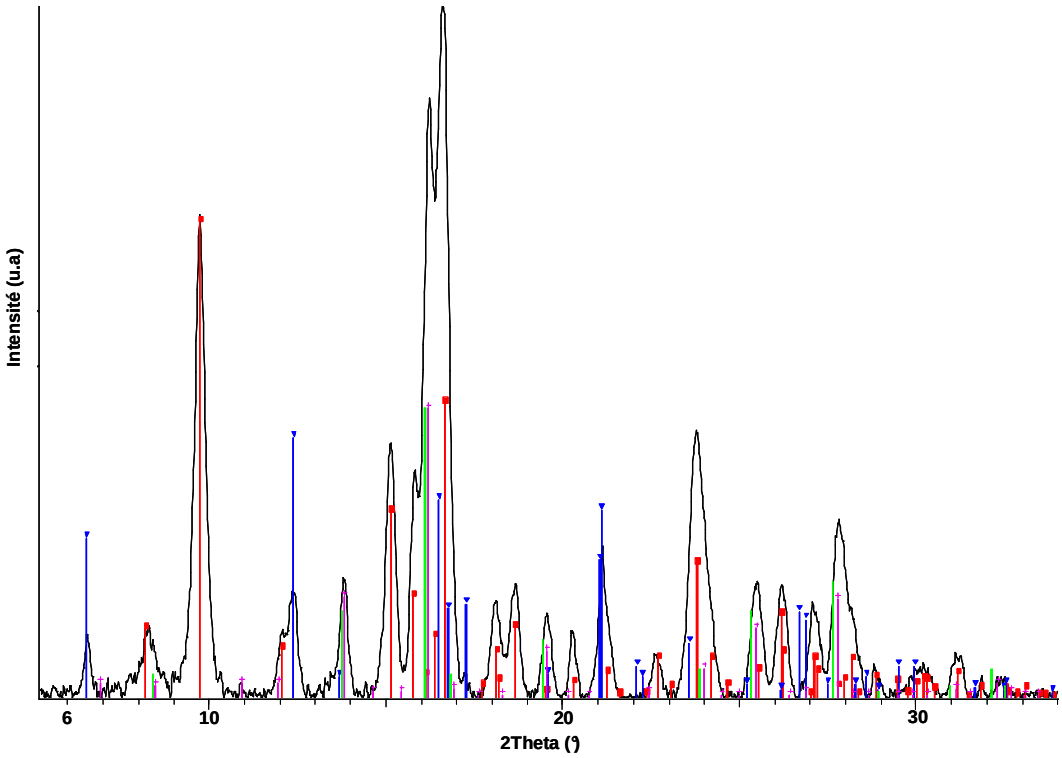



**Figure 3.37** : Diagrammes de microdiffraction des rayons X enregistrés près de la zone externe de la CPC sur un même échantillon. Identification de la goethite (carré rouge, JCPDF n°081-0464), de la lépidocrocite (triangles bleus, JCPDF n°44-1415), de la maghémite (croix roses, JCPDF n°39-1346), et de la magnétite (trait vert, JCPDF n°19-0629)

### 1.2.3 Deuxième type de faciès

Le deuxième type de faciès présente également deux couches : une couche interne formée essentiellement de goethite traversée de fissures et parfois de marbrures plus claires, et une couche externe plus poreuse constituée majoritairement de lépidocrocite (Figure 3.38).

Contrairement au premier faciès, les marbrures ou zones claires sont constituées de ferrihydrite (Figure 3.38.e), phase peu cristallisée de formule générale ($Fe_2O_3$, $nH_2O$), présente dans la CPC de façon connectée ou non au métal. Quelques pointés montrent également localement la présence d'un mélange de ferrihydrite-maghémite (Figure 3.38.c), identifiée par micro-spectrométrie Raman.

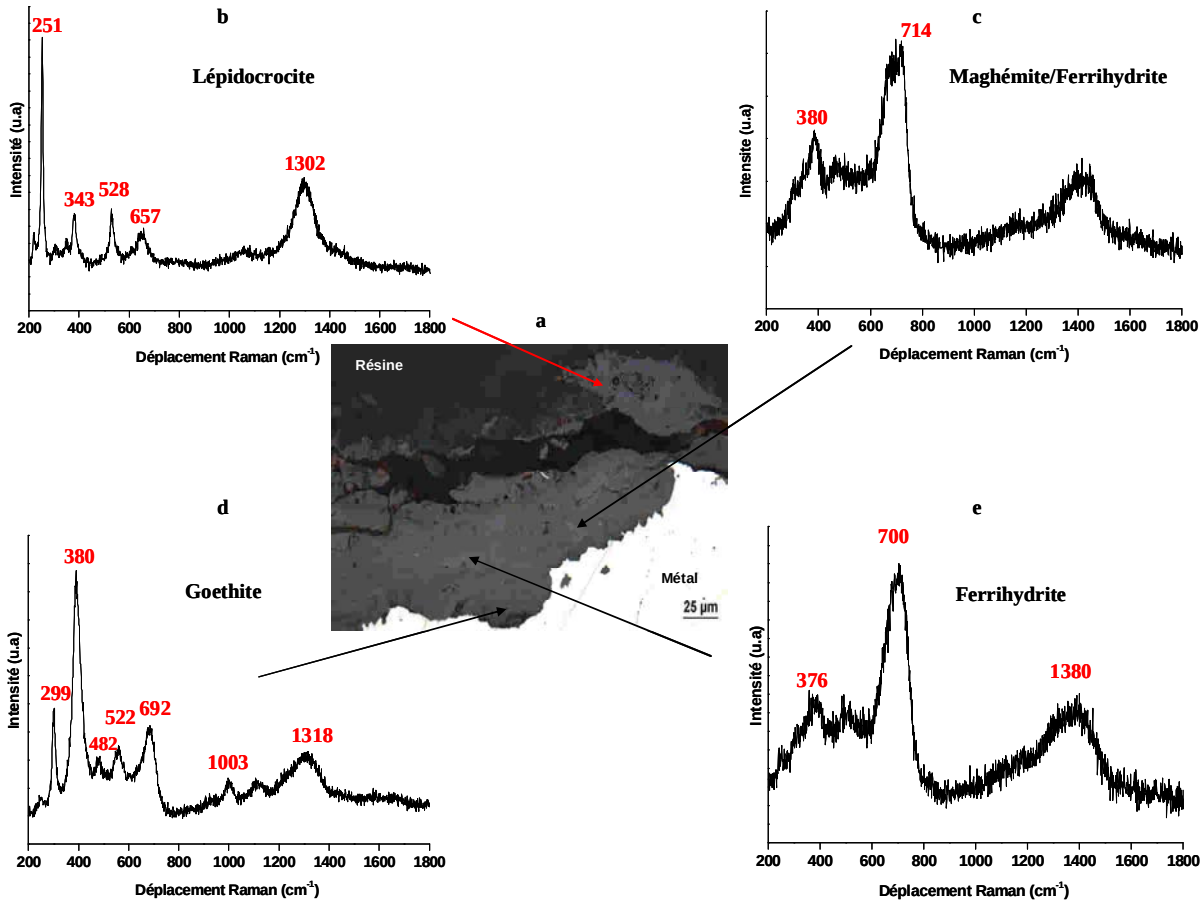



**Figure 3.38** : **a.** Micrographie optique, coupe transversale PR-$^{4}S_{3}1$, d'une couche de produits de corrosion. Spectres Raman associés **b**, **c**, **d** et **e.** Condition d'acquisition : 100 secondes, 0,1 mW,∅ =3 µm

L'analyse en micro-diffraction de rayons X permet de confirmer la présence de goethite et lépidocrocite. La présence de ferrihydrite, phase mal cristallisée est extrêmement difficile à identifier par XRD dans un mélange complexe de phases, comme c'est le cas ici, n'a pas pu être confirmée

### 1.2.4 Troisième type de faciès

Le troisième type de faciès a été observé uniquement sur les échantillons provenant des tubes (Figure 3.39). Il est caractérisé par la présence plus ou moins continue d'une longue bande claire identifiée en zone externe. Elle a une épaisseur comprise entre 10 et 25 micromètres et présente un aspect plus ou moins régulier selon les échantillons.
Les analyses µ-Raman de ces zones montrent que cette bande claire est constituée de magnétite (Figure 3.39.d) et de wüstite (Figure 3.39.b). Cette couche correspond très probablement à la calamine issue d'un travail à haute température pour la mise en forme du tube. De la goethite (Figure 3.39.c) et de la lépidocrocite (Figure 3.39.e), ont été également observées dans ces zones.

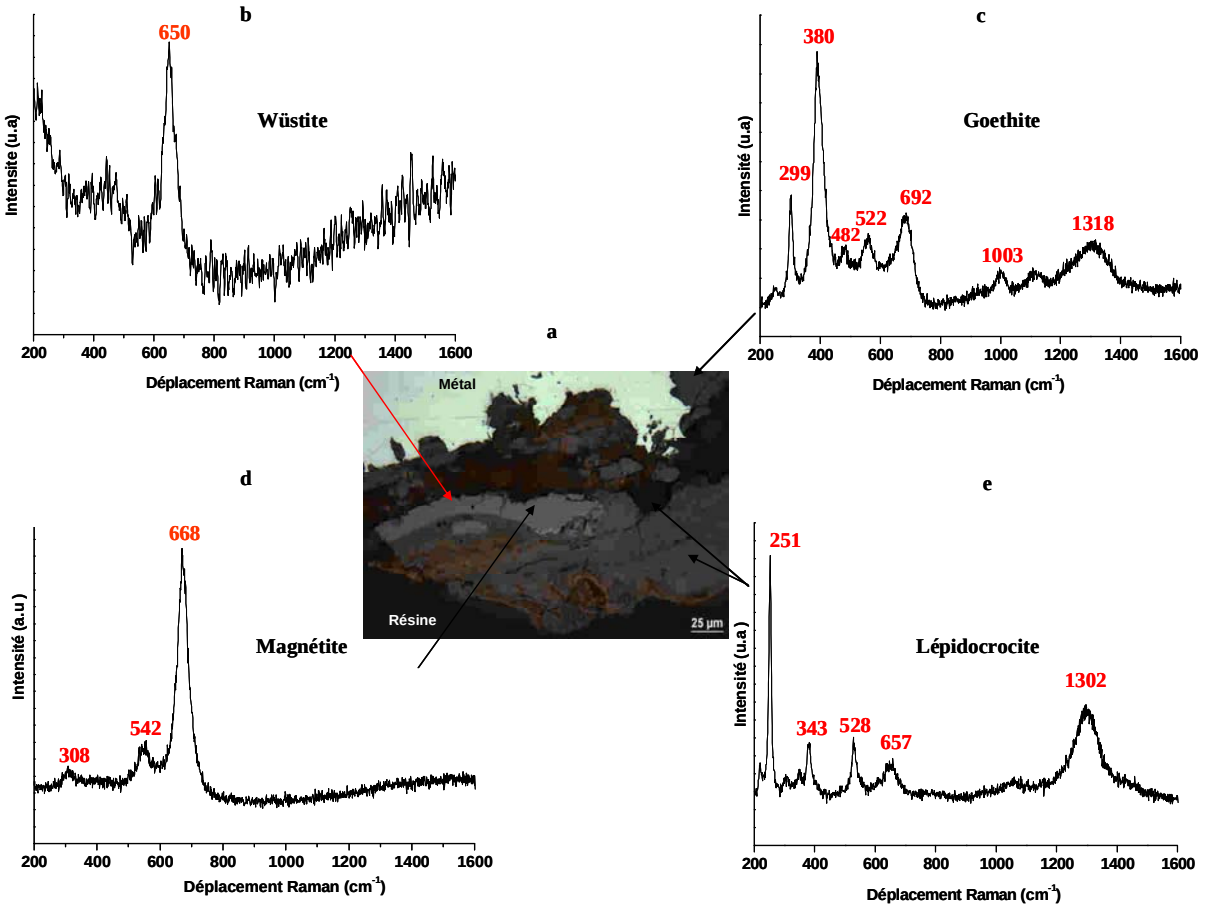



**Figure 3.39** : **a.** Micrographie optique d'une couche de produits de corrosion, **b**, **c**, **d** et **e.** Spectre Raman associés. Condition d'acquisition : 100 secondes, 0,1 mW,∅ =3 µm

### 1.2.5 Résumé

La combinaison de techniques d'analyses physico-chimiques, morphologiques, élémentaires et structurales des échantillons corrodés a permis de caractériser finement le système de corrosion développé sur deux types d'objets de la mine de Petite Rosselle.

Concernant la matrice métallique, les deux objets sont constitués d'aciers hypoeutectoïdes avec une teneur en phosphore inférieure à 0,1%. Les matrices métalliques contiennent peu d'inclusions. Ces inclusions sont vraisemblablement issues des phases d'élaboration. Leur faible nombre et petite taille confirment que les objets ont été obtenus par des techniques postérieures à l'apparition de l'affinage en phase liquide. Ainsi, comparé aux objets archéologiques plus anciens, élaborés par les procédés antérieurs ils contiennent très peu de particules de seconde phase, de même, les teneurs en phosphore sont relativement faibles comparées à des alliages ferreux d'âge plus ancien.

Concernant la couche de produits de corrosion (CPC), trois types de faciès ont été mis en évidence sur l'ensemble des échantillons analysés. Les résultats sont reproductibles

d'une semelle à une autre, on peut donc attribuer à chaque côté de la semelle un type de faciès.
Dans chaque type, la matrice des couches de corrosion est constituée de goethite dans laquelle des marbrures, plus ou moins connectées au métal, sont identifiées. Dans le facies type 1, les phases constituant les marbrures sont bien cristallisées et de type maghémite-magnétite. Dans le facies de type 2, ces marbrures sont majoritairement constituées de phases peu cristallisées de type ferrihydrite, et plus occasionnellement, de maghémite. Dans chacun des facies, de la lépidocrocite a été également observée localement en zone externe et près des fissures.
Un troisième type de faciès présente de façon évidente des traces d'oxydation à chaud (phase compacte de wüstite). Il ne sera pas considéré dans cette étude.
Il ressort de cette étude que les faciès de corrosion peuvent être classés selon deux types Figure 3.40:

- Facies 1 : système « maghémite-magnétite »,
- Facies 2 : système « ferrihydrite ».

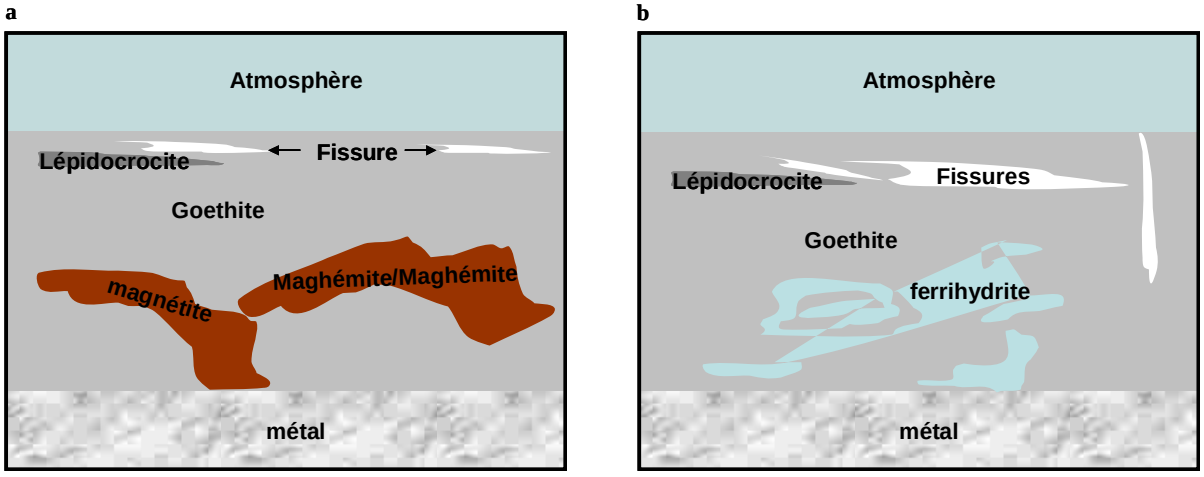



**Figure 3.40** : Schémas de synthèse du faciès de corrosion, **a.** faciès 1 « maghémite-magnétite », **b.** faciès 2 « ferrihydrite »

Le premier type de faciès est généralement observé dans le cas de la corrosion dans les sols où l'on trouve la goethite ($\alpha$-FeOOH) comme phase principale de la couche, toujours en contact avec le métal. De plus, sur les échantillons formés dans les sols, cette couche contient des marbrures plus claires, non reliées entre elles et constituées d'un mélange de magnétite ($Fe_3O_4$) et de maghémite ($\gamma$-$Fe_2O_3$). Des fissures apparaissent régulièrement dans la couche, de largeurs variant de quelques micromètres à quelques dizaines de micromètres, parallèles ou perpendiculaires à l'interface métal/produits de corrosion [107]. Par ailleurs, il est à noter que le facies contenant des marbrures composées d'un mélange de magnétite et de maghémite n'a jamais été observé auparavant dans le cas de la corrosion atmosphérique pluriséculaire. En effet, dans les travaux de Monnier et al notamment [4], la magnétite n'a jamais été identifiée dans les marbrures. Celles-ci n'étaient composées que de phases de valence (III) : maghémite, ferrihydrite, feroxyhyte et lépidocrocite. Pour les semelles, on peut

expliquer cette différence par le contexte particulier de corrosion lié au confinement au contact des traverses ou à la présence de composés provenant du sol.
Le deuxième facies est, quant à lui plutôt caractéristique de la corrosion atmosphérique.

# 2 Caractérisation électrochimique des produits de corrosion

Après avoir défini les faciès de corrosion formés sur les objets, nous allons maintenant étudier le comportement électrochimique de ces systèmes. Avant d'étudier le système « réel », il est nécessaire, pour la compréhension des mécanismes de s'intéresser à la réactivité, en travaillant sur des phases de référence (poudres pures).
Les poudres des composés du fer présentées dans le chapitre 2 décrites en détail dans l'Annexe A seront utilisées.

## 2.1 Etude des phases d'oxyde et d'oxyhydroxydes de fer en électrode à pâte de carbone

### 2.1.1 Aspect qualitatif : nature des espèces réduites et oxydées

L'étude voltampérométrique des différentes phases a été réalisée dans les conditions simulant la corrosion atmosphérique: $Na_2SO_4$ 0.1 mol/l à pH 7, avec une vitesse de balayage de 10 $mV.s^{-1}$ (annexe B).
La Figure 3.41, rassemble les voltampérogrammes (1$^{er}$ cycle) de chaque composé étudié et celui de la pâte de carbone sans composé électroactif, noté blanc.
Globalement le comportement de toutes les phases est très proche et ne présente pas de différences marquées.
Tous les composés de type oxyhydroxydes (FeOOH) présentent un voltampérogramme sensiblement identique, avec un pic de réduction noté $C_1$ à -1,06/-1,18V et un pic d'oxydation noté $A_1$ à -0,38/-0,45V (Figure 3.41 a, b, c, d) plus ou moins intense. Le potentiel de Nernst associé à ces deux pics d'oxydation et réduction est environ -0,7 V. Ce potentiel est très faible par rapport au potentiel standard du couple $Fe^{3+}/Fe^{2+}$ à +0,7 V. D'après certaines études [108], ces pics $C_1/A_1$ peuvent être attribués à l'échange électronique entre des espèces Fe(III) et Fe(II). Cependant, la largeur importante de ces pics correspond vraisemblablement à une somme de processus électrochimiques encore difficile à identifier clairement.
En ce qui concerne les oxydes, magnétite et maghémite, les voltampérogrammes obtenus ne présentent aucun pic de réduction dans le domaine électroactif étudié. Cependant, au cours du balayage retour, un pic d'oxydation $A_1$ correspondant à une oxydation du Fe(II) en Fe(III) est mesuré. Il est alors possible qu'une faible réduction de ces phases puisse s'effectuer à très bas potentiel (dans le « mur du solvant »), ce qui expliquerait le faible pic d'oxydation $A_1$ lors du balayage retour. Le même phénomène

a été observé lors d'une voltampérométrie cyclique faite sur une magnétite synthétisée à pH 8,4 par Allen et collaborateurs [109].

Pour ces oxydes, le potentiel de Nernst associé aux pics $A_1$ et $C_1$ est également très faible.

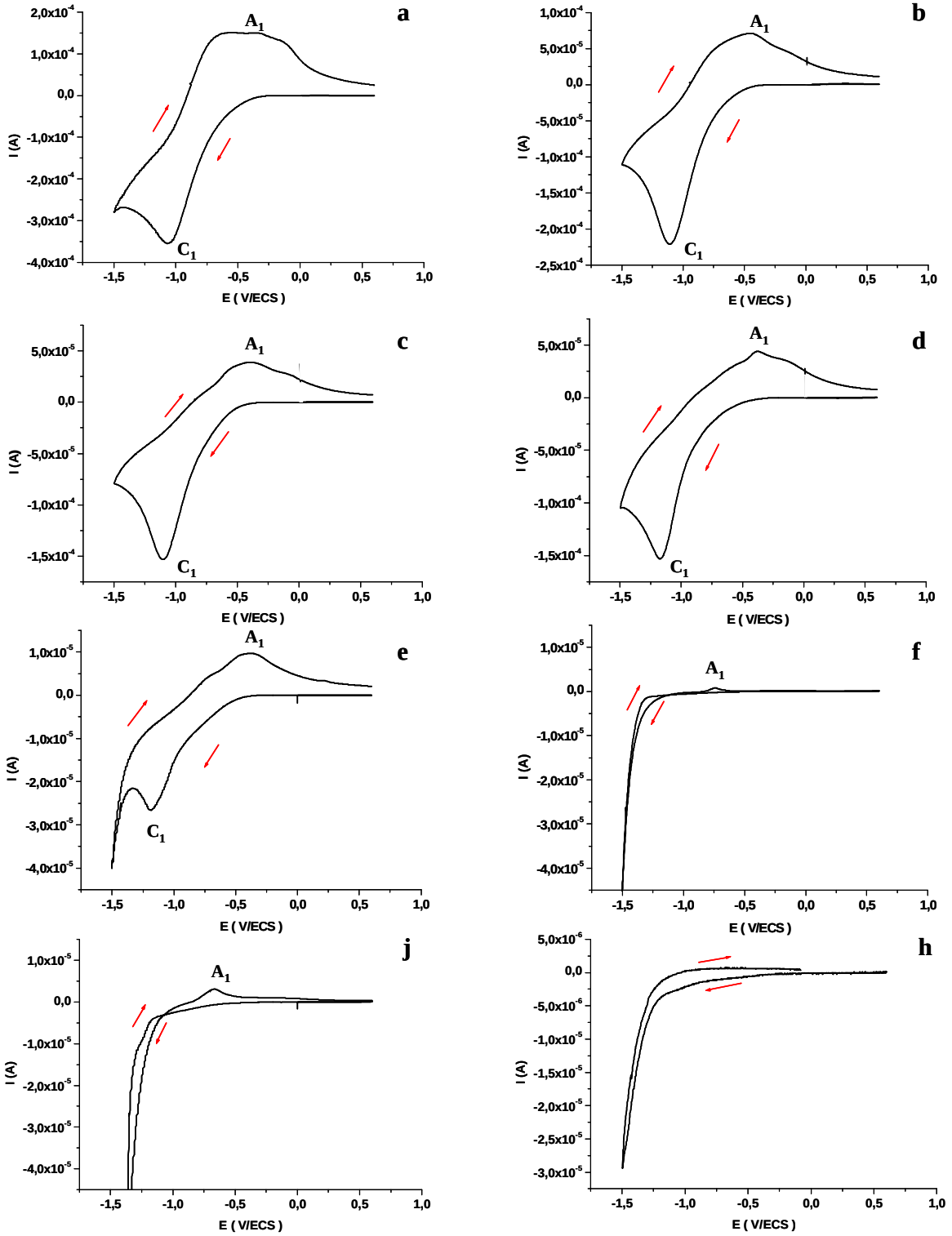



**Figure 3.41** : Voltampérogrammes obtenus avec une électrode à pâte de carbone de : **a.** ferrihydrite deux raies, **b.** ferrihydrite six raies, **c.** feroxyhyte, **d.** lépidocrocite, **e.** goethite **f.** maghémite **j.** magnétite et **h.** blanc, dans une solution de $Na_2SO_4$ $10^{-1}$M à pH 7

Une explication souvent évoquée dans la littérature pour expliquer le comportement électrochimique de ces phases en milieu acide est l'hypothèse d'une simple dissolution du composé en ions Fe(III) dissous, suivie par la réduction des ions hydratés formés. Ce mode de réduction/oxydation impliquerait en effet un comportement électrochimique quasi-identique de tous les oxyhydroxydes de fer, comme ce qui est observé dans notre étude.

#### 2.1.1.1 Comportement du couple $Fe^{3+}$(aq) / $Fe^{2+}$(aq) sur pâte de carbone

Pour vérifier cette hypothèse, la mesure du voltampérogramme du couple de $Fe^{3+}/Fe^{2+}$ a été effectuée d'une part sur une électrode à pâte de carbone seule dans une solution de chlorure de fer(III) ($FeCl_3$ $10^{-1}$ M à pH 2-3), et d'autre part par l'ajout cette dernière sur une électrode à pâte de carbone contenant une phase de référence (ferrihydrite six raies).

Le voltampérogramme (Figure 3.42) obtenu sur une électrode à pâte de carbone seule (blanc) dans une solution de $FeCl_3$, présente deux pics de réduction notés $C_0$ et $C_1$ correspondant à la réduction de $Fe^{3+}$ en $Fe^{2+}$ puis de $Fe^{2+}$ en $Fe^0$, au cours du balayage aller, et deux pics d'oxydation $A_0$ et $A_1$ correspondant à l'oxydation de $Fe^0$ en $Fe^{2+}$ et de $Fe^{2+}$ en $Fe^{3+}$, au cours du balayage retour.

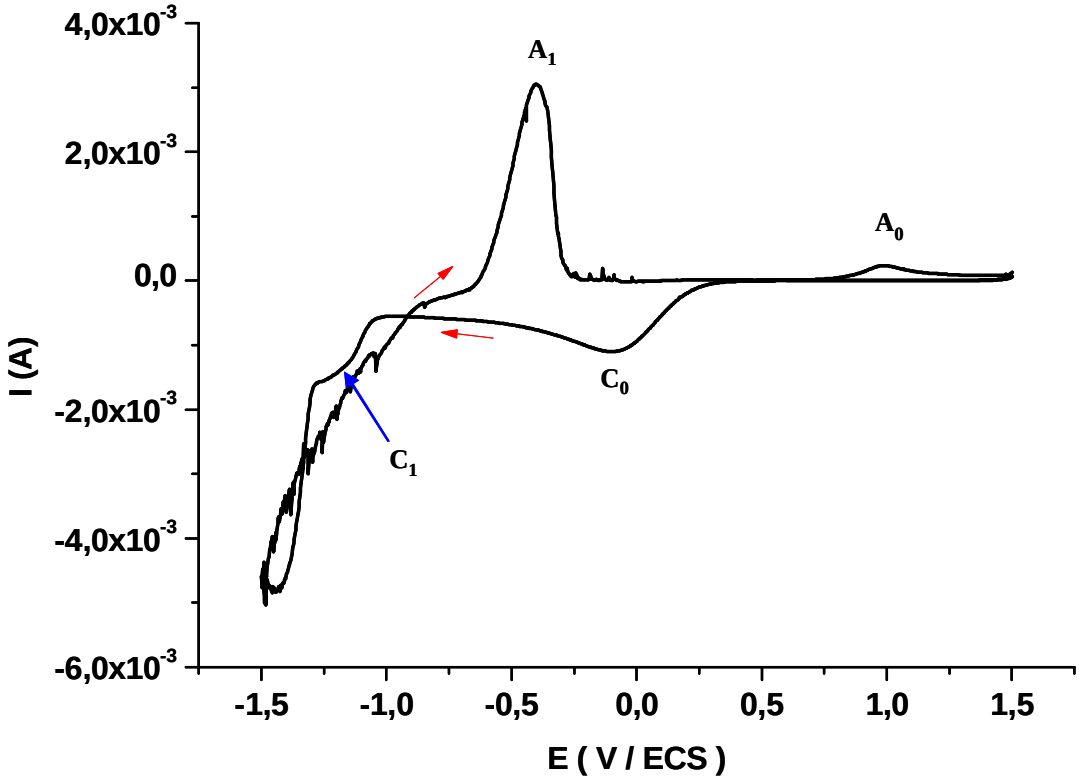



**Figure 3.42** : Voltampérogramme (1er cycle) obtenue avec une électrode à pâte de carbone dans une solution de $FeCl_3$, $10^{-1}$M à pH 2-3

Dans ce cas, le potentiel de Nernst associé aux pics $A_0$ /$C_0$ est d'environ +0,5 V, ce qui correspond bien au potentiel du couple $Fe^{3+}/Fe^{2+}$ en solution corrigé du pH. De même ;

le potentiel associé aux pics $A_1/C_1$ correspond au potentiel du couple $Fe^{2+}/Fe$ en solution.

L'ajout de $FeCl_3$ sur une électrode à pâte de carbone qui contient la ferrihydrite six raies (Figure 3.43) permet de constater que les larges pics $A_0'$ et $C_0'$ de la ferrihydrite ne peuvent pas être attribués à l'échange électronique du couple $Fe^{3+}/Fe^{2+}$ en solution. Par contre, le large pic de réduction $C'_0$ situé autour de -1 et -1,25 V est sans doute attribuable à la contribution de deux processus électrochimiques : la réduction de Fe (III) en Fe(II) vers -1 V, et la réduction de Fe(II) en Fe(0) vers -1,25 V. La même remarque peut être faite pour le pic large $A_0'$.

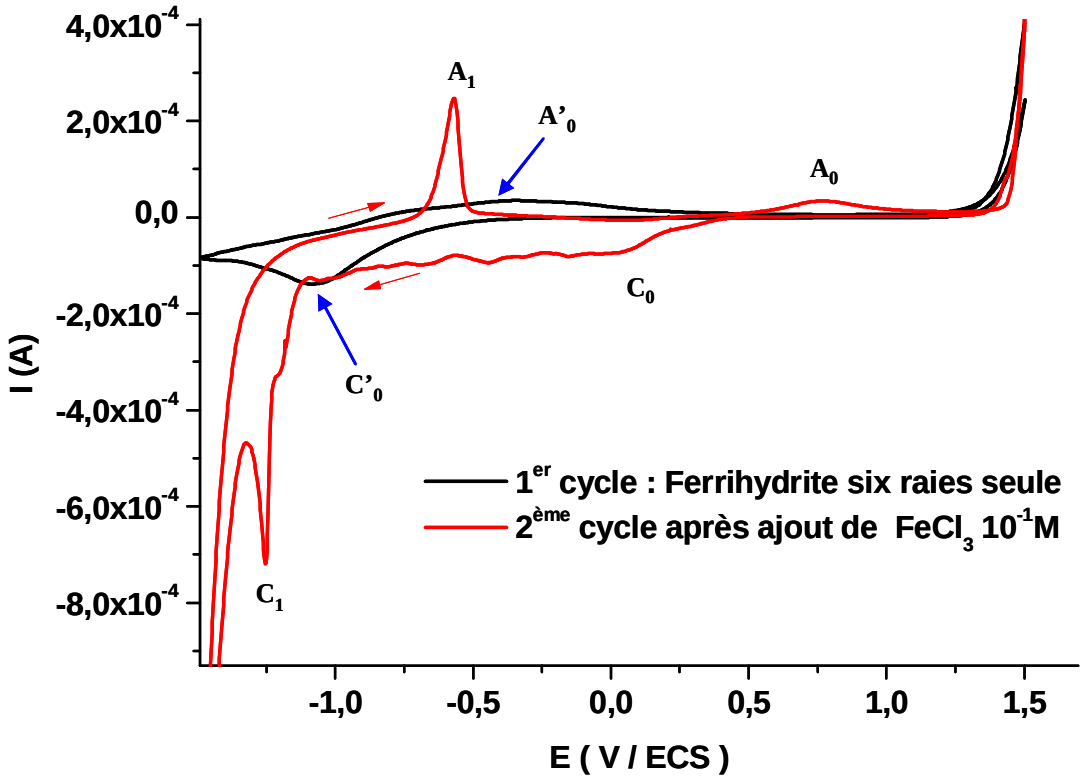



**Figure 3.43** : Voltampérogrammes obtenus avec une électrode à pâte de carbone de ferrihydrite six raies, dans une solution de $FeCl_3/Na_2SO_4$, $10^{-1}$M à pH 2-3

En résumé, la simple comparaison des voltampérogrammes des phases et de la solution de $FeCl_3$, montre que les pics d'oxydation et de réduction des phases dans notre milieu ne peuvent pas correspondre à l'oxydation et réduction des ions $Fe^{2+}$ et $Fe^{3+}$ dissous en solution.

#### 2.1.1.2 Proposition d'attribution des pics $A_1$ et $C_1$

Au regard des potentiels mesurés pour les pics de réduction et d'oxydation des phases, le transfert électronique se déroule à très bas potentiel. L'espèce formée est donc très réductrice.

Certaines études en géochimie font également état d'une espèce Fe(II) très réductrice dans les eaux de surface à pH neutre, espèce associée aux phases de type FeOOH [110].

Les études expérimentales et les calculs théoriques de Charlet et Liger [110] montrent en effet que des ions $Fe^{2+}$ adsorbés sur les phases de type FeOOH ou magnétite, maghémite peuvent présenter un caractère réducteur très fort et atteindre des potentiels électrochimiques très bas de l'ordre de -0,5 V à -0,6 V /ECS (Figure 3.44).

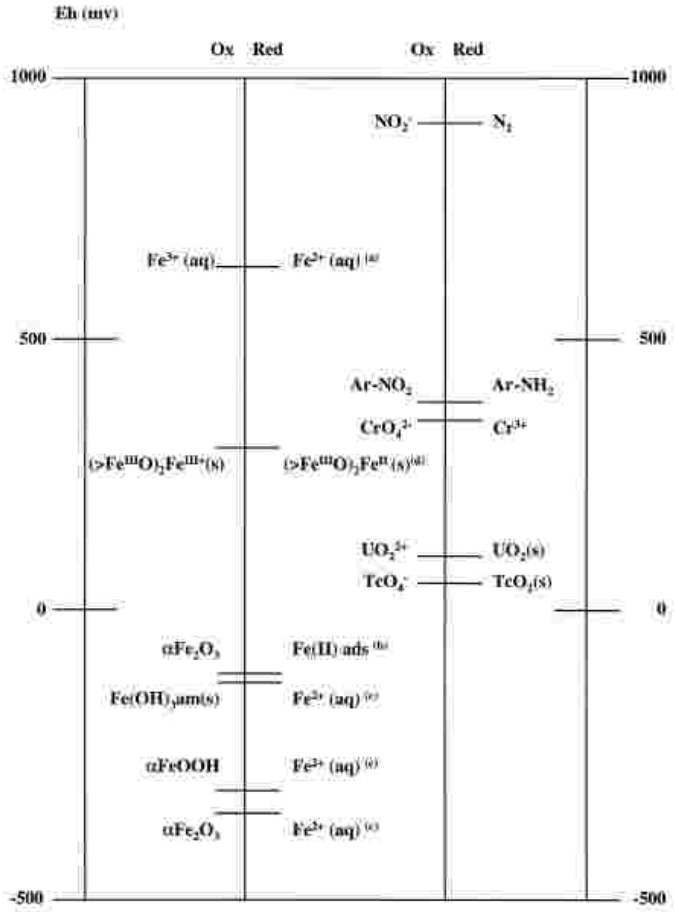



**Figure 3.44** : La représentation des potentiels des couples redox de Fe(II) adsorbé par rapport à l'électrode normal à hydrogène, sur les phases de type α-FeOOH, α-$Fe_2O_3$ à pH 7 [110]

D'après ces études récentes, les pics $A_1$ et $C_1$ observés dans notre cas peuvent donc correspondre à un processus d'électrodissolution, tel que :

$FeOOH + e^- + 3H^+ \rightarrow Fe^{2+} + 2H_2O$

Ce processus peut également être décrit en considérant les sites de surfaces des oxyhydroxydes symbolisés par $\equiv Fe^{III}OH$ et l'échange électronique des espèces Fe(II) adsorbées en surface des grains des phases symbolisées par $\equiv Fe(III)OFe(II)^+$, tel que :

$FeOOH + \equiv Fe^{III}OH + e^- + 2H^+ \rightarrow \equiv Fe(III)OFe(II)^+ + 2H_2O$

### 2.1.2 Aspect quantitatif : évaluation de la réactivité

Malgré les incertitudes sur la nature de l'échange électronique, la Figure 3.45, rassemblant les voltampérogrammes de tous les composés étudiés, permet de les classer en fonction de leur intensité maximale de réduction.

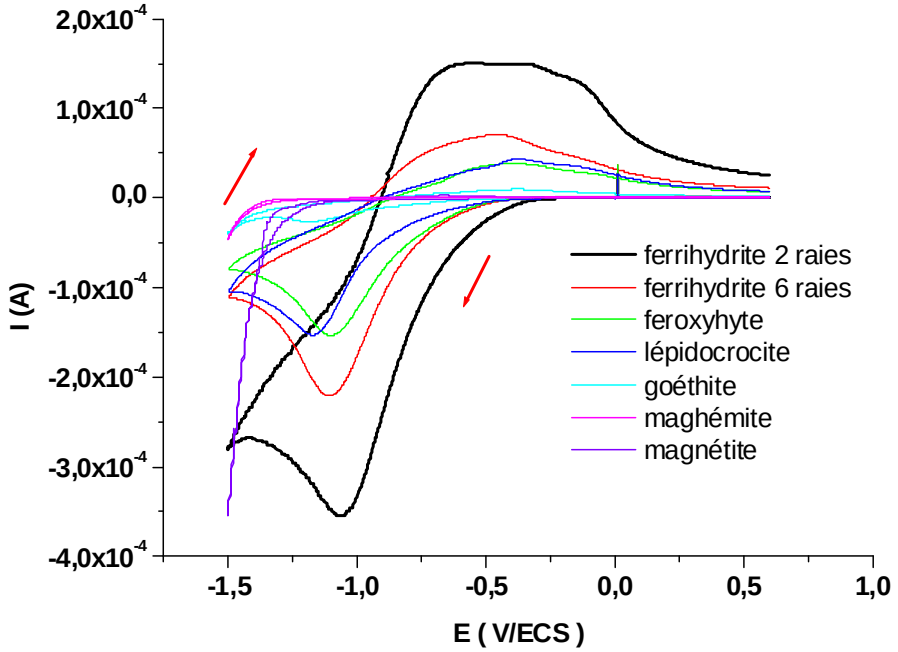



**Figure 3.45** : Voltampérogrammes (1er cycle) obtenus avec une électrode à pâte de carbone de tous les oxydes et oxyhydroxydes de fer étudiés, dans une solution de $Na_2SO_4$ 0,1M à pH 7

**Tableau 3.9** : Valeurs d'intensités de réduction pour chaque composé étudié par la voltampérométrie cyclique

| **Phases** | **Courant de réduction ~$I_{Rmax}$ (A)** |
|---|---|
| Ferrihydrite 2 raies | - $3{,}55.10^{-4}$ |
| Ferrihydrite 6 raies | - $2{,}22.10^{-4}$ |
| Feroxyhyte | - $1{,}54.10^{-4}$ |
| Lépidocrocite | - $1{,}53.10^{-4}$ |
| Goethite | - $2{,}63.10^{-5}$ |
| Maghémite | - |
| Magnétite | - |

Ainsi, l'intensité maximale de réduction des phases $I_{RMax}$ a été choisie comme paramètre pour effectuer un classement :

- Les ferrihydrites deux et six raies ont une réponse électrochimique présentant une intensité de courant de réduction plus élevée. Ces composés peuvent donc être considérés comme les phases les plus réactives en réduction.

- Un second groupe est constitué de feroxyhyte et lépidocrocite qui présentent la même réponse. Il correspond à des composés moins réactifs.

- La goethite est une phase qui réagit peu lors de la réduction.

- La maghémite et la magnétite, quant à elles, peuvent être considérées comme non réductibles dans les conditions du test.

Ces résultats sont cohérents avec le classement obtenus par Antony [54] :

**Ferrihydrite 2 raies > ferrihydrite 6 raies > feroxyhyte ~ lépidocrocite > goethite > magnétite-maghémite**.

Il est intéressant de noter que la réactivité en réduction électrochimique des différentes phases est corrélée simultanément à la solubilité de ces phases, comme le montre la Figure 3.46, et à la cristallinité.

En effet, les ferrihydrites et feroxyhyte sont généralement bien moins cristallisées que les oxyhydroxydes de type goethite et la lépidocrocite.

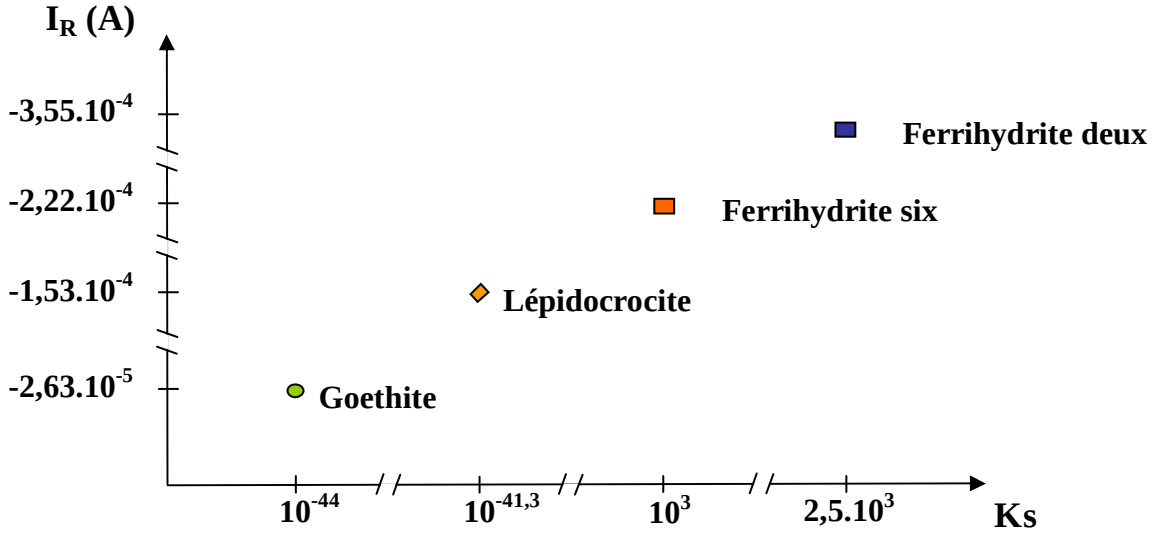



**Figure 3.46** : Evolution de la réactivité des phases en fonction de leur produit de solubilité

Certaines études [54] montrent également que les oxyhydroxydes mal cristallisés ont également des surfaces spécifiques plus importantes.

Il est donc fort probable que les différences de réactivité entre les phases, caractérisées par $I_{RMax}$ soit principalement la conséquence de la différence de cristallinité et de la surface spécifique.

D'un point de vue analytique, l'étude électrochimique des produits de corrosion a ainsi montré qu'il est possible de caractériser la réactivité électrochimique en terme d'intensité des processus de réduction/oxydation, mais qu'il est impossible d'utiliser les mesures électrochimiques pour identifier les phases mises en jeux dans des échantillons inconnus. Cependant, les essais réalisés sur les semelles montrent qu'il sera nécessaire de procéder à un échantillonnage très important afin d'assurer une étude statistique suffisamment étoffée pour que les résultats soient exploitables.

## 2.2 Caractérisation de la réactivité électrochimique des produits de corrosion

Après avoir étudié les réactivités des phases pures de référence, nous nous sommes intéressés à la réactivité électrochimique des produits de corrosion issus des deux types de faciès de corrosion : facies 1 « système maghémite-magnétite », facies 2 « système ferrihydrite ».

Pour chaque faciès, des produits ont été soigneusement grattés sur trois semelles différentes et une caractérisation par diffraction des rayons X a été réalisée afin de vérifier les phases présentes. L'analyse des produits de corrosion grattés est en bon accord avec les analyses réalisées en microspectrométrie Raman et diffraction des rayons X sur les coupes transversales (Figure 3.47 et Figure 3.48).

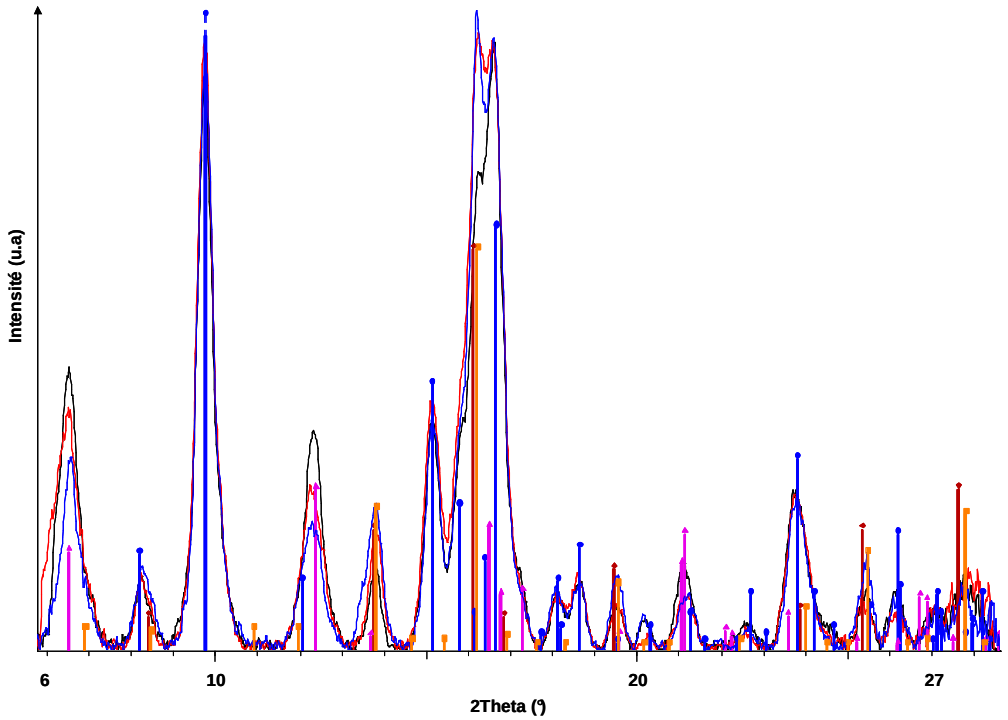



**Figure 3.47** : Diagrammes des diffractions des rayons X enregistrés sur des produits de corrosion grattés du système « maghémite-magnétite », sur trois semelles $S_1$ (noir), $S_2$ (rouge) et $S_3$ (bleu). Identification de la goethite (ronds bleus, JCPDF n°081-0464), de la lépidocrocite (triangles roses, JCPDF n°44-1415), de la maghémite (carré marron claire, JCPDF n°39-1346), et de magnétite (triangles marron foncé, JCPDF n°19-0629).

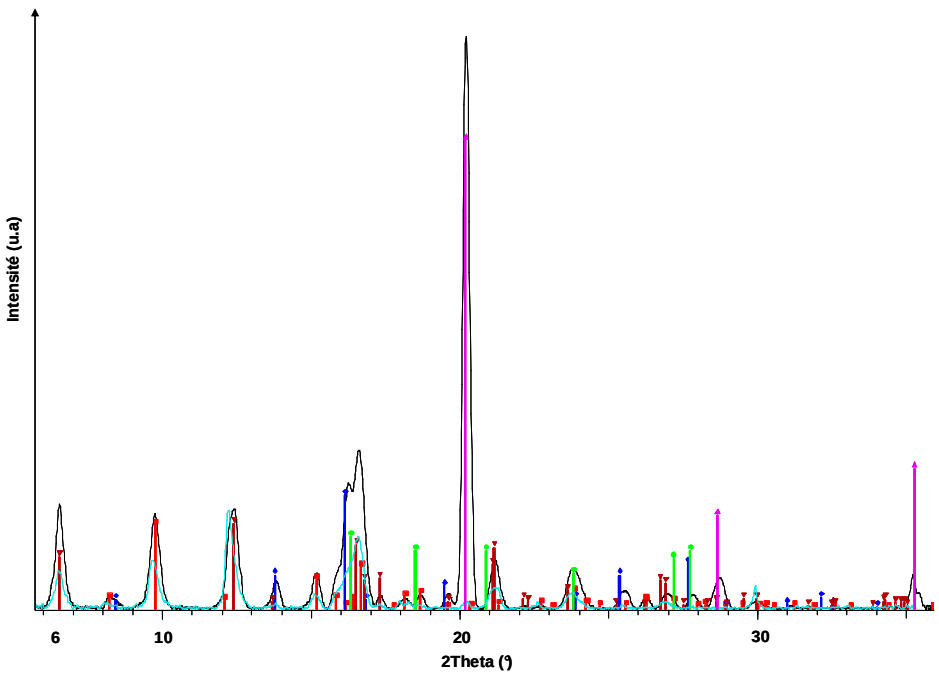



**Figure 3.48** : Diagrammes des diffractions des rayons X enregistrés sur des produits de corrosion grattés du système « ferrihydrite », sur deux semelles $S_1$ (noir) et $S_3$ (bleu ciel). Identification de la goethite (carrés rouges, JCPDF n°081-0464), de la lépidocrocite (triangles marrons, JCPDF n°44-1415), de la maghémite (carrés bleus, JCPDF n°39-1346), de la magnétite (carrés bleus, JCPDF n°19-0629) et du métal (triangles roses, JCPDF n°06-0696).

Les analyses électrochimiques ont été effectuées avec la même méthodologie que celle employée pour les composés de références (électrode à pâte de carbone dans $Na_2SO_4$ à $10^{-1}$M à pH 7). La Figure 3.49 rassemble les courbes voltampérométriques de trois produits grattés notés $S_1$, $S_2$ et $S_3$ pour les deux types de faciès de corrosion, le premier étant « maghémite-magnétite » et le second « ferrihydrite ». Les voltampérogrammes présentent deux pics de réduction mal définis notés $C_0$ et $C_1$ (situés respectivement à ~-1,11Vet -1.31V) au cours du balayage aller, et deux pics d'oxydations notés $A_0$ et $A_1$ (situés respectivement à ~ -,58V et -0.14V) au cours du balayage retour. Par comparaison avec les voltampérogrammes des phases pures, les pics d'oxydation des produits grattés sont légèrement décalés vers les potentiels anodiques.

On peut noter que les réactivités électrochimiques ($I_{RMax}$) sur les produits de corrosion grattés varient également en intensité, celle-ci est globalement peu intense d'une semelle à l'autre; ceci peut être expliqué par la proportion des différentes phases, plus ou moins réactives, dans le mélange.

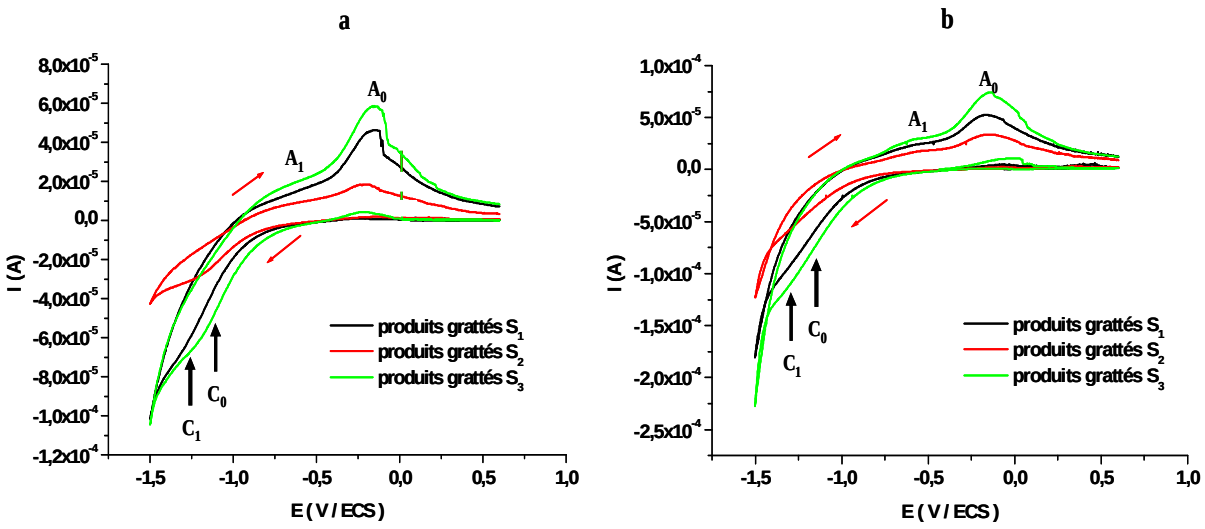



**Figure 3.49** : Voltampérogrammes (1er cycle) obtenus avec une électrode à pâte de carbone : **a.** Produits de corrosion grattés sur le système « ferrihydrite » **b.** Produits de corrosion grattés sur le système « maghémite-magnétite » dans $Na_2SO_4$ $10^{-1}$M à pH 7

Nous avons cherché à valider s'il était possible de différencier la réponse électrochimique des produits de corrosion grattés sur les deux types de faciès de corrosion en utilisant les réponses électrochimiques des phases de références.

La Figure 3.50, montre la superposition des voltampérogrammes des phases de références présentes dans le faciès et des produits grattés issue du même faciès. Pour le faciès de corrosion « ferrihydrite », les réponses électrochimiques sont proches; en effet, les pics de réduction obtenus lors du balayage aller sont situés autour des pics de référence. De même lors du balayage retour, le large pic d'oxydation de la ferrihydrite deux raies synthétique englobe ceux de produits grattés (Figure 3.50.a).

En ce qui concerne l'autre faciès de corrosion « maghémite-magnétite», les pics de réduction sont également situés autour des autres pics des phases de référence (Figure 3.50.b).

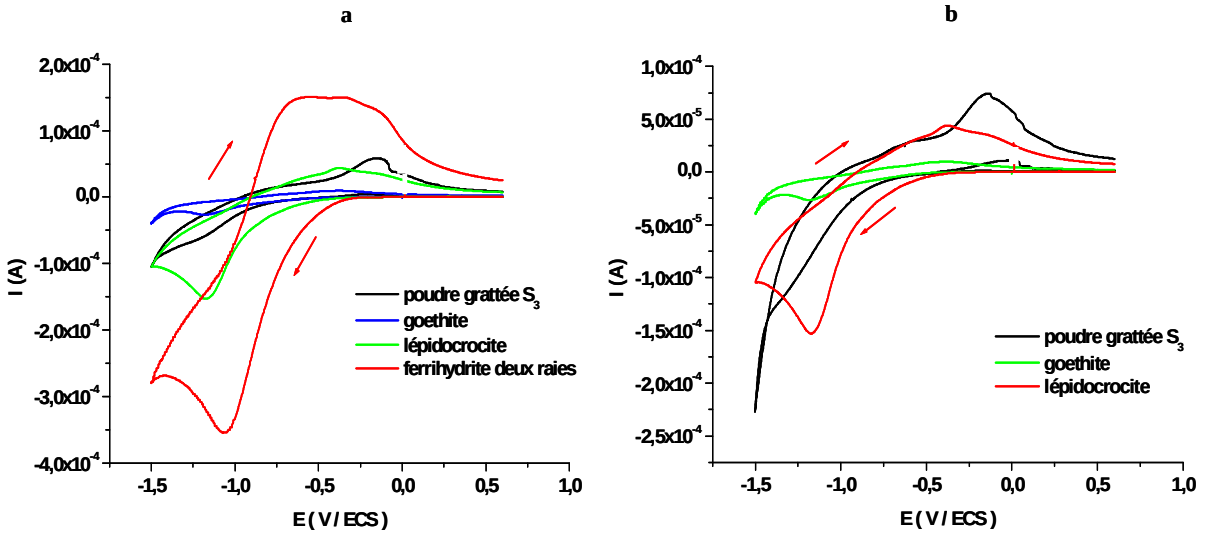



**Figure 3.50** : Voltampérogrammes (1er cycle) obtenus avec une électrode à pâte de carbone sur : **a**. Produits de corrosion grattés sur le système « ferrihydrite » **b**. Produits de corrosion grattés sur le système « maghémite-magnétite » dans $Na_2SO_4$ $10^{-1}$M à pH 7

Comme le montre la Figure 3.50, la caractérisation de la réactivité électrochimique des produits de corrosion reste très aléatoire. Notamment, il semble raisonnablement impossible de caractériser les produits de corrosion par la simple mesure électrochimique.

# 3 Comportement électrochimique du système « métal/produits de corrosion »

Après avoir caractérisé les produits de corrosion des deux faciès de corrosion, le système dit « ferrihydrite » et le système dit « maghémite-magnétite », le comportement électrochimique des deux systèmes « métal/produits de corrosion » a été étudié par spectroscopie d'impédance électrochimique sur des échantillons préparés selon la méthode décrite au chapitre 2, dans une eau corrosive de référence contenant des chlorures, sulfates et hydrogénocarbonates (pH=8,3), notée eau ASTM [111].

## 3.1 Système « ferrihydrite »

Dans l'eau ASTM, le potentiel de corrosion de ce système est de -370 mV/ECS après 2 heures et décroit jusqu'à -404 mV après 50 heures d'immersion (Figure 3.51). Le potentiel de corrosion atteint rapidement une valeur stable, ce qui indique que la couche de produit de corrosion atteint très rapidement un état d'équilibre dans cet électrolyte.

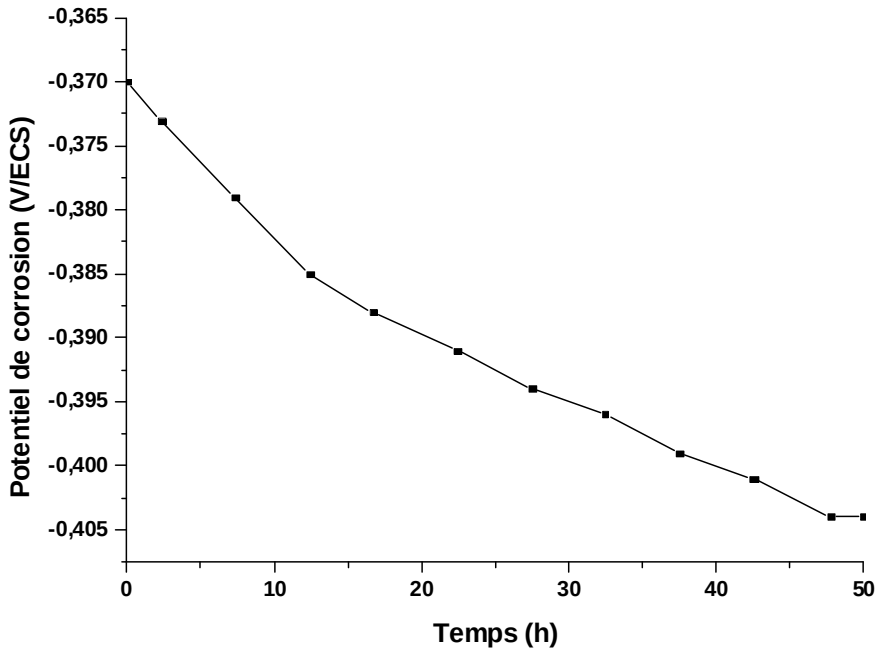



**Figure 3.51** : Potentiel de corrosion en fonction du temps du faciès de corrosion « ferrihydrite » en immersion dans ASTM

Les spectres d'impédance (Figure 3.52) en fonction du temps d'immersion sont très rapidement identiques et confirment que le système atteint rapidement son état d'équilibre dans le milieu.

Les diagrammes d'impédance en représentation de Nyquist peuvent être décrits à l'aide de 3 principales constantes de temps :

- A très haute fréquence (environ $10^4$ Hz) : La première boucle capacitive est caractérisée par une très faible capacité (environ $10^{-7}$ F.cm$^{-2}$) si on évalue la résistance associée à ce phénomène à environ 1 kΩ.cm$^2$. Cette valeur de capacité est plus petite que la valeur habituelle d'une capacité de double couche ($10^{-5}$ F.cm$^{-2}$) et peut être attribuée à une capacité de film d'oxyde directement en contact avec le métal de l'ordre de 1 µm.
- A moyenne fréquence (environ $10^3$ à $10^2$ Hz) : La deuxième constante de temps est caractérisée par une boucle très aplatie sur le diagramme de Nyquist. Elle est attribuée à l'impédance d'une couche poreuse.
- A basse fréquence (environ $10^{-1}$ à $10^{-2}$ Hz) : La troisième constante de temps est clairement imputable à un phénomène de diffusion à travers les pores de la couche de produits de corrosion, l'impédance montrant un angle d'environ 30° avec l'axe des réels sur le diagramme de Nyquist [112]. Cette impédance de diffusion peut être due à la diffusion de l'oxygène dissous à travers la couche épaisse de produits de corrosion, comme cela est considéré par plusieurs auteurs [113], ou la diffusion d'ions fer à travers cette même couche.

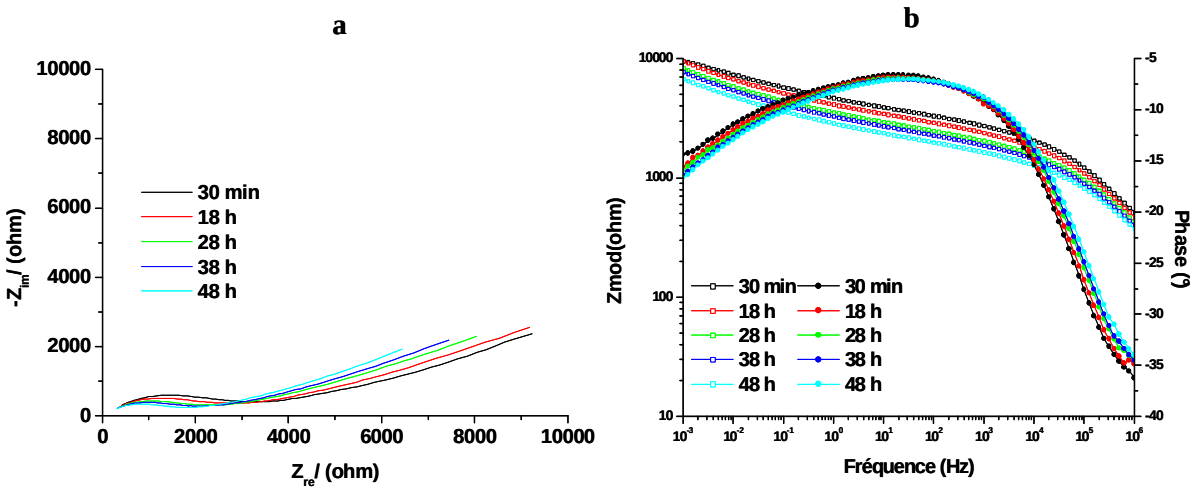



**Figure 3.52** : Diagrammes d'impédances obtenus sur un faciès de corrosion « ferrihydrite » en immersion dans ASTM **a.** Représentation Nyquist, **b.** Représentation Bode

Afin de vérifier la contribution du film d'oxyde directement en contact avec le métal (première constante de temps), des spectres d'impédance ont été mesurés « à sec » avec du mercure comme électrolyte et à deux électrodes. Le spectre est présenté sur la Figure 3.53 en comparaison avec les spectres en milieu aqueux. Dans cette configuration, le diagramme d'impédance présente une seule boucle capacitive à très haute fréquence d'impédance environ 500 $\Omega.cm^2$. La fréquence caractéristique de ce phénomène est d'environ $10^5$ Hz permet d'évaluer la capacité de la couche de surface à environ $10^{-7}$ $F.cm^{-2}$, ce qui confirme les mesures en milieu aqueux.

Cela montre que le mercure pénètre facilement dans les pores de la couche de corrosion et seul le comportement du film de surface directement en contact avec le métal est « sondé » par les mesures au mercure. Il faut noter que ce film de surface présente une impédance très faible (500 $\Omega.cm^2$) par rapport à l'impédance de la couche qui est d'environ 10 k$\Omega$.

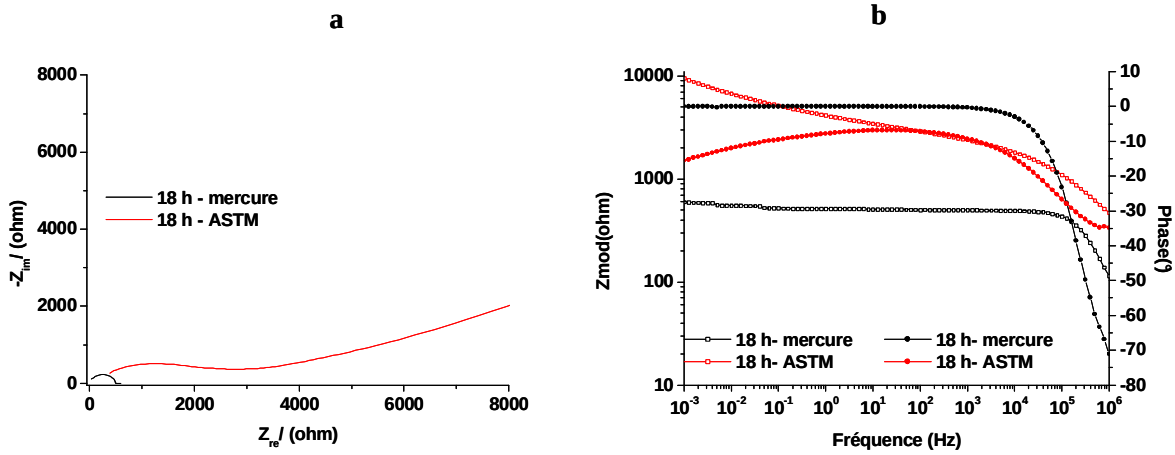



**Figure 3.53** : Diagrammes d'impédances obtenus sur un faciès de corrosion « ferrihydrite » **a.** Représentation Bode-phase **b.** Représentation Bode-module dans le mercure

Afin d'estimer ces données évaluées à partir des diagrammes d'impédance obtenus sur le système « ferrihydrite », nous les avons ajustées à l'aide d'un circuit électrique équivalent présenté sur la Figure 3.54.a. Ce circuit équivalent, composé de trois boucles QR, apparaît comme un bon compromis entre un ajustement acceptable des résultats expérimentaux et une bonne description du système électrochimique, en utilisant un minimum d'éléments de circuit. Un exemple de fit, montrant le bon ajustement des points expérimentaux par le modèle choisi, est présenté sur la Figure 3.54.b.

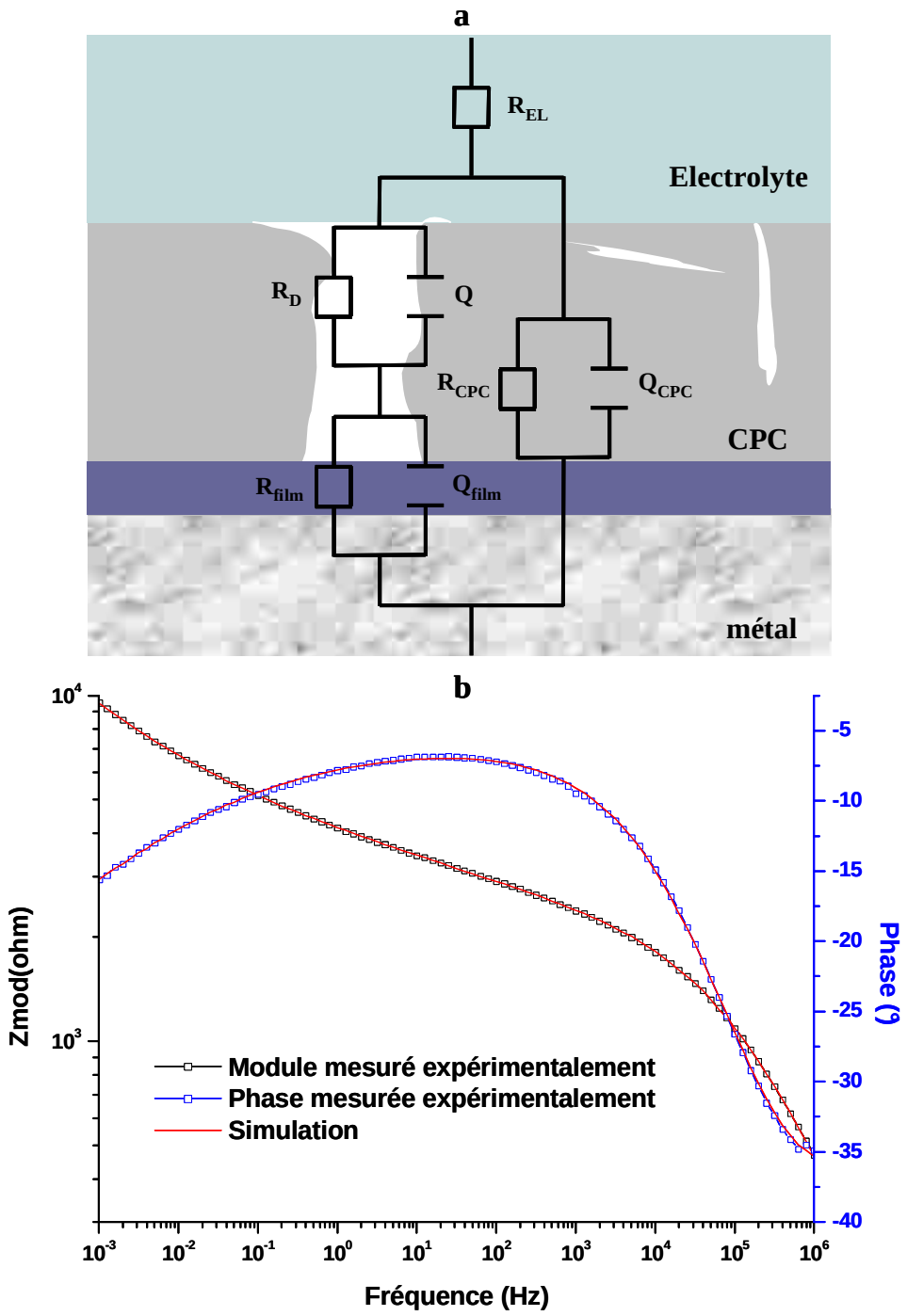



**Figure 3.54** : **a.** Circuit équivalent **b.** Modélisation du faciès de corrosion « ferrihydrite » après 18h en immersion dans eau ASTM

Dans le cas de l'eau ASTM seule, la simulation des diagrammes par ce circuit électrique équivalent montre qu'il est nécessaire de considérer trois constantes de temps. Dans ce circuit, on retrouve les éléments ($R_{CPC}$, $Q_{CPC}$), associés à une relaxation de la couche passive de produits de corrosion. Une CPE (constant phase élément, correspondant à une dispersion autour de la valeur moyenne de la capacité) est introduite pour tenir compte des hétérogénéités de cette partie de la couche. Dans la gamme à haute fréquence, la constante de temps ($R_{film}$, $Q_{film}$), serait associée aux propriétés de transfert de charge à l'interface métal/CPC à travers les pores. Une troisième constante de temps ($R_D$, Q) est attribuée à la diffusion des espèces chargées (des ions de produits de corrosion crées à la surface et l'oxygène dissous) à travers les pores de la CPC.

### 3.2 Système « maghémite-magnétite »

Pour le système constitué par des marbrures de maghémite-magnétite dans une matrice de goethite, le potentiel de corrosion du système se situe autour de -0.1 V au début de l'immersion puis se stabilise autour de - 400 mV après environ 15 heures d'immersion. Par rapport au système « ferrihydrite », ce type de couche de corrosion atteint un état stable au bout de 10 à 15 heures d'immersion (Figure 3.55).

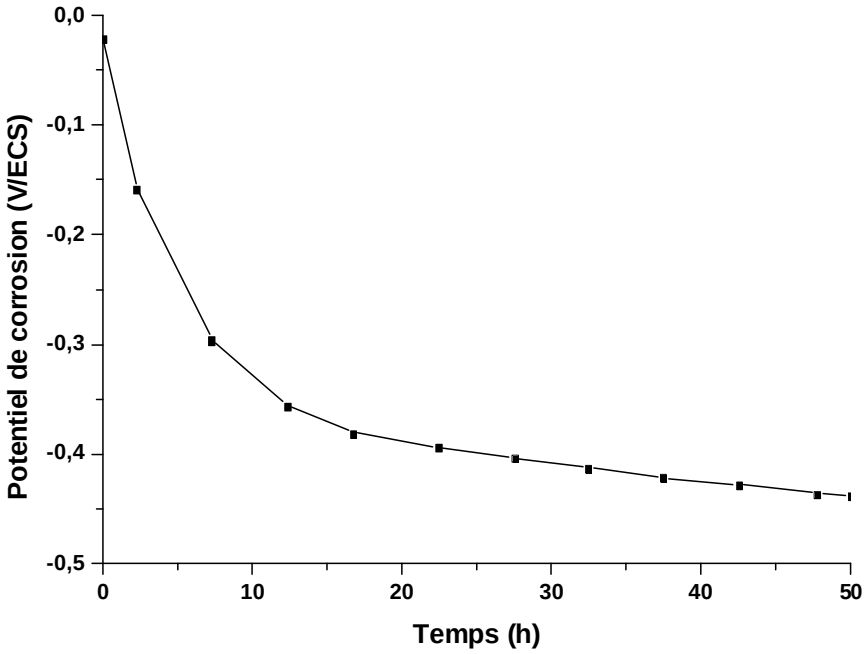



**Figure 3.55** : Potentiel de corrosion en fonction du temps du faciès de corrosion « maghémite-magnétite » en immersion dans ASTM

Les spectres d'impédances en fonction du temps d'immersion ont des allures identiques (Figure 3.56). On remarque cependant qu'un temps d'immersion d'environ 10 à 15 heures est nécessaire pour stabiliser la mesure, ce qui confirme les mesures de potentiel de corrosion. Notamment l'impédance à basse fréquence, représentant

majoritairement la résistance de l'électrolyte au voisinage de la surface, qui diminue nettement en fonction du temps d'environ 700 à 300 Ω.cm$^2$, ce qui tend à signaler que le phénomène d'hydratation-dissolution des produits de corrosion est plus lent pour ce système que pour le système « ferrihydrite ».

De façon générale, les spectres d'impédance peuvent être décrits par également 3 constantes de temps :

- à haute fréquence, représentant le film d'oxyde de surface,
- à moyenne fréquence, attribuée à la couche de produits de corrosion,
- à basse fréquence, représentant le phénomène de diffusion dans la couche de corrosion.

Le phénomène capacitif à haute fréquence présente une fréquence caractéristique de l'ordre 5.10$^5$ Hz et une résistance de l'ordre de 1000 Ω, ce qui indique que la capacité du film d'oxyde en surface du métal est très faible, environ 10$^{-8}$ F.cm$^{-2}$. Ce film d'oxyde a donc une épaisseur beaucoup plus épaisse, environ 10 µm, par rapport à celle évaluée sur le système « ferrihydrite ».

Globalement, on peut remarquer également que l'impédance globale mesurée du système à basse fréquence est plus faible, 2 à 3 kΩ dans ce cas, par rapport au système « ferrihydrite », bien que les épaisseurs de couches de corrosion soient globalement identiques. Le système poreux de la couche de produits de corrosion semble donc plus ouvert.

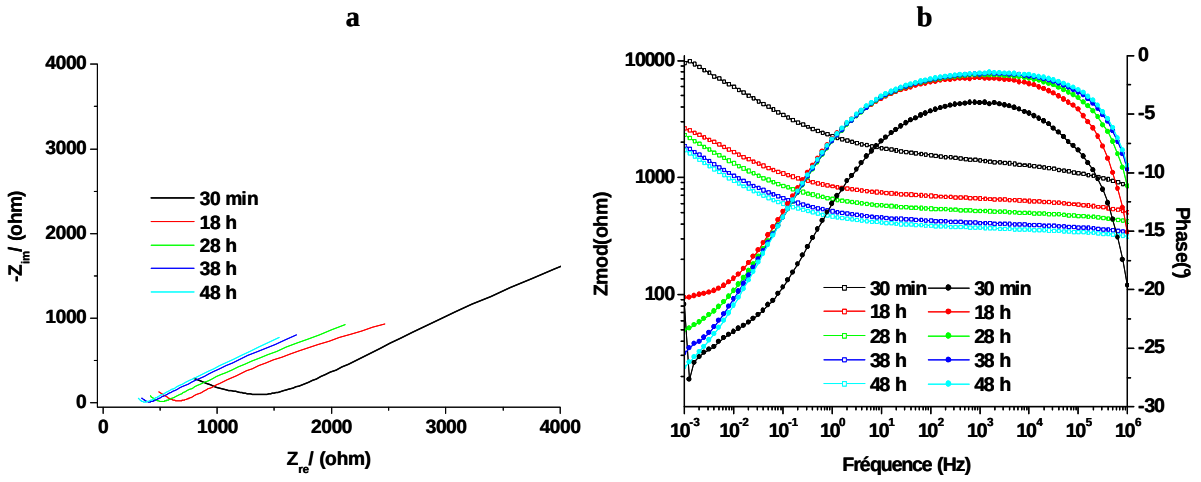



**Figure 3.56** : Diagrammes d'impédances obtenus sur un faciès de corrosion « maghémite-magnétite » en immersion dans ASTM **a.** Représentation Nyquist, **b.** Représentation Bode

De la même manière, des mesures dans le mercure à « sec » ont été réalisées afin de vérifier la contribution de film de surface en contact avec le métal. Le diagramme d'impédance présente sur la Figure 3.57 montre une demi-boucle capacitive à très haute fréquence (environ 10$^5$ Hz) d'impédance d'environ 1000 Ω.cm$^2$, la capacité de film a pu être estimée à 10$^{-8}$ F.cm$^{-2}$. Cette valeur est en accord avec celle attendue

pour un film d'oxyde de surface dans un milieu aqueux. Cela montre que le mercure pénètre facilement dans les pores et commence à mouiller la couche de corrosion. Ce film de surface présente finalement une impédance très faible par rapport à l'impédance de la couche qui est d'environ 10 kΩ.

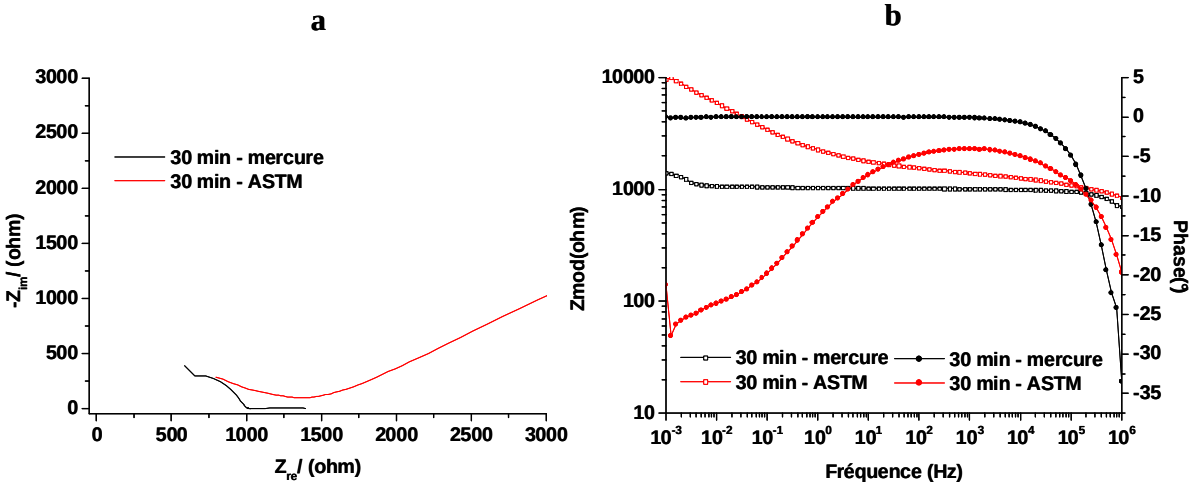



**Figure 3.57** : Diagrammes d'impédances obtenus sur un faciès de corrosion « maghémite-magnétite » **a.** Représentation Bode-phase **b.** Représentation Bode-module dans le mercure

Le recours à circuit équivalent facilite l'interprétation des mesures d'impédance électrochimique. Cependant, ce dernier est plus compliqué à trouver pour ce système « maghémite-magnétite ».

# 4 Localisation des sites de réduction dans le système de corrosion

Afin d'obtenir des informations sur la localisation des sites de réduction de l'oxygène dans la CPC, ou au niveau de l'interface métal/oxyde, nous avons procédé à des expériences utilisant un montage spécifique en atmosphère marquée à l'oxygène $^{18}O$. Ce montage permet de reproduire des cycles humidification-séchage en assurant une corrosion en milieu non saturé en eau, comme le présente la partie 4.1.1 du chapitre 2. Cette étude a été réalisée sur un échantillon de type « maghémite-magnétite ».

## 4.1 Analyse par microsonde nucléaire sur un échantillon « maghémite-magnétite » non traité

### 4.1.1 Identification des faciès de corrosion étudiés

La Figure 3.58.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. Après la remise en corrosion, des zones d'intérêt sont préalablement sélectionnées, sur section polies de CPC caractérisées par micro-spectrométrie Raman.

Les pointillés en rouge correspondent à la zone étudiée par réaction nucléaire. On observe dans cette zone des marbrures claires connectées au métal, l'analyse micro-spectrométrie Raman montre la présence d'un mélange maghémite-magnétite (Figure 3.58.a). La matrice entourant ces marbrures est essentiellement constituée de la goethite (Figure 3.58.c).

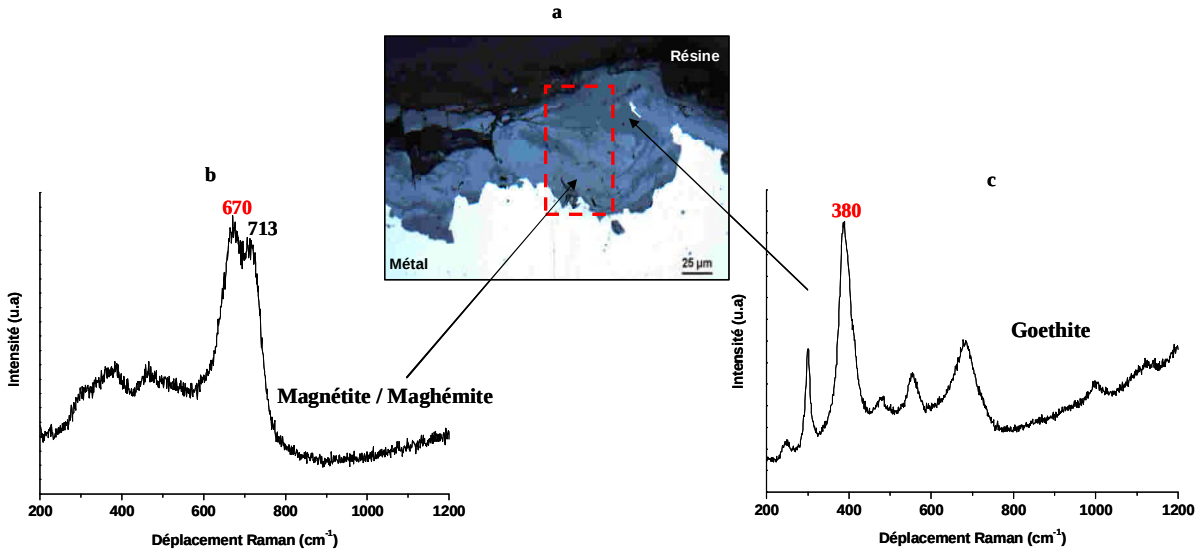



**Figure 3.58 : a.** Micrographie optique d'une couche de produits de corrosion, **b** et **c.** Spectre microspectrométrie Raman sur un échantillon « maghémite-magnétite » préparé en coupe transversale associés. Condition d'acquisition : 100 secondes, 0,5 mW,∅ =3 µm

### 4.1.2 Analyse par réaction nucléaire

Afin d'observer les variations globales d'enrichissement en oxygène 18 ($^{18}O$) dans la zone sondée, le spectre cumulé correspondant à la somme de tous les pixels analysés sur l'épaisseur totale de celle-ci a été extrait. Le spectre ensuite a été normalisé sur la partie RBS ce qui a permis de déterminer par cumul le spectre de chaque pixel la teneur en $^{18}O$.

La Figure 3.59.a. présente le spectre NRA cumulé sur l'ensemble de la fenêtre d'analyse. La cartographie extraite du spectre RBS (Figure 3.59.a), permet de visualiser la répartition de l'élément de fer (Figure 3.59.c) : les zones bleues correspondent au métal et les zones jaunes à oranges sont les zones corrodées. La seconde cartographie (Figure 3.59.d) représente la répartition de l'oxygène $^{18}O$ ; les zones noires (notamment la zone métallique) correspondant aux faibles teneurs en oxygène $^{18}O$, et les zones verte à bleue sont les zones enrichies en oxygène $^{18}O$.

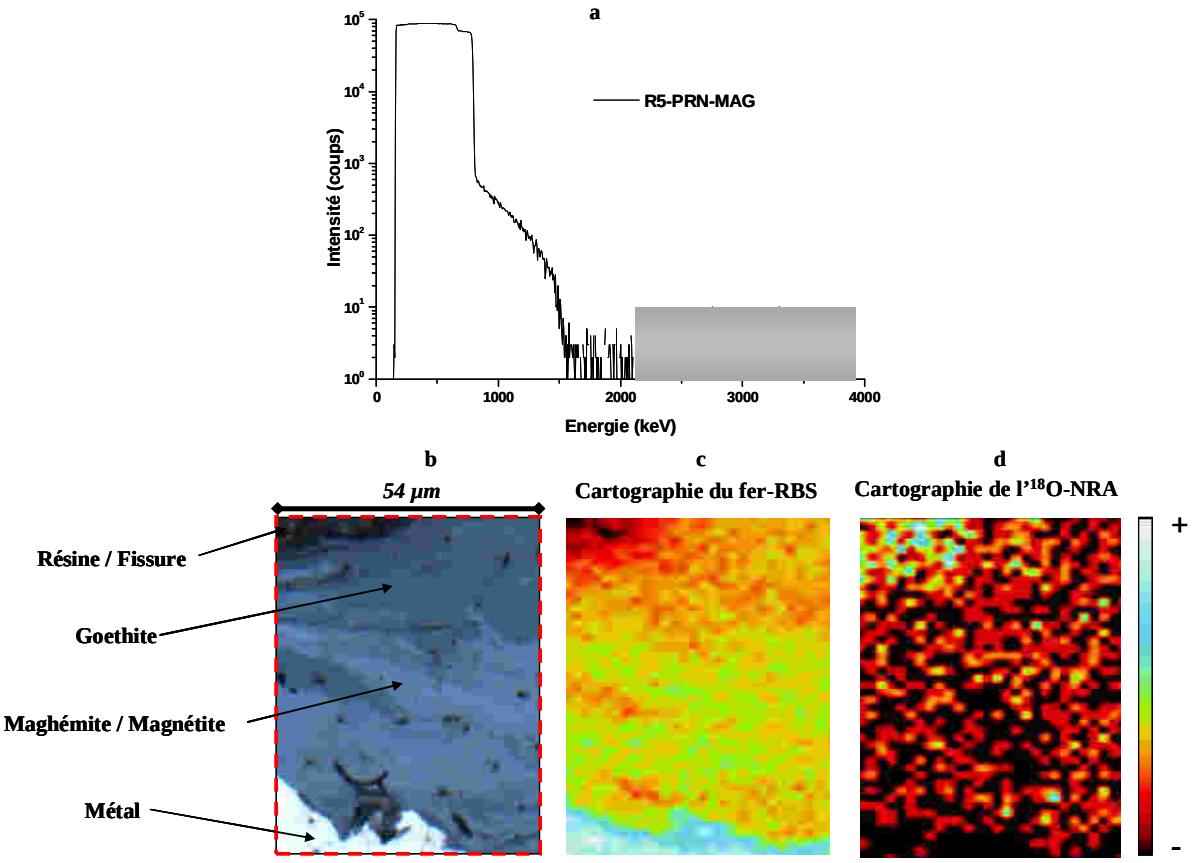



**Figure 3.59** : **a.** Spectre NRA obtenu sur l'ensemble de la zone étudiée, **b.** micrographie optique, **c.** une cartographies de la quantification Fe dans le domaine RBS, et **d.** une cartographie de la quantification $^{18}O$ dans le domaine NRA, (dimension : 54*90 µm$^2$)

Les zones d'intérêt (Figure 3.60.a) pour l'extraction de spectre cumulé ont été définies en suivant les zones qui nous intéressent (marbrures) sur la cartographie extraite de la zone RBS (Figure 3.60.b). Pour chaque zone correspondant à une phase spécifique la teneur en $^{18}O$ a été déterminée (Figure 3.60.c, histogramme présente le teneur d'$^{18}O$ de la zone NRA pour différentes zones d'intérêt).

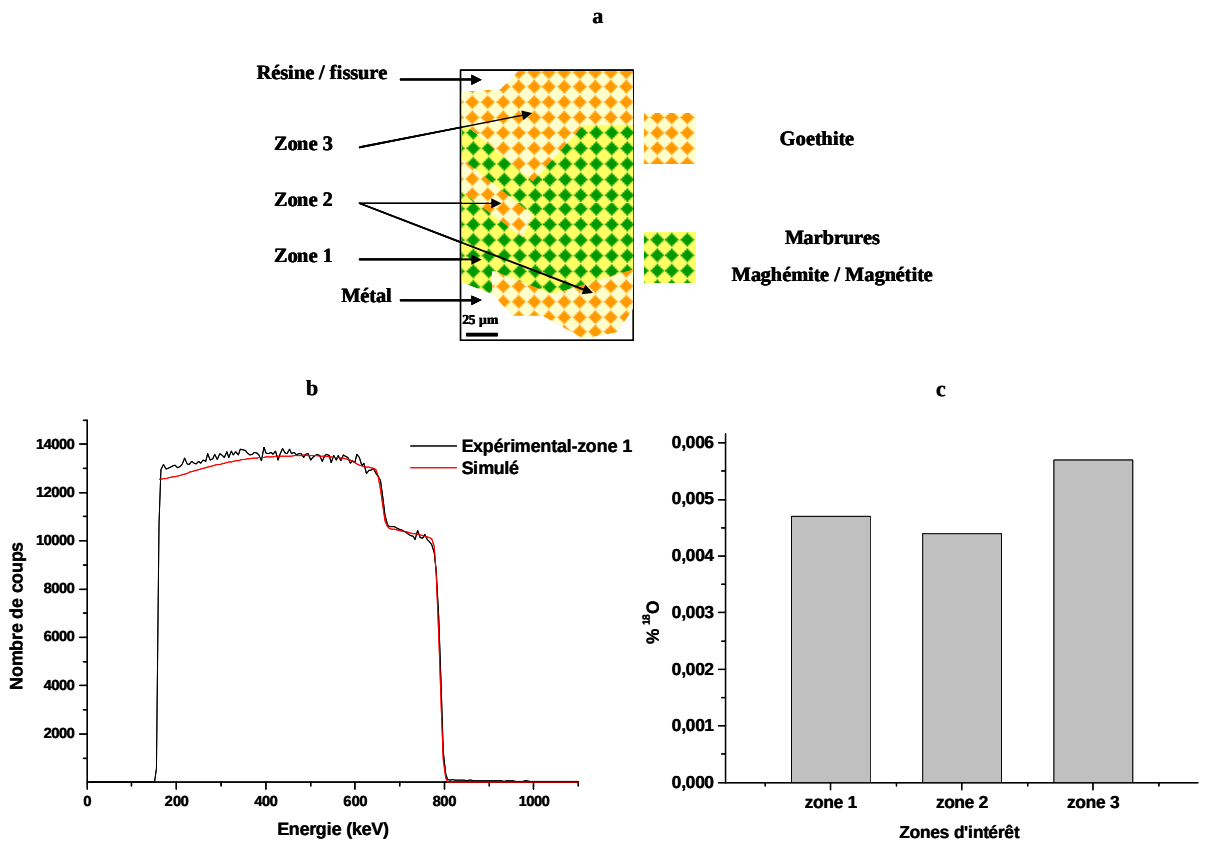



**Figure 3.60** : **a.** Un schéma type des zones d'intérêt choisies, **b.** spectre NRA de la zone 1 normalisé sur la zone RBS, **c.** Diagramme représentant la teneur $^{18}O$ de la partie NRA pour les différentes zones d'intérêt.

A l'issue de cette analyse, nous pouvons identifier un enrichissement dans la totalité de la CPC, dans la goethite (zone 2) la valeur du rapport isotopique est de 0,0044 ± 0,0003 %), par rapport au rapport isotopique naturel (0,002) et mesuré sur un blanc non exposé (0,0027 ± 0,0003 %). Un rapport isotopique également plus élevé que le rapport naturel (0,0047 ± 0,0003 %) a été observé au niveau de la marbrure (zone 1). Enfin, l'observation la plus nette concerne la zone externe constituée de goethite (zone 3) dans laquelle un net enrichissement isotopique avec un rapport isotopique de 0,0057 %.

De précédentes études [114-115] avaient également montré que la présence de certaines phases pouvaient influencer la localisation des réactions cathodiques dans les produits de corrosion formés sur le long terme. Ainsi, Burger et ces collaborateurs, également en utilisant des marqueurs isotopiques, ont vu qu'en présence de phases conductrices telle la magnétite, reliant la zone externe de la couche au substrat métallique, la réduction de l'oxygène pouvait majoritairement avoir lieu en zone externe de la couche. Dans le cas présent, la présence de magnétite dans les marbrures pourrait provoquer ce genre de processus de découplage des réactions anodiques et cathodiques, ce qui expliquerait la présence plus forte d'oxygène 18 en zone externe de la couche. On notera malgré tout également un enrichissement interne en $^{18}O$, plus

faible qu'en zone externe, mais supérieur au rapport isotopique naturel, lié à une pénétration légère de l'oxygène dans les produits de corrosion par diffusion dans les pores de la couche. Par ailleurs la zone maghémite/magnétite en elle-même n'est pas particulièrement plus riche en oxygène 18 que le reste de la couche interne, ce qui tend à questionner la réactivité du mélange constituant les marbrures.

# 5 Discussion : Réactivité des produits d'oxydation du fer sur le mécanisme de corrosion

Pour résumer, l'association de plusieurs techniques analytiques a mis en évidence deux faciès de corrosion sur les échantillons de type semelle :

- un mélange de maghémite-magnétite dans une matrice de goethite pour le premier faciès appelée « maghémite-magnétite ».
- de la ferrihydrite une gangue de goethite pour le second faciès appelé « ferrihydrite ».

De plus, la lépidocrocite a été observée en quantité importante sur les deux faciès de corrosion en surface externe des couches.

Pendant les cycles humidification/séchage responsables de la croissance des couches épaisses de corrosion lors de la corrosion atmosphérique, plusieurs auteurs [53] ont montré l'importance des mécanismes de réduction du Fe(III) en Fe(II) lors de la phase de mouillage, et d'oxydation du Fe(II) en Fe(III) lors des phases de séchage.
La caractérisation électrochimique des phases pures synthétisées a été réalisée à l'aide des électrodes à pâte de carbone afin de disposer d'une base de données pour les études relatives aux couches de produits de corrosion.
Plusieurs mécanismes sont généralement proposés pour expliquer les échanges électroniques dans ce type d'électrode :

(a) Mécanisme d'échange électronique à l'état solide : ce type de mécanisme suppose que le composé est suffisamment conducteur électronique pour permettre la réduction ou l'oxydation à cœur. Le composé électroactif doit aussi permettre la diffusion d'ion $H^+$ et/ou de molécule d'eau si cela est nécessaire à la réaction redox.

(b) Mécanisme d'électrodissolution : Ce mécanisme fait intervenir les sites de surfaces des composés solides électroactifs. Un des composés, oxydant ou réducteur, est alors sous forme soluble dans l'électrolyte au voisinage de la surface.

(c) Mécanisme de dissolution puis oxydation/réduction : Ce mécanisme suppose que le solide étudié est suffisamment soluble.

Ces trois mécanismes sont résumés dans la Figure 3.61 dans le cas d'une réaction de réduction.

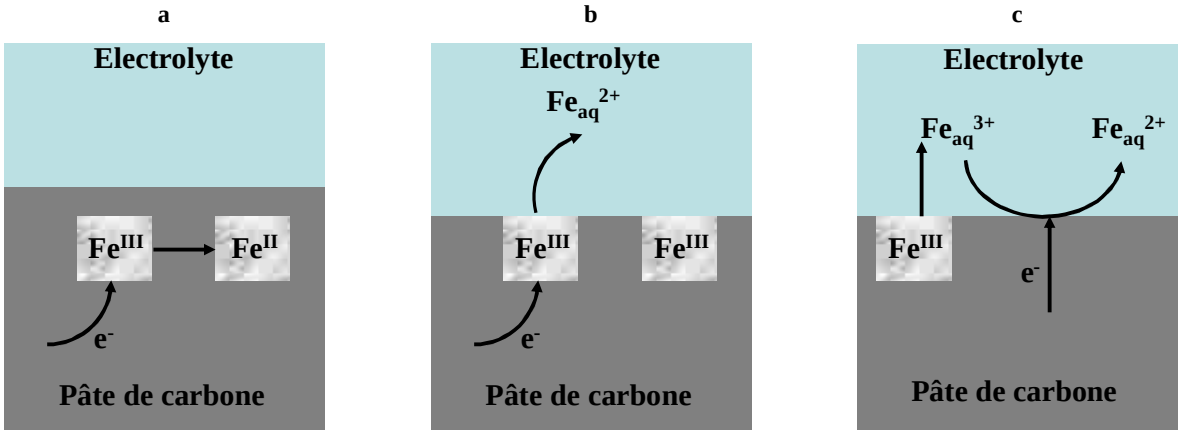



**Figure 3.61** : Schématisation des mécanismes possibles dans la pâte de carbone
a. mécanisme N° 1, b. mécanisme N°2 et c. mécanisme N°3

Dans le cas des oxyhydroxydes de fer, l'analyse bibliographique montre que la majorité des études a été réalisée en milieu acide. Dans ce cas, le mécanisme de dissolution puis oxydation/réduction est privilégié par la plupart des auteurs. La solubilité de ces phases en milieu acide et la position en potentiel des pics d'oxydation/réduction sont cohérents avec l'hypothèse d'ions $Fe^{3+}_{dissous}$ et $Fe^{2+}_{dissous}$ comme espèce électroactive. Ensuite, l'existence de concentrations élevées en espèces dissoutes dans l'électrolyte interstitiel peut entraîner la précipitation d'autres phases réduites ou oxydées.

En milieu neutre, les études sont très peu nombreuses, et nos mesures électrochimiques montrent que le comportement électrochimique est quasi identique pour toutes les phases. Il est caractérisé par la présence d'un couple redox avec un potentiel de Nernst très faible par rapport au potentiel généralement attendu pour les couples redox de type Fe(III)/Fe(II). La différence essentielle de comportement réside dans l'intensité (vitesse) des processus électrochimiques, ce qui a permis d'effectuer un classement de la réactivité des phases.

Récemment, E.R Vago [108] a expliqué le décalage de pic de réduction vers les potentiels négatifs obtenu sur une magnétite pure et géologique par une adsorption de $Fe^{II}$ dans un gel ferrique formé sur la magnétite. Charlet et ses collaborateurs [110] ont montré que ce comportement très réducteur est dû à la formation d'un complexe hydroxylé « $\equiv Fe^{III}OFe^{II}OH$ » à la surface des grains de fer. Il est donc fortement possible que la formation d'un gel hydraté soit le siège de la réduction de différents couples redox très réducteurs formés (Figure 3.62).

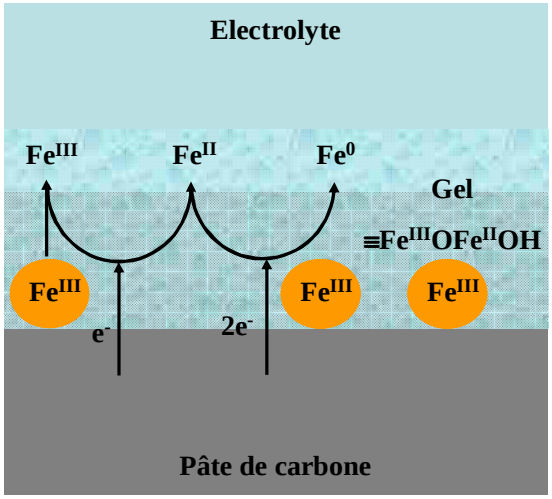



**Figure 3.62 :** Schématisation du mécanisme possible avec la formation d'un gel entre les grains de fer dans la pâte de carbone

Cette hypothèse est compatible avec le fait que le comportement électrochimique est dépendant de la solubilité de l'oxyde (aptitude à l'hydratation), de sa surface spécifique et de son état de cristallinité.

Il est possible de tenter de définir l'implication de ce comportement électrochimique sur le mécanisme de corrosion dans les couches de produits de corrosion.
Sur les systèmes étudiés (des couches de corrosion de 50 à 100 µm), les mesures d'impédance électrochimique sur les systèmes « métal/CPC » montrent que le comportement de la couche en milieu immergé dépend principalement :

- de la porosité déterminant la diffusion de l'oxygène et des ions fer dissous,
- d'une couche compacte d'épaisseur plus ou moins grande présente à l'interface métallique.

Les expériences à l'aide d'oxygène gazeux marqué en milieu atmosphérique tendent à démontrer que l'enrichissement de l'oxygène et la croissance globale de la couche d'oxyde se déroulent principalement à l'interface externe CPC/environnement.
De plus, une des caractéristiques de la réactivité des oxyhydroxydes de fer est que le couple Fe(III)/Fe(II) en surface a un comportement très réducteur, et donc très sensible à l'oxygène.

Dans ces couches de produits de corrosion, d'épaisseur assez faible par rapport aux études antérieurs [4-116-117], le mécanisme de corrosion comporte de forte similitude avec le mécanise de corrosion classique du fer :
① Oxydation de fer métal :

Deux modes d'oxydations sont envisageables.

- $Fe + ½ O_2 + 2H^+ \rightarrow Fe^{2+} + H_2O$

Les ions $Fe^{2+}$ diffusent vers l'extérieur et viennent s'adsorber sur les produits de corrosion

- $Fe + Fe^{3+}_{dissous} \rightarrow 2Fe^{2+}$

  La concentration en ions $Fe^{3+}$ dépend de la solubilité des phases.

② Oxydation du $Fe^{2+}$ en $Fe^{3+}$ : Cette oxydation a lieu essentiellement sur la partie externe de la couche.

$2\ Fe^{2+} + ½\ O_2 + 3H_2O \rightarrow 2\ FeOOH + 4H^+$

Les moteurs du mécanisme de corrosion sont donc :

- l'activité électrochimique (liée à leur solubilité) de certains oxyhydroxyde de fer comme la ferrihydrite/feroxyhyte ou la lépidocrocite,
- le caractère très réducteur du Fe(II) formé donc sa très grande sensibilité à l'oxygène,
- la porosité de la couche de produit de corrosion.

La stratégie de protection ce ces pièces va donc consister à inhiber tout ou partie de ces 3 moteurs du mécanisme de corrosion.

# Bibliographie

[106] Vega, E, Dillmann.P et Fluzin, P. Contribution à l'étude du fer phosphoreux en sidérurgie ancienne. La revue d'Archométrie, 2002. 26 : p : 197-208.

[107] Neff, D., et al., Corrosion of iron archaeological artefacts in soil: characterisation of the corrosion system. Corrosion Science, 2005. 47(2): p. 515-535.

[108] Vago, E.R et Clavo, E.J. J.Electroanal. Chem, 339 (1992) 41-67

[109] Allen, P.D. Hampson, N.A. Tyson, J.F. Bignold, G.J. J.Electroanal. Chem, 99 (1979) 299.

[110] Charlet, L. Silvestre, E et Liger, E. Chemical Geology 151 (1998) 85-93.

[111] Standard test method for corrosion test for engine coolants in glassware, 1990, designation: D1384-87, ASTM, Standard for Corrosion testing of metals, ISBN 0-8031-1235-1.

[112] M.E. Orazem, B. Tribollet, Electrochemical Impedances Spectroscopy, Wiley, 2008.

[113] I. Frateur, C. Deslouis, M.E. Orazem, B. Tribollet, Electrochim. Acta 44 (1999) 4345–4356.

[114] Monnier, J et al. Localisation of oxygen reduction sites in the case of iron long term atmospheric corrosion. Corrosion Science, 2011. 53(8): p. 2468-2473.

[115] Burger, E et al. The long-term corrosion of mild steel in depassivated concrete: Localizing the oxygen reduction sites in corrosion products by isotopic tracer method. J. Mater. Res., 2011. 26(24): p. 3107-3115.

[116] 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, in Sciences Mécaniques pour l'Ingénieur. 2003, Université de Technologie de Compiègne: Compiègne. p. 360.

[117] Vega, E., Altération des objets ferreux archéologiques sur le site de Glinet (Seine-maritime, France, XVIe siècle). Caractérisation des produits de corrosion et

étude des mécanismes. 2004, Université de Technologie de Belfort Montbéliard: Belfort. p. 127.

# Chapitre 4 : Etudes des propriétés électrochimiques du système de corrosion

1 REACTIVITE DES OXYHYDROXYDES DE FER PURS AU CONTACT AVEC DES SOLUTIONS INHIBITRICES ..... 104
1.1 Ferrihydrite six raies $Fe_2O_3$, $nH_2O$ ..... 104
1.1.1 Etude dans la solution de $HC_{10}$ ..... 104
1.1.2 Etude dans la solution de catéchine ..... 109
1.2 Lépidocrocite γ-FeOOH ..... 110
1.3 Goethite α-FeOOH ..... 113
1.4 Bilan ..... 116
2 COMPORTEMENT DES COUCHES DE CORROSION EN PRESENCE D'INHIBITEURS DE CORROSION ..... 117
2.1 Activité électrochimique des produits de corrosion grattés et traités ..... 117
2.2 Caractérisation électrochimique du système métal/couche de produits de corrosion ..... 118
2.2.1 Effet de l'ajout d'inhibiteur dans l'eau corrosive de référence ..... 118
2.2.2 Effets de traitements d'inhibition sur le comportement électrochimique des systèmes 124
3 DISCUSSION ..... 137

Après avoir déterminé les phases oxyhydroxydes de fer les plus réactives, nous nous sommes intéressés à limiter cette réactivité en faisant intervenir des traitements de conversions par immersion dans des solutions contenant des inhibiteurs à base d'acide carboxylique et de catéchine, une molécule modèle permettant de simuler les tannins naturels.

# 1 Réactivité des oxyhydroxydes de fer purs au contact avec des solutions inhibitrices

## 1.1 Ferrihydrite six raies $Fe_2O_3$, $nH_2O$

D'après les résultats obtenus (chapitre 3, paragraphe 4-2-3), une des phases les plus réactives est la ferrihydrite 6 raies.

### 1.1.1 Etude dans la solution de $HC_{10}$

#### 1.1.1.1 Caractérisation physico-chimique

Après 1, 3, 5, et 10 jours de traitement par immersion, un changement de texture de la poudre a été observée (Figure 4.63.a), avec une transformation d'une poudre fine de couleur marron non traitée vers des grains plus au moins gros, jusqu'à leur agglomération après 10 jours de traitement.

Pour la poudre non traitée, la microscopie électronique à balayage (Figure 4.63.b), montre des grains de faible dimension, partiellement agrégés. A partir du premier jour de traitement, la morphologie des grains change ; on observe la formation de plaquettes de tailles micrométriques recouvrant les grains de poudre. Il apparaît que la répartition des tailles des particules n'est pas uniforme et varie entre 5 et 10 µm et peut augmenter avec le temps d'immersion.

Afin de caractériser et vérifier la nature des produits de conversion formés avec les poudres de la ferrihydrite six raies (FR 6R), les carboxylates de fer ont été synthétisés en milieu aqueux à partir des nitrates de fer $Fe(NO_3)_3,9H_2O$ et des carboxylates de sodium $NaC_{10}$ à pH=1,5 dans un rapport stœchiométrique $C_{10}/Fe$ égal à 3. Le diffractogramme du décanoate de fer synthétisé, noté $FeC_{10}$ (Figure 4.64) se caractérise par la présence à bas angles (inférieurs à 18°) de trois pics de diffraction de forte intensité. Ils correspondent respectivement aux plans réticulaires (001), (002), (003) des structures lamellaires des carboxylates de fer, dont la chaîne aliphatique est orientée suivant l'axe c. La structure est conforme aux hypothèses structurales de précédentes études du laboratoire.

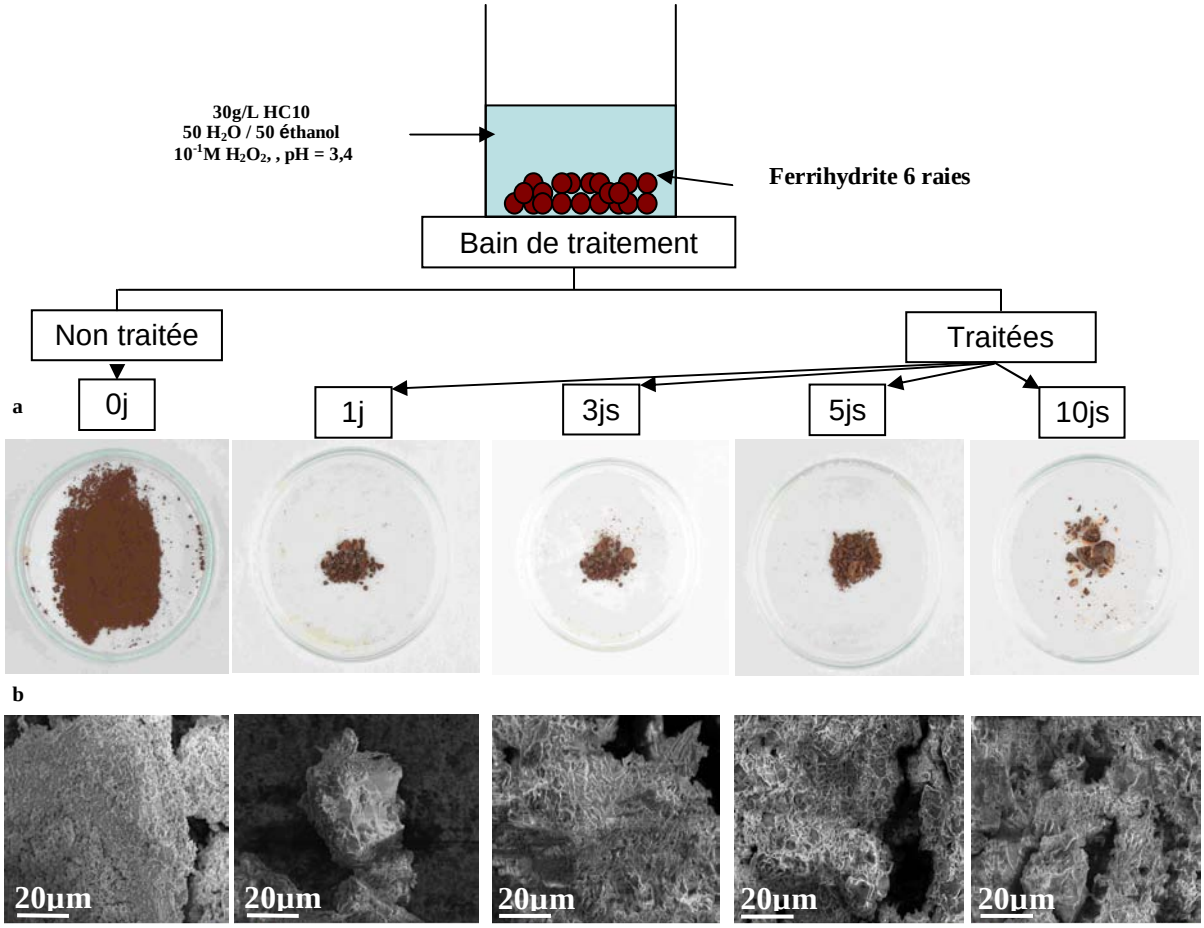



**Figure 4.63** : Poudre de ferrihydrite six raies non traitée, et traitée à différents temps d'immersions dans $HC_{10}$. **a.** Photographies, **b.** Photographies MEB-mode ES.

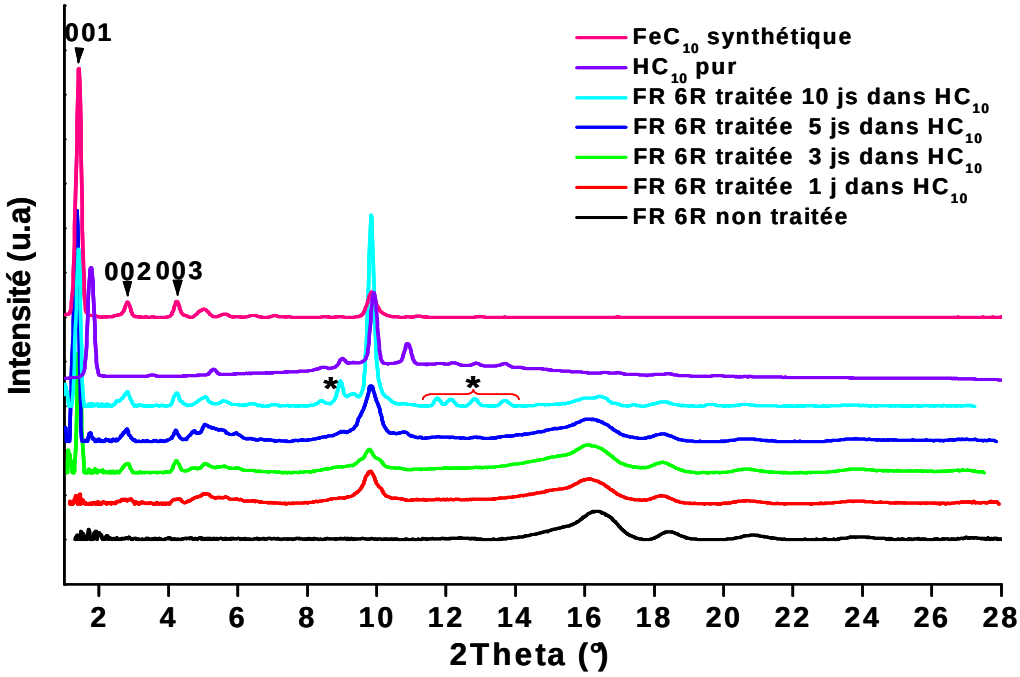



**Figure 4.64** : Diffractogrammes de poudre de ferrihydrite six raies non traitées, et traitées à différents temps d'immersion dans $HC_{10}$, avec anticathode en molybdène

Le **Tableau 4.10** répertorie les positions angulaires des trois premiers pics de carboxylates de fer synthétisés.

**Tableau 4.10** : Valeurs des distances interréticulaires des raies (00λ), anticathode Mo

| | raie (001) | | raies (002) | | raies (003) | |
|---|---|---|---|---|---|---|
| | 2theta (°) | $d_{hkl}$ (Å) | 2theta (°) | $d_{hkl}$ (Å) | 2theta (°) | $d_{hkl}$ (Å) |
| $FeC_{10}$ | 1,40 | 29,03 | 2,82 | 14,41 | 4,24 | 9,58 |

Les raies de diffraction caractéristiques de $FeC_{10}$ sont présentes sur les diffractogrammes des poudres traitées à partir du troisième jour d'immersion. Sur le diffractogramme de la poudre traitée pendant des temps longs, 5 et 10 jours, des pics de diffraction supplémentaires, marqués par des étoiles sur la Figure 4.64, visibles, sont attribués à l'acide décanoïque qui n'a pas disparu lors du rinçage et filtration de la poudre.

L'apparition d'une quantité non négligeable d'acide décanoïque (détectable par DRX) est probablement due à une diminution de pH de l'électrolyte au voisinage de la surface des grains lors de l'hydratation des oxyhydroxydes de fer.

De manière générale, l'accroissement de la durée d'immersion dans le bain de traitement améliore la conversion de la poudre FR 6R en carboxylate de fer $FeC_{10}$.

Le carboxylate de fer synthétisé $FeC_{10}$ a également été caractérisé par microspectrométrie Raman (Figure 4.65). Le spectre montre des bandes caractéristiques des liaisons CH en mode élongation $\nu_{C-H}$, apparaissant très fortement dans le massif de bandes entre 2890 et 2960 $cm^{-1}$, et également celles en mode déformation $\delta_{C-H}$ entre 1300 et 1450 $cm^{-1}$.

Les bandes de vibrations dans la zone de 1400 à 1600 $cm^{-1}$ est attribuée aux contributions des différents modes de vibration du groupement COO. Enfin, les vibrations des liaisons Fe-O on été également observées en-dessous de 350 $cm^{-1}$. Les trois premiers pics peuvent être attribués aux vibrations des liaisons dans le plan $Fe_3O$ et dans le plan carré $FeO_4$ des octaèdres.

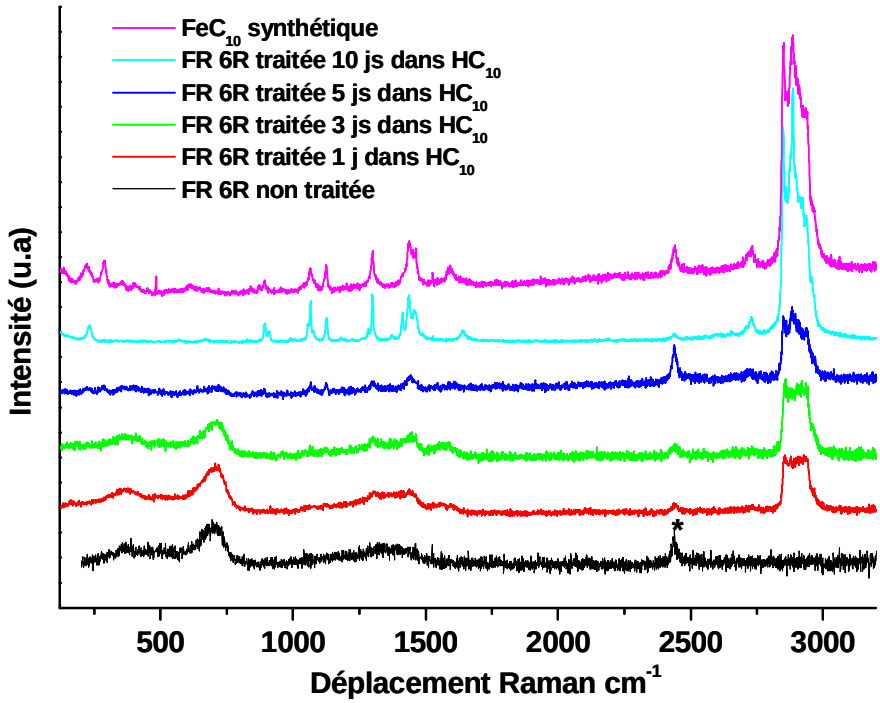



**Figure 4.65** : Spectre Raman des poudres de ferrihydrite six raies non traitée, et traitée à différents temps d'immersions dans $HC_{10}$, Condition d'acquisition : 300 secondes, 50xLWD, 0,5 %, ∅ =3 µm.

Le Tableau 4.11 répertorie l'attribution des différentes bandes caractéristiques du carboxylate de fer synthétisé $FeC_{10}$.

**Tableau 4.11** : Différents pics caractéristiques de carboxylate de fer, ν=élongation, δ=déformation dans le plan, π= déformation hors-plan, s= symétrique, a= antisymétrique.

| Bandes en $cm^{-1}$ | Attributions |
|---|---|
| 227 | Fe-O |
| 282 | Fe-O |
| 349 | Fe-O |
| 892 | $\delta_{CH3}$ |
| 1062 | π (COO), $\nu_{C-C}$ et $\delta_{C-C}$ |
| 1122 | $\nu_{C-C}$ et $\delta_{C-C}$ |
| 1296 | $\delta_{CH2}$ |
| 1411 | $\nu_{C=O}$ dans (COO) |
| 1439-1458 | $\delta_{CH2}$ puis ($CH_3$) |
| 1636 | $\nu_{C=O}$ dans (COO) |
| *2436 | C-H dans éthanol |
| 2843 | $\nu_{sC-H}$ des ($CH_2$) |
| 2883 | $\nu_{sC-H}$ des ($CH_3$) |
| 2936 | $\nu_{aC-H}$ des ($CH_2$) |
| 2967 | $\nu_{aC-H}$ des ($CH_3$) |

De la même manière, les spectres Raman obtenus sur les poudres de ferrihydrite traitées dans $HC_{10}$ à différents temps ont été comparés au spectre du $FeC_{10}$ synthétisé.

La conversion se traduit par l'apparition de bandes caractéristiques de $FeC_{10}$, en particulier les bandes caractéristiques des liaisons C-H en mode élongation $\nu_{C-H}$, entre 2890 et 2960 $cm^{-1}$, et également celles en mode déformation $\delta_{C-H}$ entre 1300 et 1450 $cm^{-1}$.

Pour le traitement à 10 jours, les spectres Raman montrent la disparition quasi-totale de la ferrihydrite avec la disparition de la bande caractéristique vers 700 $cm^{-1}$, et l'apparition nette de la bande à 228$cm^{-1}$ attribuée à des liaisons Fe-O dans le décanoate de fer.

#### 1.1.1.2 Réactivité électrochimique de la ferrihydrite traitée

Une étude électrochimique est réalisée à l'aide de l'électrode à pâte de carbone dans une solution de $Na_2SO_4$ à pH=7, afin d'évaluer l'effet du traitement de conversion sur le comportement électrochimique de la ferrihydrite. La Figure 4.66, rassemble les voltampérogrammes des poudres non traitées et traitées pendant 1, 3, 5 et 10 jours, et montre qu'après le traitement, l'intensité du pic de réduction diminue fortement. Après 10 jours d'immersion dans $HC_{10}$, la poudre traitée ne montre pratiquement aucune activité électrochimique en oxydation et en réduction.

Il faut noter qu'une immersion de 1 jour suffit à réduire très fortement la réactivité électrochimique en oxydation et en réduction.

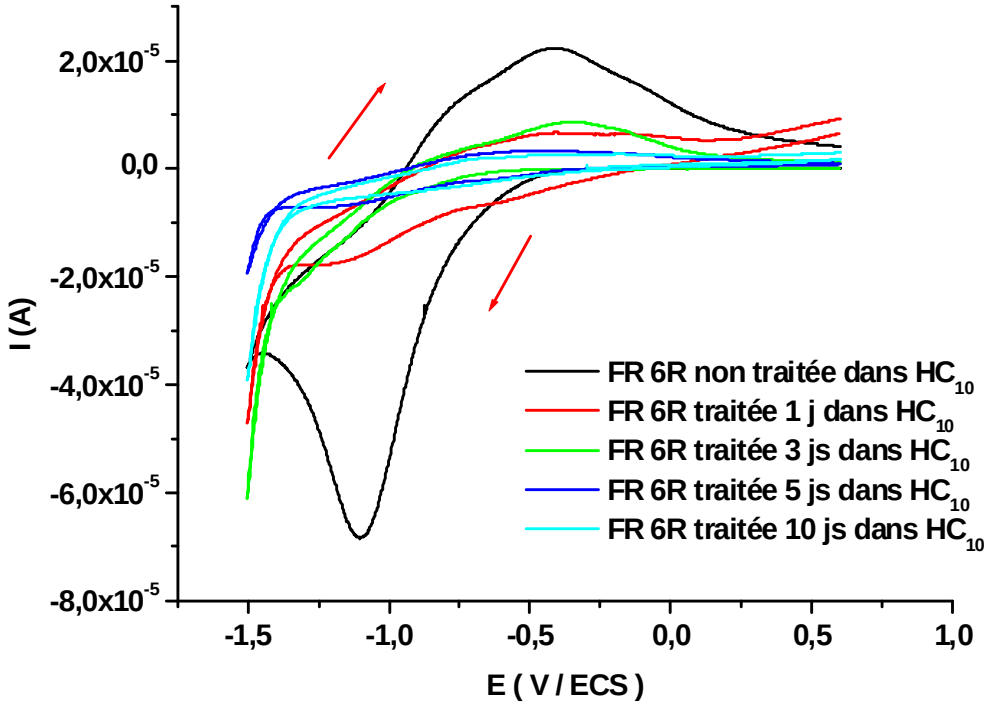



**Figure 4.66** : Voltampérogrammes (1er cycle) obtenus avec une électrode à pâte de carbone de poudre de ferrihydrite six raies non traitée, et traitée à différents temps d'immersions dans $HC_{10}$, dans une solution de $Na_2SO_4$ $10^{-1}$M à pH=7

Finalement, la conversion de la ferrihydrite six raies dans $HC_{10}$, se traduit rapidement par une diminution du pic de réduction, et l'augmentation du taux de conversion avec

le temps d'immersion dans $HC_{10}$ semble avoir peu d'influence sur l'activité électrochimique globale de la poudre.

### 1.1.2 Etude dans la solution de catéchine

Comme nous l'avons mentionné dans la partie bibliographie, la catéchine est un des principaux monomères des tannins condensés naturels, et est utilisé couramment en restauration sur les objets corrodés. Pour cela, le même protocole d'étude (analyses morphologiques et électrochimiques) a été réalisé après différents temps d'immersion.

Après traitement par immersion, l'aspect de la poudre reste identique ; aucune agglomération n'est observée. Par contre un changement de coloration a été constatée (Figure 4.67.a), en passant d'une poudre marron non traitée à une poudre noire traitée à différents temps.
Les observations microscopiques réalisées au MEB (Figure 4.67.b), confirment que la poudre de ferrihydrite ne subit aucun changement notable de morphologie à l'échelle du micromètre, contrairement aux traitements à base de $HC_{10}$.

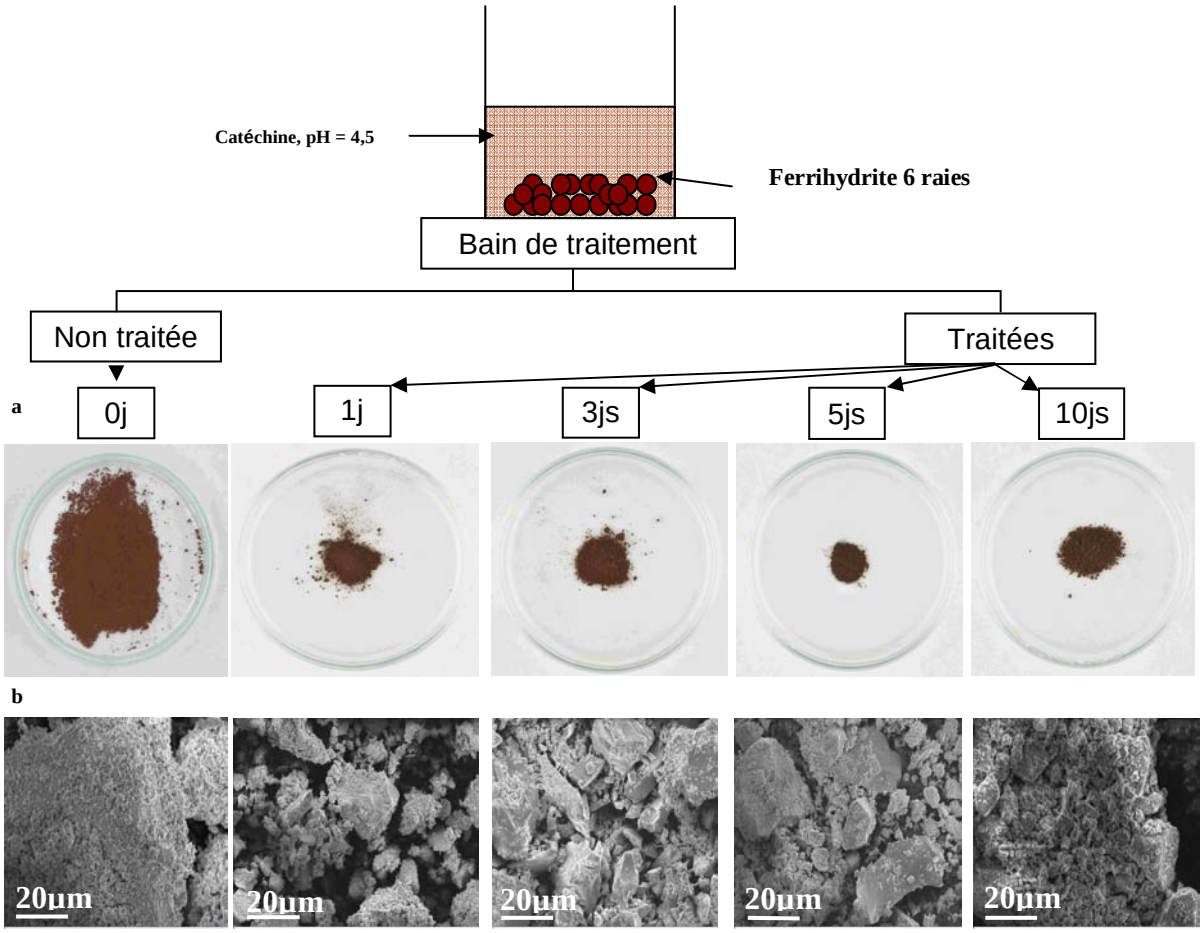



**Figure 4.67** : Poudre de ferrihydrite six raies non traitée, et traitée à différents temps d'immersions dans la catéchine, **a.** Photographies, **b.** Photographies MEB-mode ES.

Bien que le changement de couleur indique la présence de catéchine de fer, la couleur des complexes tannins de fer étant généralement très foncé (noir à bleu foncé), la réaction de la catéchine avec la ferrihydrite semble seulement effective à l'extrême surface des grains d'oxyhydroxydes de fer.

Les mesures électrochimiques sur poudres traitées dans la catéchine ont été réalisées sur une électrode à pâte de carbone dans $Na_2SO_4$ $10^{-1}$M pH=7.
Concernant la réactivité électrochimique des oxyhydroxydes traités, les voltampérogrammes obtenus sur la Figure 4.68, montrent une diminution très faible de l'intensité du pic de réduction, et aucun effet remarquable sur le pic d'oxydation. Même avec des temps d'immersion très longs, le traitement à la solution de catéchine a très peu d'effet sur l'activité électrochimique de la ferrihydrite six raies.

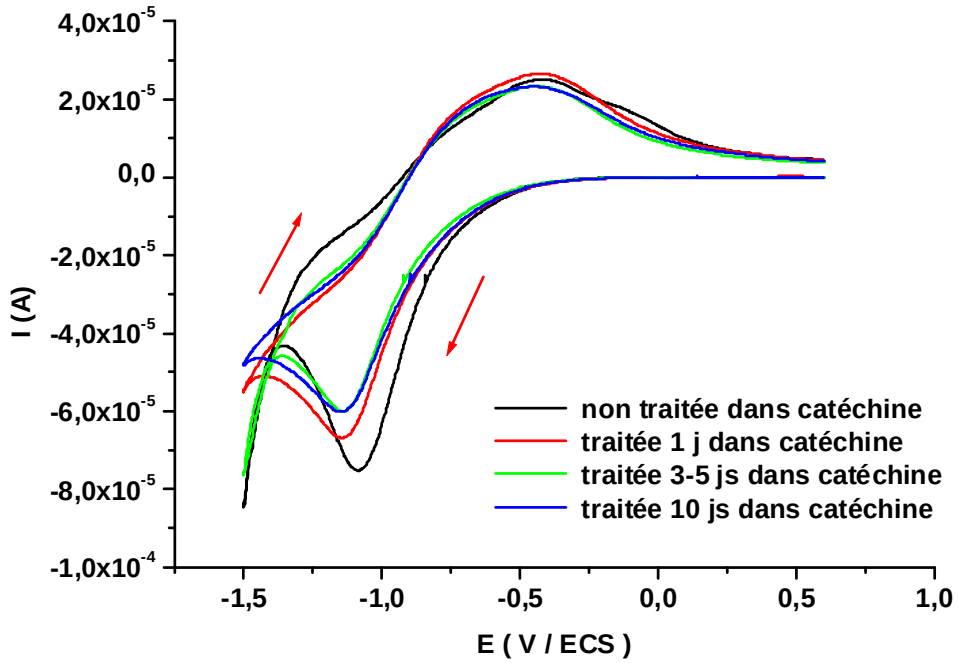



**Figure 4.68** : Voltampérogrammes (1er cycle) obtenus avec une électrode à pâte de carbone de poudre de la ferrihydrite six raies non traitée, et traitée à différents temps d'immersions dans la catéchine, dans une solution de $Na_2SO_4$ $10^{-1}$M à pH=7

### 1.2 Lépidocrocite γ-FeOOH

De la même façon, un traitement sur poudre de la lépidocrocite à différents temps d'immersion a été réalisé, afin de voir l'effet de la conversion par $HC_{10}$. Après traitement par immersion, un changement de texture a été également nettement observé (Figure 4.69.a), en passant d'une poudre orange non traitée jusqu'à son agglomération complète après 10 jours.

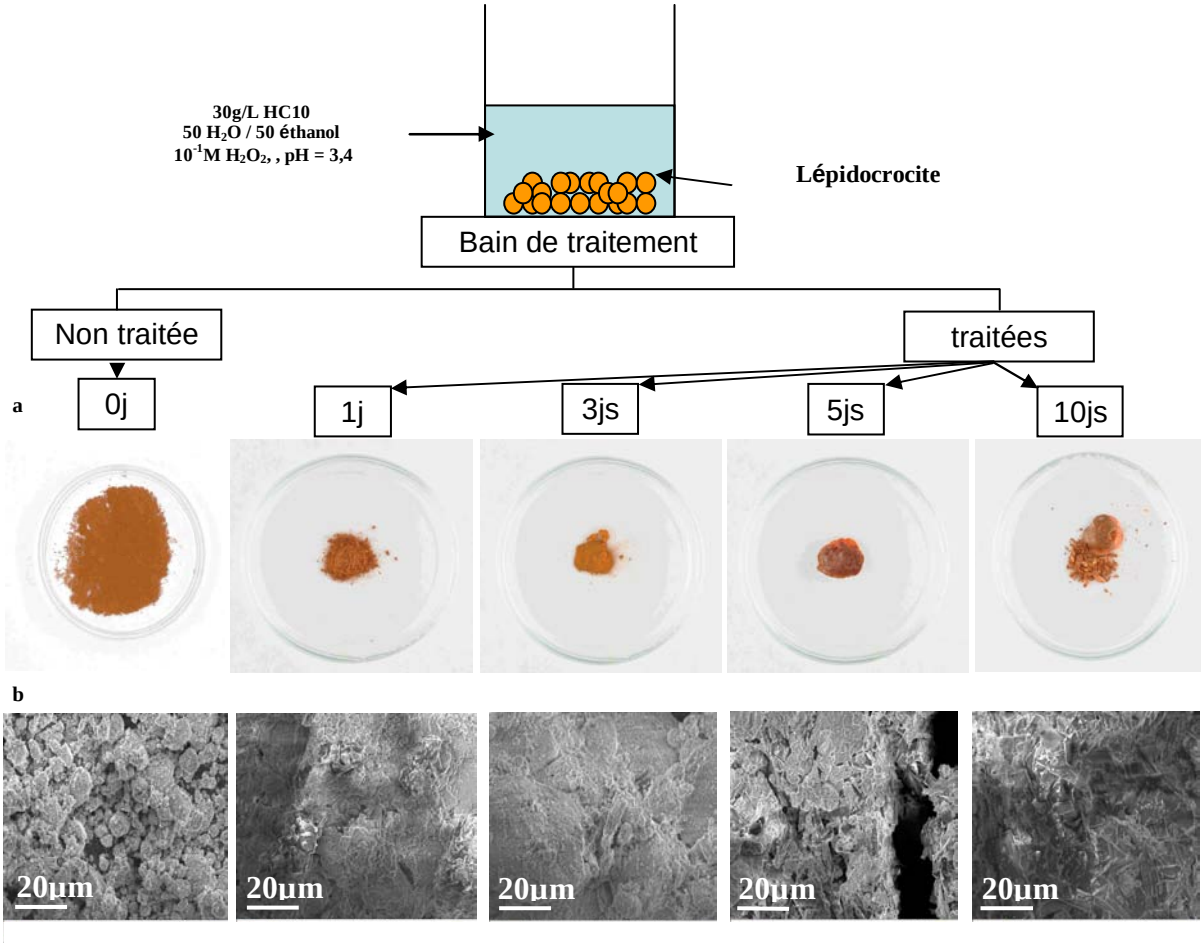



**Figure 4.69** : Poudre de lépidocrocite non traitée, et traitée à différents temps d'immersions dans $HC_{10}$, a. Photographies, b. Photographies MEB-mode ES

La Figure 4.69.b, montre des photographies MEB de la poudre non traitée et traitée à différents temps d'immersion. En effet, la poudre non traitée présente des gros grains de taille différente. Après traitement, la surface des grains est recouverte d'un enchevêtrement de plaquettes. Comme lors du traitement de la ferrihydrite dans la solution de $HC_{10}$, la durée d'immersion ne se traduit pas par une augmentation de la taille des plaquettes formées qui recouvrent la poudre.

Par contre, plus le temps d'immersion est long, plus les raies de diffraction caractéristiques des carboxylates de fer $FeC_{10}$ sont intenses sur les diffractogrammes de poudre, ce qui montre une conversion croissante de la lépidocrocite avec le temps d'immersion dans la solution de $HC_{10}$ (Figure 4.70).
Cependant, au regard du diffractogramme sur poudre, on peut noter qu'il reste une quantité importante de lépidocrocite non traitée même après 10 jours d'immersion. Après plusieurs jours de traitements, nous observons également la cristallisation d'acide décanoïque entre les grains de lépidocrocite

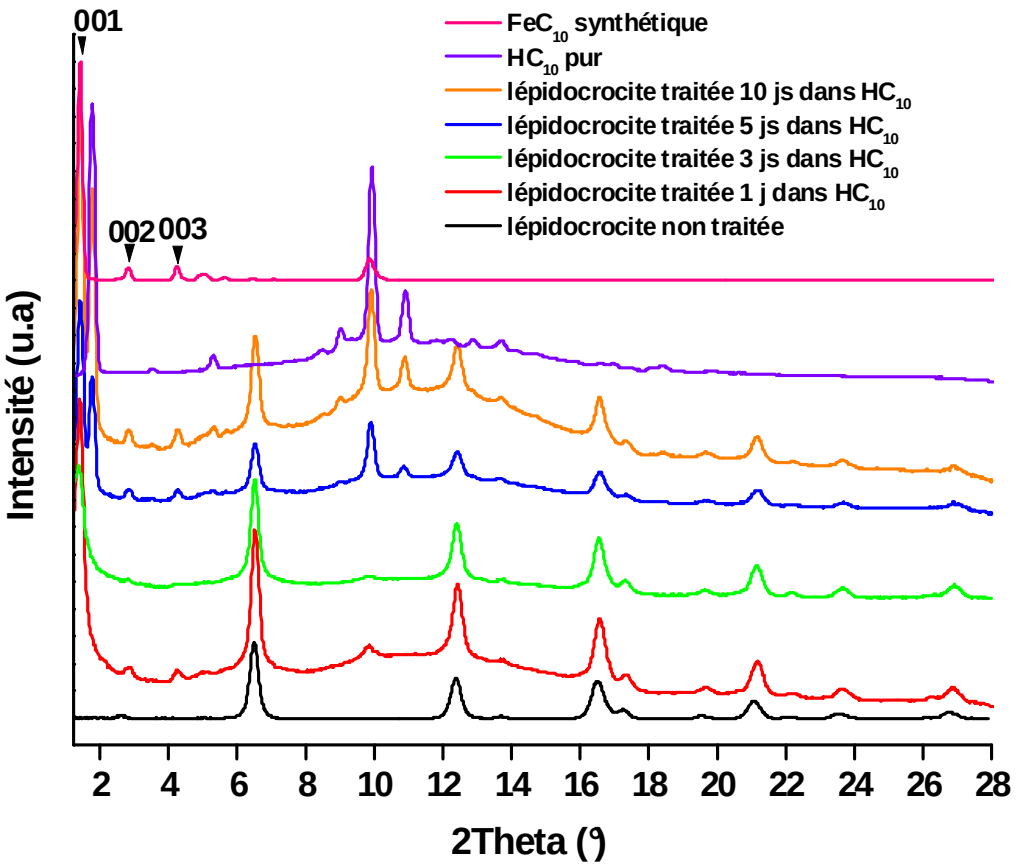



**Figure 4.70** : Diffractogrammes de poudre de lépidocrocite non traitée, et traitée à différents temps d'immersions dans $HC_{10}$, en capillaire avec une anticathode en molybdène

En ce qui concerne le comportement électrochimique de la phase traitée, les voltampérogrammes obtenus sur la Figure 4.71 présentent un comportement similaire à celui de la ferrihydrite six raies traitée avec la solution de $HC_{10}$.

En effet, la poudre sans traitement présente une intensité de pic de réduction très importante, comme cela a été décrit dans le chapitre précédent. Après traitement, on observe une diminution nette de l'activité électrochimique (intensité de réduction et d'oxydation) dès le premier jour de traitement. Ceci semble dû à un blocage très rapide de la surface par la formation de carboxylate de fer $FeC_{10}$.

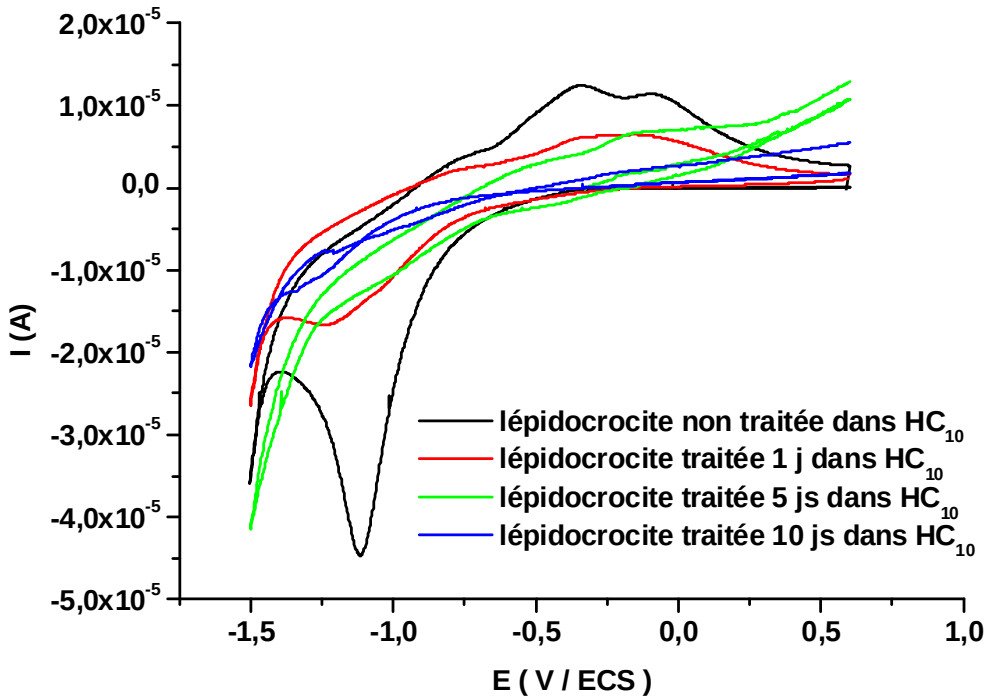



**Figure 4.71** : Voltampérogrammes (1er cycle) obtenus avec une électrode à pâte de carbone de poudre de la lépidocrocite non traitée, et traitée à différents temps d'immersions dans HC10, dans une solution de $Na_2SO_4$ $10^{-1}$M à pH=7

### 1.3 Goethite α-FeOOH

De manière similaire, un traitement sur poudre de la goethite à différents temps d'immersion a également été réalisé.

La

Figure 4.72, présente des photographies MEB en mode électrons secondaires. Elles montrent des gros grains allongés et agrégés pour la poudre non traitée. Après

traitement, la poudre est rapidement recouverte d'un enchevêtrement de feuillet après 1 jour de traitement. Avec le temps d'immersion, la poudre a un aspect de plus en plus agglomérée. Par microscopie électronique, la formation de gros feuillets parallèles de l'ordre de 20 µm est constatée après traitement de 5 jours, ou d'écailles pour le traitement de 10 jours.

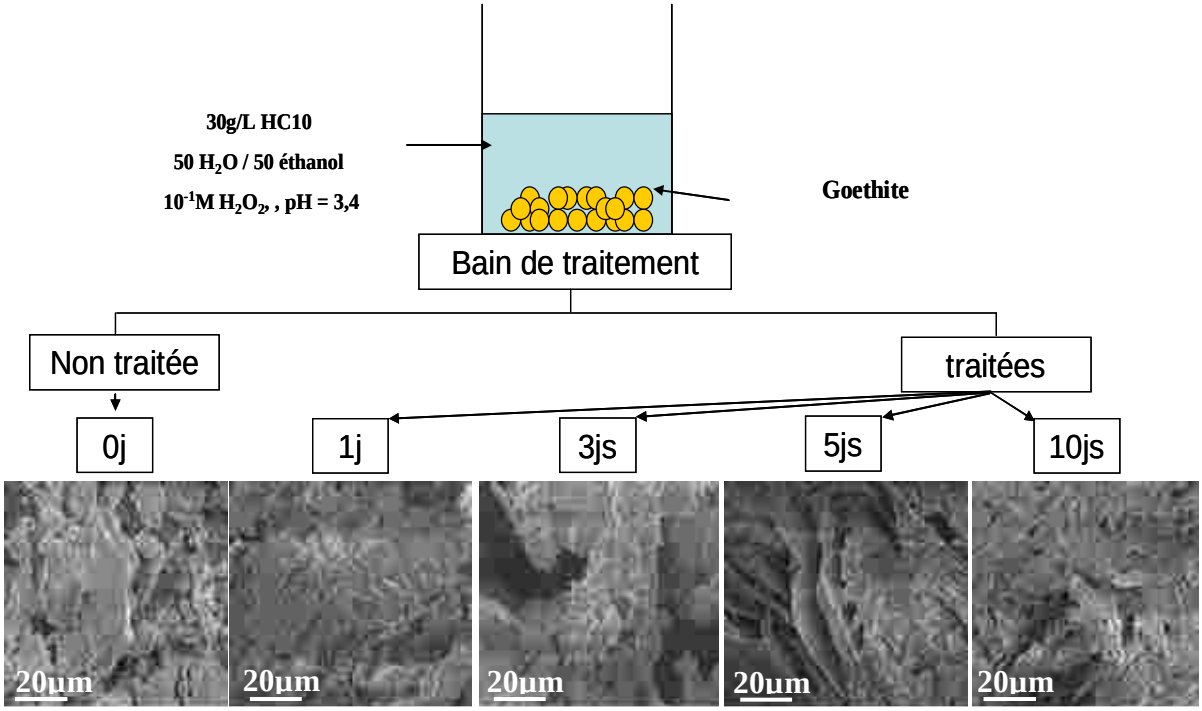



**Figure 4.72** : Photographies MEB-mode ES sur poudre de goethite non traitée, traitée à différents temps d'immersions dans $HC_{10}$

Les diffractogrammes obtenus sur les poudres traitées, présentés dans la Figure 4.73, ne font apparaître que les raies de diffraction caractéristiques de l'acide décanoïque. Aucune raie caractéristique du carboxylate de fer synthétisé $FeC_{10}$ est notée.

Il semble évident que les morphologies observées sur les photographies MEB, caractérisent majoritairement l'acide carboxylique qui enrobe les poudres traitées dans $HC_{10}$.

Dans le cas de la goethite, la conversion de l'oxyhydroxyde de fer n'a pas lieu même après 10 jours d'immersion.

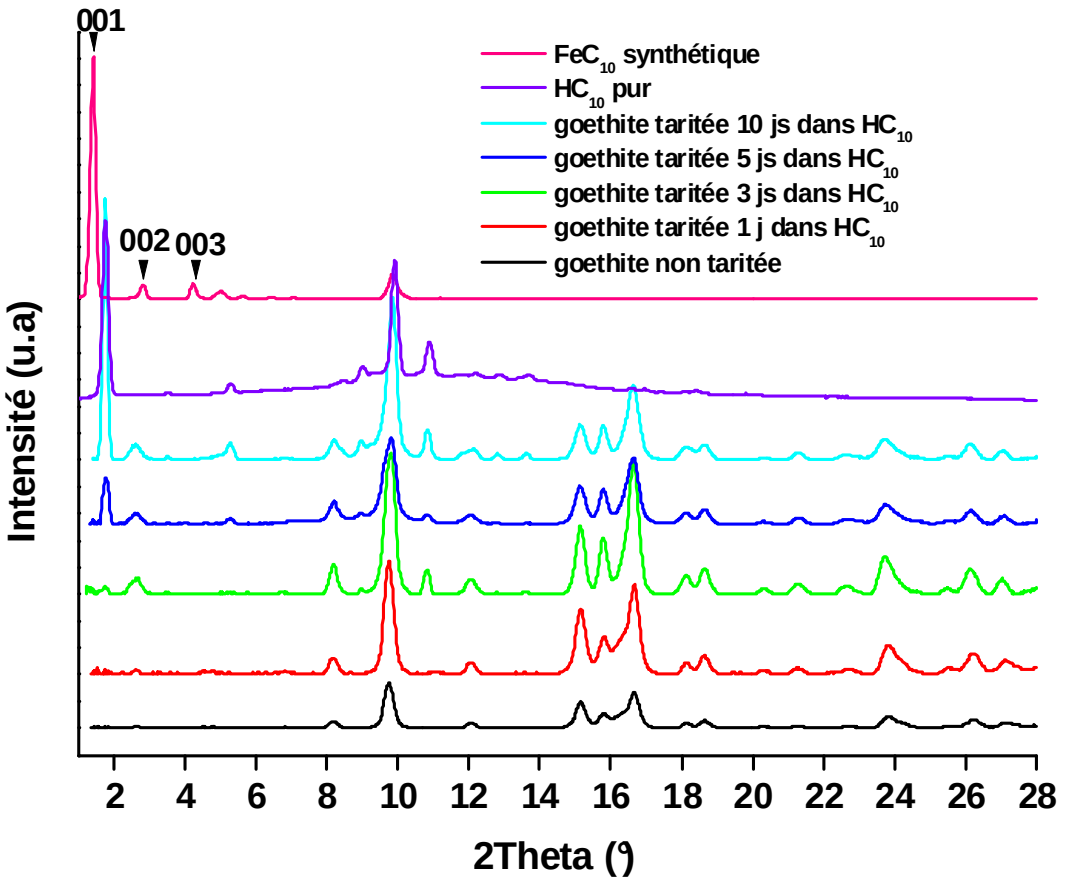



**Figure 4.73** : Diffractogrammes de poudre de goethite non traitée, et traitée à différents temps d'immersion dans $HC_{10}$, en capillaire avec une anticathode en molybdène

En ce qui concerne l'activité électrochimique de la goethite traitée, les voltampérogrammes obtenus sur la Figure 4.74 montrent que la goethite traitée reste très peu active dans la pâte de carbone voire éléctrochimiquement inerte. A noter que la goethite non traitée est également très peu active.

Finalement, le traitement de la goethite par la solution de $HC_{10}$ a très peu de conséquence sur son activité électrochimique.

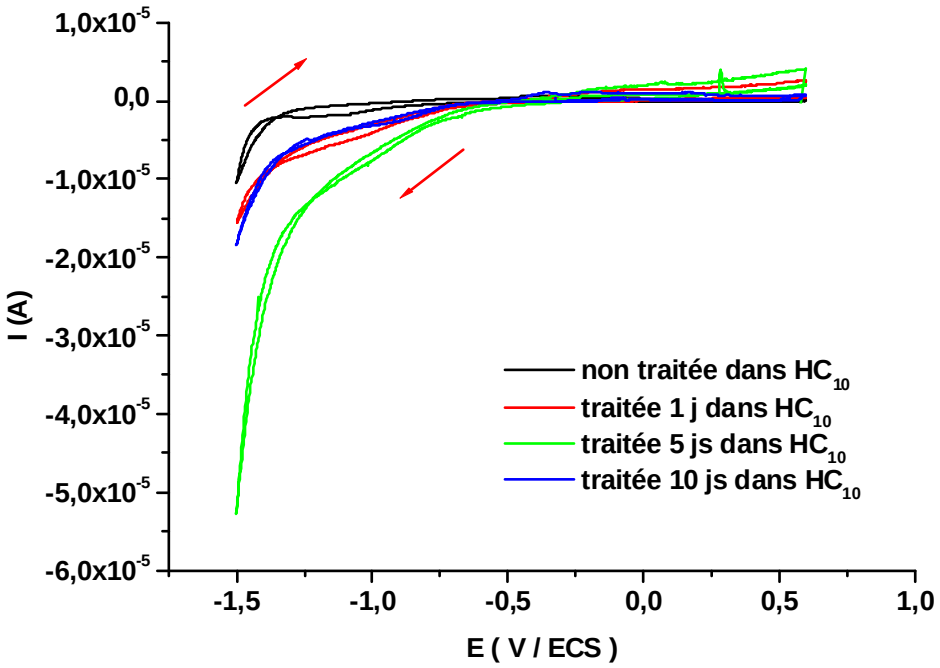



**Figure 4.74** : Voltampérogrammes (1er cycle) obtenus avec une électrode à pâte de carbone de poudre de la goethite non traitée, et traitée à différents temps d'immersions dans $HC_{10}$, dans une solution de $Na_2SO_4$ $10^{-1}$M à pH=7

### 1.4 Bilan

Les oxyhydroxydes de fer réactifs comme la ferrihydrite ou la lépidocrocite sont facilement convertis en carboxylate de fer, $FeC_{10}$, au contact d'une solution d'acide décanoïque. Quelques jours d'immersion suffisent même pour convertir à cœur toute la poudre.

En revanche, les oxyhydroxydes comme la goethite ou les oxydes, maghémite, magnétite, sont très peu convertis. On assiste alors à une agglomération des poudres d'oxydes due à une cristallisation en surface des grains de l'acide décanoïque. Malgré un soin apporté au rinçage et séchage des poudres après conversion, ce phénomène n'est pas totalement expliqué.

L'effet de la conversion par $HC_{10}$ sur l'activité électrochimique de la ferrihydrite et lépidocrocite est remarquable. Même après un jour d'immersion, la couverture des grains d'oxyhydroxyde par le carboxylate de fer $FeC_{10}$ permet de bloquer ou inhiber les phénomènes d'oxydation/réduction.

Concernant la catéchine, la conversion des oxyhydroxydes de fer en catéchine de fer est très faible et limitée en surface des grains des poudres. L'action sur l'activité électrochimique des oxyhydroxydes de fer est très limitée.

# 2 Comportement des couches de corrosion en présence d'inhibiteurs de corrosion

L'objectif de cette partie est d'étudier l'effet des inhibiteurs choisi sur les deux systèmes réels de couche de corrosion, système « maghémite-magnétite » et système « ferrihydrite ».

En utilisant la même méthodologie qu'au chapitre 3, l'activité électrochimique des produits de corrosion grattés puis traités sera évaluée, puis l'effet de différents traitements inhibiteurs sera étudié par spectroscopie d'impédance électrochimique.

## 2.1 Activité électrochimique des produits de corrosion grattés et traités

Les poudres de produits de corrosion qui ont été soigneusement grattées sur les deux faciès du système de corrosion « ferrihydrite » et « maghémite-magnétite » sont ensuite traitées dans $HC_{10}$ à différents temps d'immersions. Après séchage, une caractérisation électrochimique par voltampérométrie cyclique a été réalisée à l'aide d'une électrode à pâte de carbone dans $Na_2SO_4$ $10^{-1}$M à pH=7.

Les voltampérogrammes obtenus sont présentés sur la Figure 4.75. En effet, quelle que soit le produit gratté traité, les pics larges de réduction diminuent en augmentant le temps d'immersion. Après 5 à 10 jours d'immersion, la poudre présente une activité en réduction et oxydation très réduite dans le domaine d'électroactivité de l'eau.

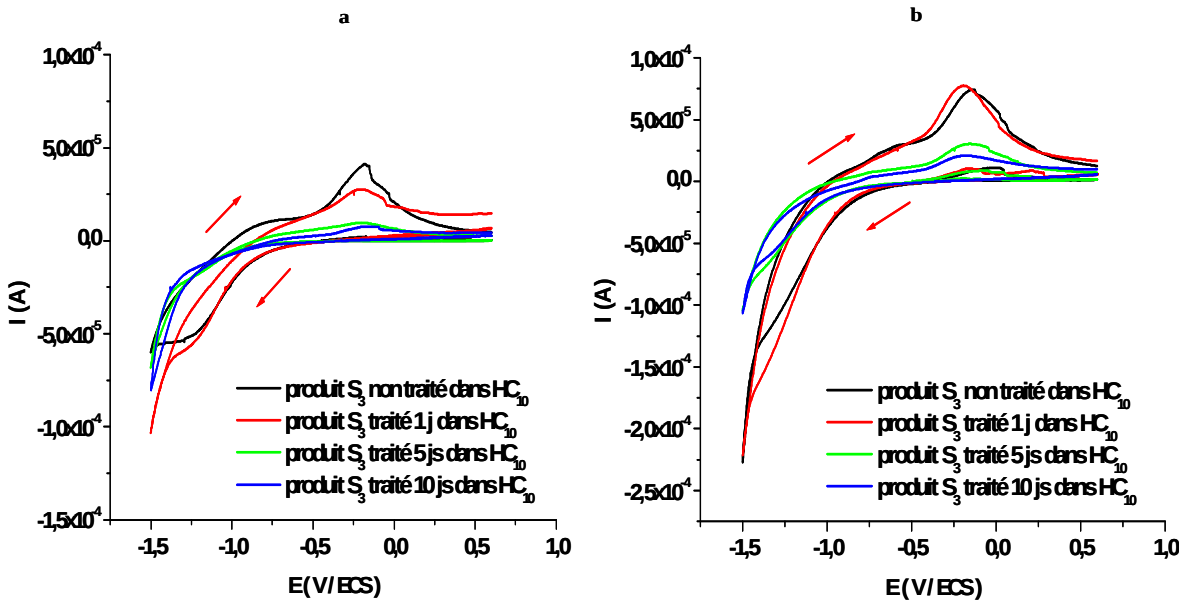



**Figure 4.75** : Voltampérogrammes (1er cycle) obtenus avec une électrode à pâte de carbone : **a.** produit gratté sur le faciès de corrosion « ferrihydrite » **b.** produit gratté sur le faciès de corrosion « maghémite-magnétite », non traitée, et traitée à différents temps d'immersions dans $HC_{10}$, dans $Na_2SO_4$ $10^{-1}$M à pH=7

Il ressort de cette mesure que quel que soit le type de faciès de corrosion étudié, le traitement $HC_{10}$ permet de bloquer la dissolution des produits grattés à partir du

cinquième jour, ce qui confirme la possibilité de convertir les poudres en carboxylate de fer inactif.

## 2.2 Caractérisation électrochimique du système métal/couche de produits de corrosion

Afin de tester la potentialité de ces traitements de protection sur ces deux types de faciès de corrosion, deux types de mesures ont été réalisées :

- L'ajout d'inhibiteur dans l'eau corrosive de référence (eau dite ASTM) permettra d'évaluer le potentiel inhibiteur des composés testés.
- Enfin, des traitements de surface par immersion pendant 5 jours seront réalisés afin de convertir les produits de corrosion, puis les couches traitées seront remises en corrosion dans l'eau ASTM.

### 2.2.1 Effet de l'ajout d'inhibiteur dans l'eau corrosive de référence

#### 2.2.1.1 Système « ferrihydrite »

Le comportement électrochimique de ce type de faciès de corrosion est suivi en fonction du temps dans l'eau ASTM seule ou additionnée de diverses solutions inhibitrices à base de décanoate de sodium et de catéchine à pH 8.

Avec inhibiteur, le potentiel de corrosion après l'ajout de $10^{-2}$M de $NaC_{10}$ à la solution corrosive est beaucoup plus élevé que celui mesuré sans inhibiteur, environ -100 mV après 15 à 20 heures d'immersion (Figure 4.76), ce qui tend à démontrer que $Na_{10}$ a un effet globalement anodique sur le système.

Pour l'ajout de $10^{-2}$M de catéchine, le potentiel de corrosion atteint rapidement une valeur autour de -380 mV après 5 heures, très proche du potentiel mesuré sans inhibiteur.

Enfin, pour l'inhibiteur mixte $NaC_{10}$-catéchine, les mesures du potentiel de corrosion montrent une diminution au début des mesures suivie d'une stabilisation autour de -200 mV.

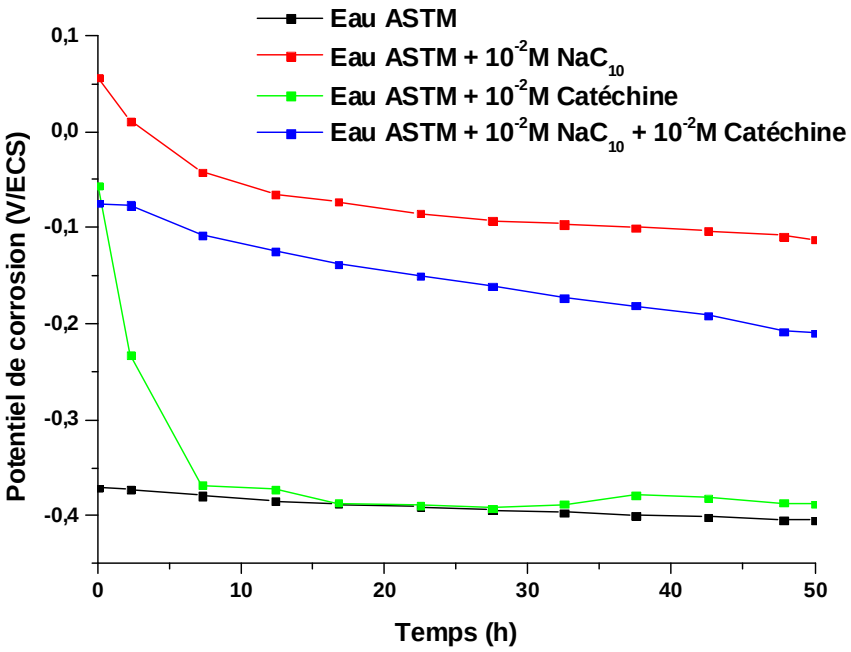



**Figure 4.76** : Potentiel de corrosion en fonction du temps du faciès de corrosion « ferrihydrite » en immersion dans divers électrolytes

Quel que soit l'inhibiteur ajouté à la solution corrosive, le potentiel de corrosion mesuré monte une augmentation de 300 mV et 200 mV respectivement pour la décanoate de sodium $NaC_{10}$ et le mixte NaC10-catéchine. Une légère augmentation de 25mV pour la catéchine après 50 heures d'immersion a été observée. Les mesures électrochimiques d'impédance permettront de caractériser plus précisément le mécanisme électrochimique.

Pour chaque solution de l'eau ASTM seule ou additionnée de diverses solutions inhibitrices de $NaC_{10}$ et/ou de catéchine après différents temps d'immersion, les données d'impédance sont présentées dans la Figure 4.77.

Globalement avec inhibiteur, les spectres d'impédances avec ou sans inhibiteur ont la même allure ; les mesures peuvent être interpréter avec les mêmes trois constantes de temps (cf chapitre 3) :

- à haute fréquence, représentant le film d'oxyde de surface,
- à moyenne fréquence, attribuée à la couche de produits de corrosion,
- à basse fréquence, représentant le phénomène de diffusion dans la couche de corrosion.

Sur les diagrammes de Bode, des valeurs des modules à différents domaines de fréquences après 18 heures d'immersion dans divers inhibiteurs sont résumées dans le Tableau 4.12.

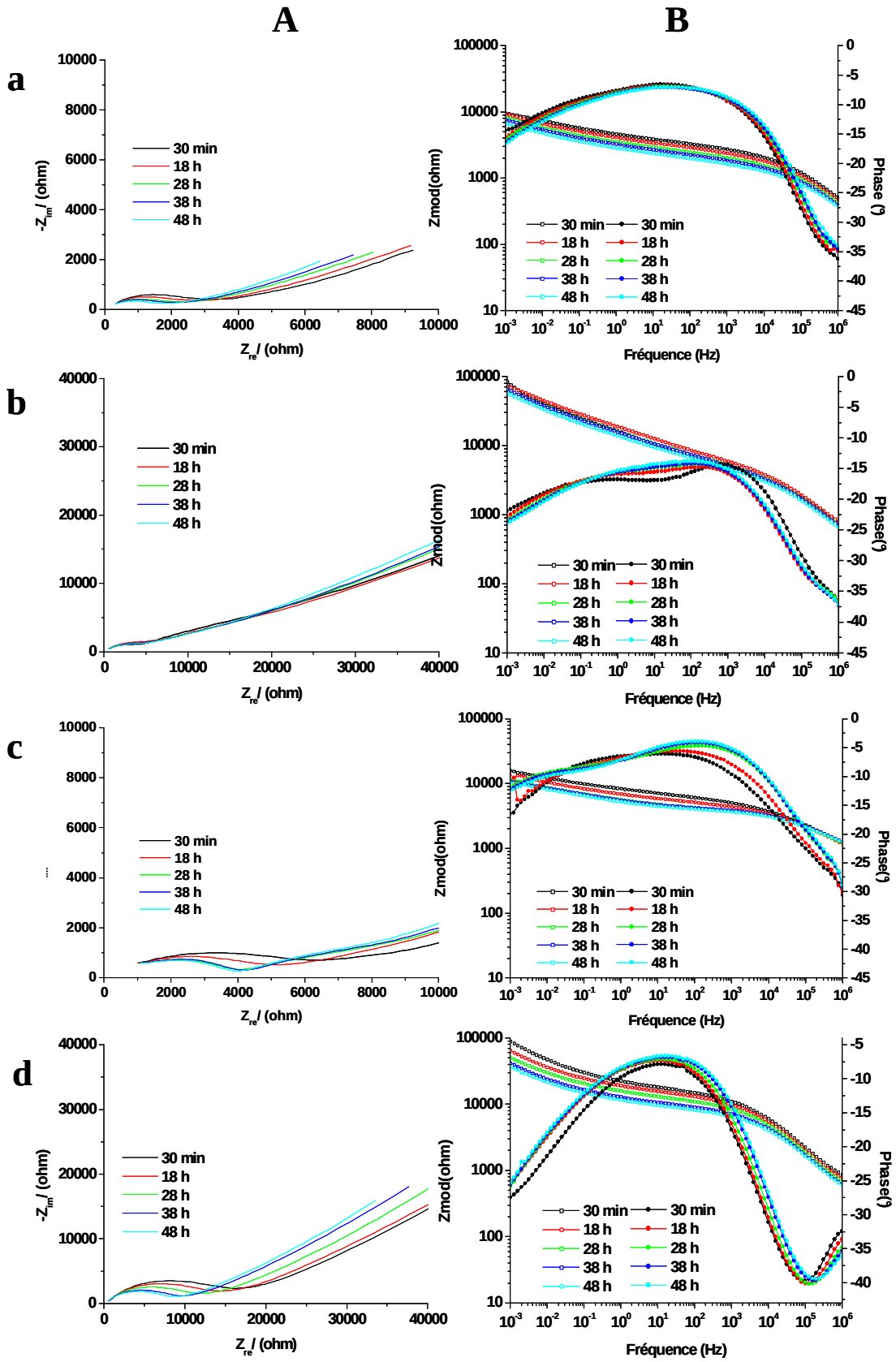



**Figure 4.77 :** Diagrammes d'impédances obtenus sur un faciès de corrosion « ferrihydrite », **(A)** Représentation Nyquist **(B)** Représentation Bode dans différentes solutions inhibitrices en immersion dans, **a.** ASTM, **b.** $NaC_{10}$-ASTM, **c.** catéchine-ASTM, **d.** $NaC_{10}$-catéchine-ASTM

L'ajout de $NaC_{10}$ modifie très peu l'impédance à haute fréquence dont le module a une valeur environ 500 à 800 $\Omega.cm^{-2}$. La capacité associée à cette constante de temps reste également inchangée avec une fréquence caractéristique autour de $10^5$ Hz. En revanche, l'addition de $NaC_{10}$ augmente de manière importante l'impédance à moyenne et basse fréquence. Le module à basse fréquence est multiplié par 10 pour atteindre 100 $k\Omega.cm^2$.

La présence de catéchine a un effet global sur l'impédance de la couche relativement faible. On peut toutefois remarquer que seul le module du phénomène à haute fréquence augmente, de 500 $\Omega.cm^2$ sans inhibiteur à1200 $\Omega.cm^2$ avec inhibiteur. La catéchine semble avoir un effet principalement sur la couche de l'interface métallique, sur le film d'oxyde de surface.

**Tableau 4.12** : Données extraites du diagramme de module d'impédance à différents domaines de fréquence sur le faciès de corrosion « ferrihydrite »

| Résistances ($\Omega.cm^2$) | Basse fréquence BF | Moyen fréquence MF | Haute fréquence HF |
|---|---|---|---|
| Echantillon dans ASTM | ~ 10000 | ~ 3000 | ~ 500 |
| Echantillon dans $10^{-2}$M $NaC_{10}$+ASTM | ~ 100000 | ~ 10000 | ~ 800 |
| Echantillon dans $10^{-2}$M catéchine +ASTM | ~ 10000 | ~ 4500 | ~ 1200 |
| Echantillon dans mixte ASTM +$10^{-2}$M catéchine +$10^{-2}$M $NaC_{10}$ | ~ 100000 | ~ 10000 | ~ 800 |

L'addition des deux types d'inhibiteurs $NaC_{10}$ et catéchine, permet d'augmenter le module de l'impédance sur une gamme de $10^4$ à $10^1$ $\Omega.cm^2$ montrant, ce qui concerne majoritairement la couche de produit de corrosion.
On peut remarquer que le film d'oxyde de surface a probablement changé en composition et/ou en épaisseur puisque la fréquence caractéristique du phénomène à haute fréquence a augmenté vers $5.10^5$ Hz.

#### 2.2.1.2 Système « maghémite-magnétite »

Les mesures du potentiel du système « maghémite-magnétite » réalisées en fonction du temps d'immersion montrent que l'ajout d'inhibiteur dans l'eau corrosive anoblit ce système « maghémite-magnétite » (Figure 4.78).
En présence de $NaC_{10}$ et catéchine, le potentiel se stabilise autour de 50 mV après quelques heures d'immersion. Dans le cas de l'ajout mixte $NaC_{10}$-catéchine, le potentiel se stabilise autour de -150 mV. Toutefois, il est important de noter que la catéchine a un comportement d'inhibiteur plus anodique sur ce système que sur le système « ferrihydrite ».

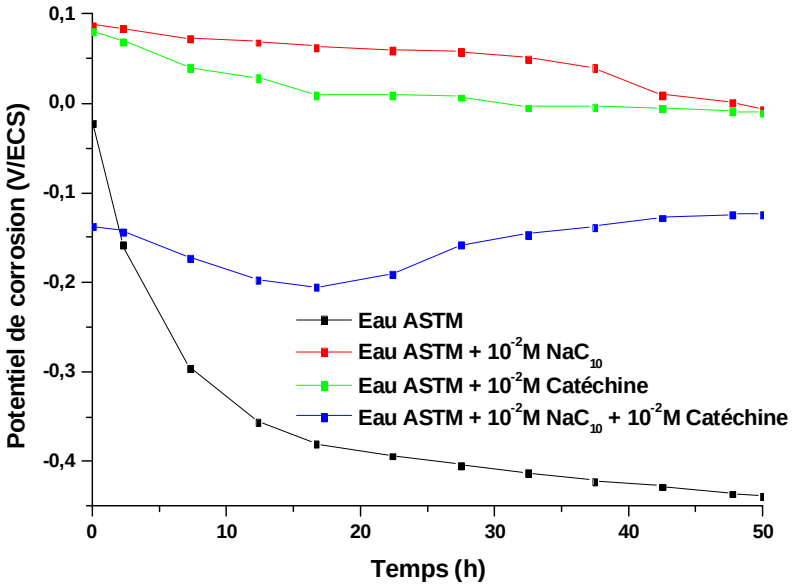



**Figure 4.78** : Potentiel de corrosion en fonction du temps du faciès de corrosion « maghémite» en immersion dans divers électrolytes

L'évolution des diagrammes d'impédances en fonction du type d'inhibiteur et du temps (Figure 4.79) montre que l'ajout d'inhibiteur ne modifie pas radicalement l'allure des spectres. Cependant, on note seulement une augmentation du module pour les trois constantes de temps précédemment décrites.

L'inhibiteur $NaC_{10}$ porte son action principalement sur le module à moyenne et basse fréquence, c'est-à-dire sur le phénomène de diffusion dans la couche de produits de corrosion. Toutefois, l'augmentation de module est beaucoup plus faible que sur le système « ferrihydrite ».

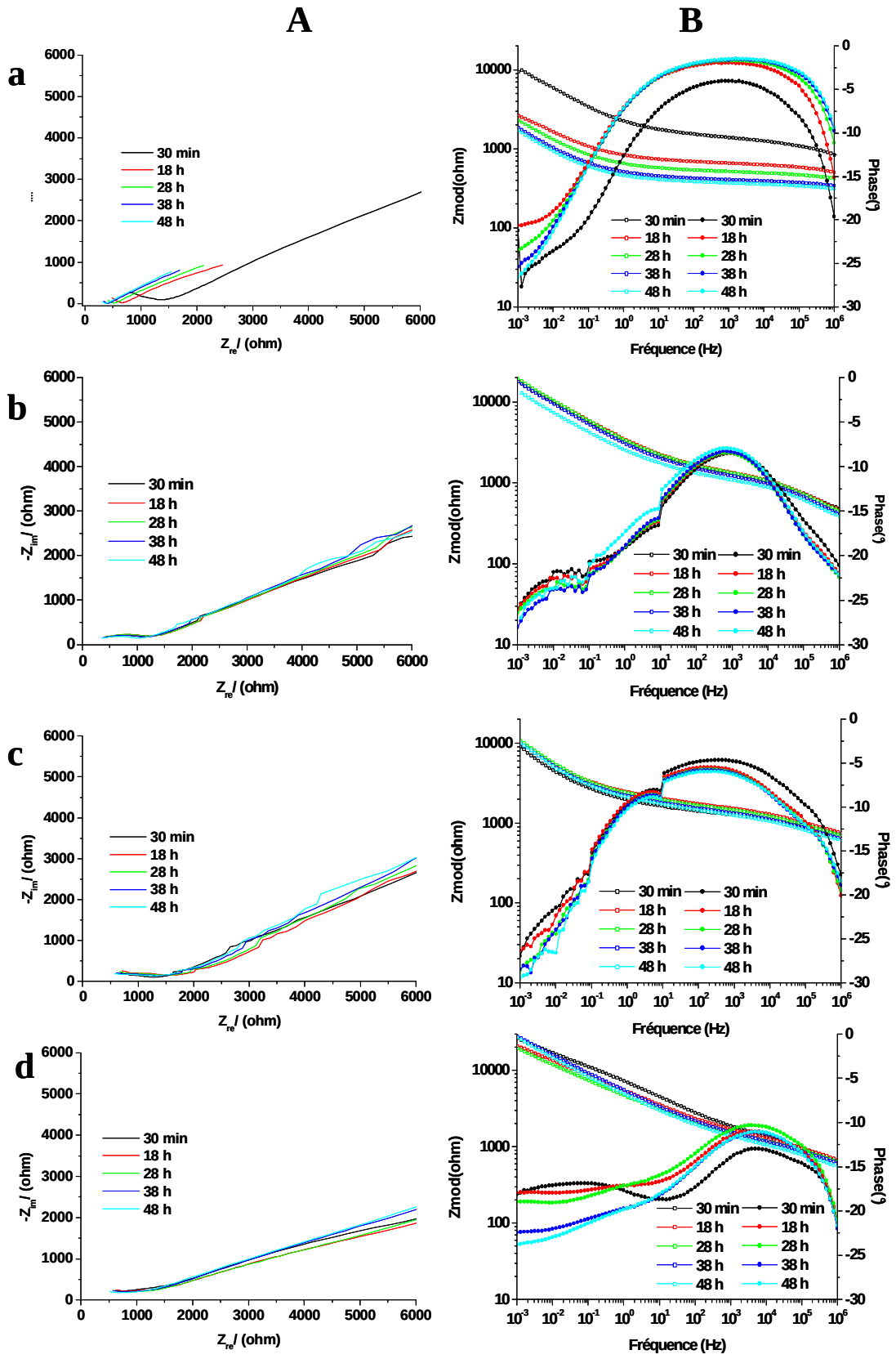



**Figure 4.79** : Diagrammes d'impédances obtenus sur un faciès de corrosion « maghémite-magnétite », (**A**) Représentation Nyquist (**B**) Représentation Bode dans différentes solutions inhibitrices en immersion dans, **a.** ASTM, **b.** $NaC_{10}$-ASTM, c. catéchine-ASTM, d. $NaC_{10}$-catéchine-ASTM

Les valeurs de module à différents domaines de fréquence après 18 heures d'immersion sont rassemblées dans le Tableau 4.13.

**Tableau 4.13** : Données extraites à partir des diagrammes module d'impédance à différentes domaines de fréquence sur le faciès « maghémite-magnétite »

| Résistances ($\Omega.cm^2$) | Basse fréquence BF | Moyen fréquence MF | Haute fréquence HF |
|---|---|---|---|
| Echantillon dans ASTM | ~ 3000 | ~ 1000 | ~ 500 |
| Echantillon dans $10^{-2}$M $NaC_{10}$+ASTM | ~ 20000 | ~ 2000 | ~ 500 |
| Echantillon dans $10^{-2}$M catéchine +ASTM | ~ 10000 | ~ 2000 | ~ 1000 |
| Echantillon dans mixte ASTM +$10^{-2}$M catéchine +$10^{-2}$M $NaC_{10}$ | ~ 20000 | ~ 3000 | ~ 1000 |

#### 2.2.1.3 Bilan

D'après ces données, nous avons constaté que l'impédance mesurée à basse fréquence en présence de l'inhibiteur est 5 à 10 fois plus élevée que celle mesurée sans inhibiteur, ce qui peut être attribué à un effet de pore bouché par une couche formée. A moyenne fréquence, on note qu'en présence de l'inhibiteur, le module de l'impédance est 4 fois plus élevé que celui mesuré dans l'eau ASTM. Cette augmentation peut être attribuée à la formation d'une couche barrière entre la CPC et le milieu corrosif.

### 2.2.2 Effets de traitements d'inhibition sur le comportement électrochimique des systèmes

Afin de tester l'efficacité des traitements des inhibiteurs sur les deux types de faciès de corrosion en milieu corrosif, des échantillons des deux types de faciès préalablement traités pendant 5 jours ont été immergés dans une solution corrosive d'eau ASTM.

Les solutions de traitement sont :

- $HC_{10}10^{-1}$M à pH 3,4,
- $NaC_{10}$ $10^{-1}$M à pH 7,
- et dans la catéchine $10^{-2}$M à pH 4,5

Ce temps de traitement a été choisi à partir des résultats obtenus lors de la conversion des poudres traitées avec la pâte de carbone.

Après traitement, des caractérisations morphologiques par microscopie électronique à balayage (MEB) et électrochimiques par spectroscopie d'impédance électrochimique (EIS) ont été réalisées.

#### 2.2.2.1 Système « Ferrihydrite » traité dans différents solution inhibitrices

##### 2.2.2.1.1 Morphologie de surface

La Figure 4.80 donne les photographies MEB d'un échantillon avant et après traitement. Avant traitement, la surface est homogène sur tout l'échantillon ; elle présente un faciès poudreux parsemé de fissures (Figure 4.80.a). Le traitement de carboxylataion $HC_{10}$ (Figure 4.80.b.c) provoque la précipitation d'une couche sur la surface constituée d'agrégats. Sur les photographies réalisées en mode électrons rétrodiffusés (mode BSE), il apparaît que certaines zones de l'échantillon sont plus ou moins bien couvertes. A fort grossissement, ces agrégats s'avèrent être constitués de plaquettes de tailles différentes de l'ordre de 5 à 10 µm.

Concernant le traitement à base de décanoate de sodium $NaC_{10}$, une couche s'est également développée après traitement par précipitation de feuillet de tailles très importantes environ 100 micromètres (Figure 4.80.d.e). Dans le cas de traitement dans la catéchine, les photographies MEB (Figure 4.80.f.g) montrent qu'une couche relativement épaisse s'est formée. En effet, la surface de l'échantillon est recouverte d'une couche plus ou moins homogène, les photographies en mode électrons rétrodiffusés montrent des zones claires correspondant à l'oxyde de fer et d'autres noires riches en carbone donc en carboxylates. Ces observations sont confirmées par l'analyse en spectroscopie EDS.

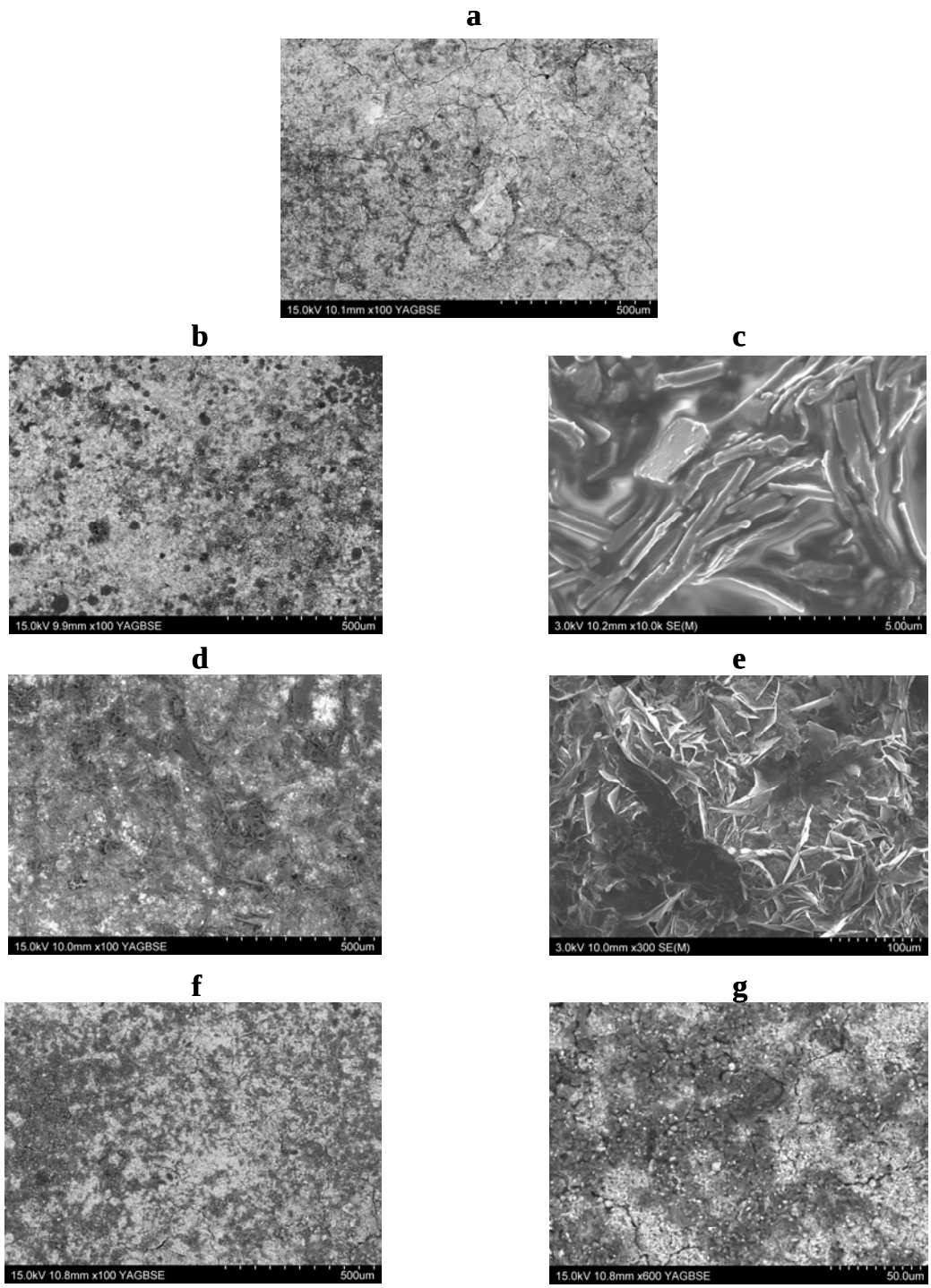



**Figure 4.80** : Photographies MEB-mode SE et BSE, sur faciès de corrosion « ferrihydrite », **a.** non traité, **b** et **c.** traité 5 jours dans $HC_{10}$ **d** et **e.** traité 5 jours dans $NaC_{10}$, **f** et **g.** traité 5 jours dans catéchine

#### 2.2.2.1.2 Comportement électrochimique

Les mesures électrochimiques des échantillons traités par immersion dans les différentes solutions inhibitrices ont été réalisées dans l'eau ASTM pendant environ 20 jours (Figure 4.81).

Pour le traitement dans $NaC_{10}$, le potentiel de corrosion atteint rapidement -460 mV, la valeur de l'échantillon traité, puis diminue de manière continue avec le temps d'immersion, pour se stabiliser autour de -550 mV après 20 jours d'immersion.
Les potentiels de l'échantillon traité dans la catéchine et dans le mixte $NaC_{10}$-catéchine sont plus élevés que ceux mesurés sur l'échantillon non traité, et restent constant au bout de 20 jours d'immersion.
En revanche, l'anoblissement observé pour le traitement $HC_{10}$ est très net par rapport à l'échantillon non traité. De plus, le traitement montre une très grande stabilité dans le temps puisque le potentiel reste très élevé même après 20 jours d'immersion.

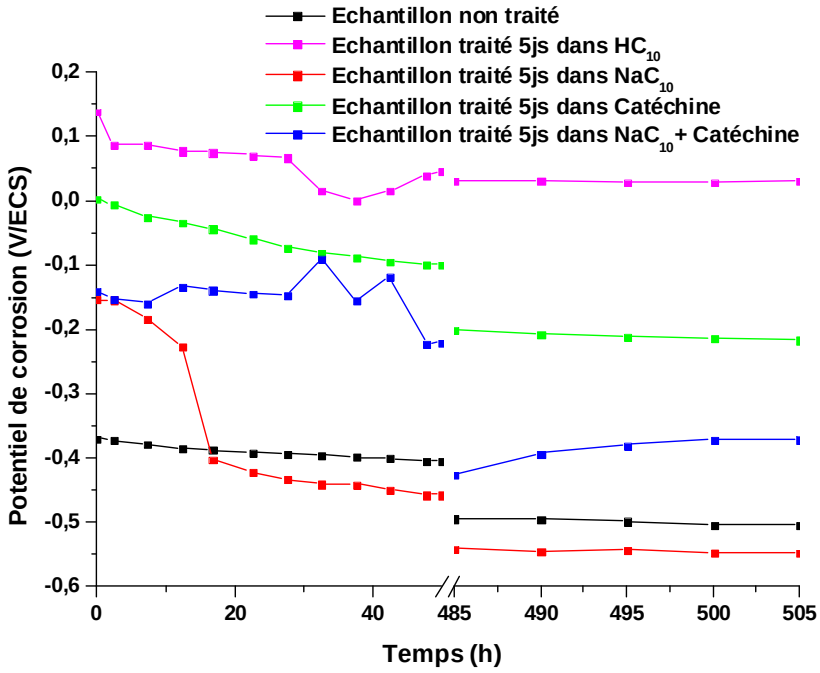



**Figure 4.81** : Mesure de potentiel de corrosion en fonction du temps à court et long terme pris dans l'eau ASTM à pH 8, par un faciès de corrosion « ferrihydrite » traité

L'efficacité des traitements de 5 jours dans différentes solutions inhibitrices en milieu corrosif montre une augmentation de potentiel de plus de 450 mV après 20 jours d'immersion. Cette évolution confirme la formation d'une couche protectrice au cours du traitement dans différents inhibiteurs. L'anoblissement le plus significatif est observé pour $HC_{10}$ tout au long de l'immersion.

Dans les conditions de corrosion après immersion à court et à long terme dans l'eau ASTM, les mesures en spectroscopie d'impédance électrochimique des systèmes traités montrent toujours la présence de trois constantes de temps, une à haute fréquence liée au transfert électronique à travers le film d'oxyde, une seconde à moyenne fréquence, liée à la couche de produits de corrosion traitée et une troisième à basse fréquence liée à la diffusion des espèces chargées à travers les pores dans la CPC (Figure 4.82).

L'impédance de toutes les couches traitées montre une très grande stabilité dans le temps. Les traitements à base de $HC_{10}$, catéchine et $NaC_{10}$-catéchine permettent de maintenir l'impédance à basse fréquence à des valeurs supérieures à $10^5$ Ω.cm$^2$ après 20 jours d'immersion.

Par contre, le traitement avec $NaC_{10}$ n'est pas suffisant pour maintenir l'impédance du système à des valeurs élevées. Le module de l'impédance chute assez rapidement en fonction du temps d'immersion pour atteindre environ 1000 Ω.cm$^2$, l'ordre de grandeur mesuré sur un échantillon non traité.

Le traitement dans catéchine permet également d'atteindre une impédance élevée à moyenne et basse fréquence. On peut remarquer que dans ce dernier cas, la fréquence caractéristique à haute fréquence liée au transfert de charge à travers le film d'oxyde de surface est déplacée vers les très fautes fréquences environ $5.10^5$ Hz.

En ce qui concerne le traitement dans le mélange mixte $NaC_{10}$-catéchine, le module de l'impédance à basse fréquence atteint des valeurs très élevées, jusqu'à $10^7$ Ω.cm$^2$. Cette valeur diminue en fonction du temps d'immersion, mais se maintient tout de même au-delà de $10^5$ Ω.cm$^2$ après 20 jours d'immersion.

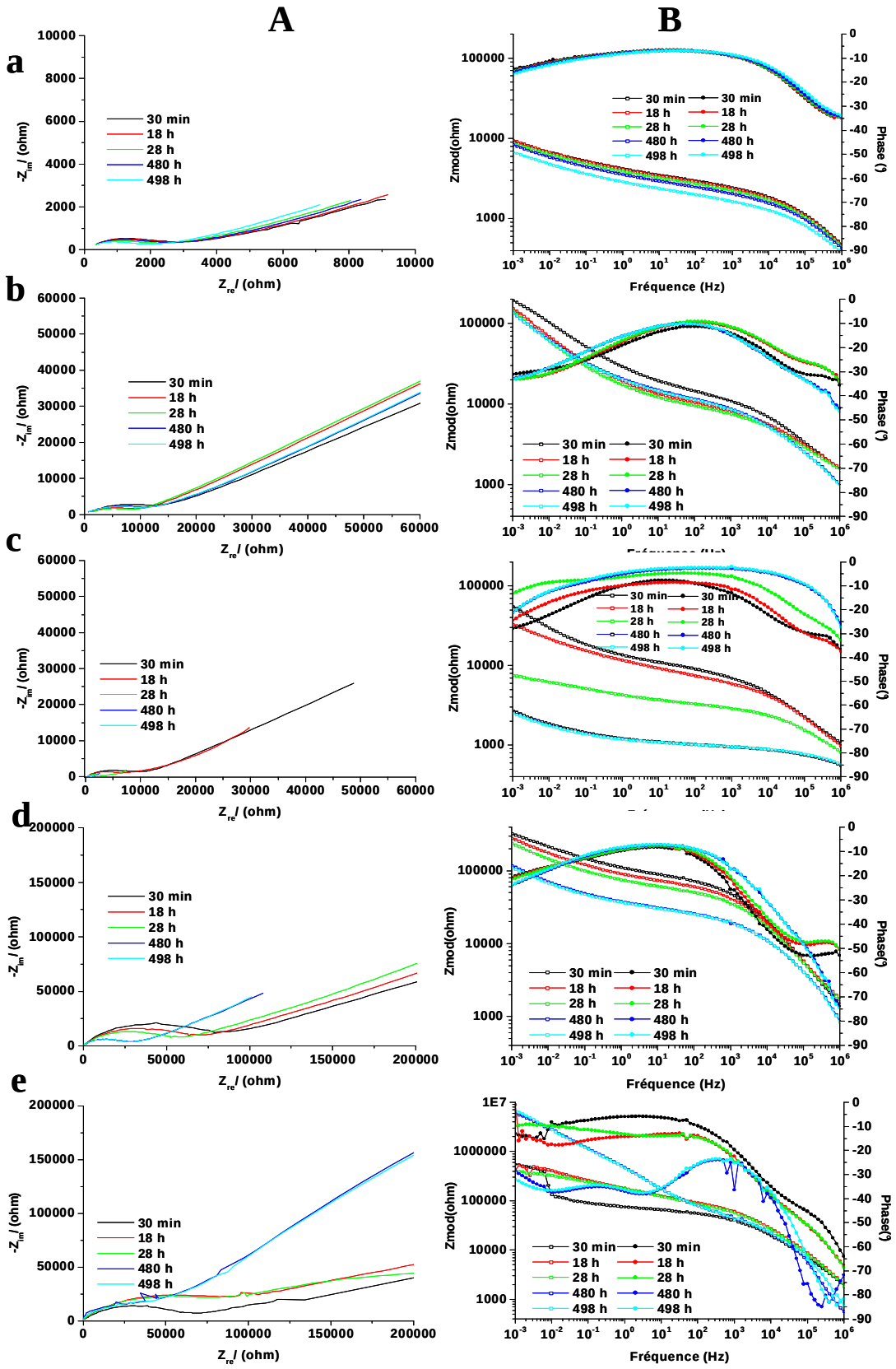



**Figure 4.82** : Diagrammes d'impédance obtenus sur un faciès de corrosion « ferrihydrite » **a.** non traité, traité 5 jours dans différentes solutions inhibitrices, **b.** $HC_{10}$, **c.** $NaC_{10}$, **d.** catéchine, **e.** mixte $NaC_{10}$-catéchine, en immersion dans l'eau ASTM à pH 8: (**A**) représentation Nyquist, (**B**) représentation Bode

Globalement, les valeurs de modules des échantillons traités pour différents domaines de fréquences sont répertoriées dans le Tableau 4.14.

**Tableau 4.14** : Données extraites à partir des diagrammes module d'impédance à différentes domaines de fréquence sur le faciès « ferrihydrite » traité dans différents inhibiteurs

| Résistances ($\Omega.cm^2$) | Basse fréquence BF | | Moyen fréquence MF | | Haute fréquence HF | |
|---|---|---|---|---|---|---|
| | *CI | *LI | CI | LI | CI | LI |
| Echantillon dans ASTM | ~ $10^4$ | ~ $7.10^3$ | ~ $3.10^3$ | ~ $2.10^3$ | ~ $5.10^2$ | ~ $3.10^2$ |
| Echantillon traité 5 jours dans$10^{-1}$M $HC_{10}$ | ~ $2.10^5$ | ~ $10^5$ | ~ $2.10^4$ | ~ $10^4$ | ~ $2.10^3$ | ~ $10^3$ |
| Echantillon traité 5 jours dans$10^{-1}$M $NaC_{10}$ | ~ $3.10^4$ | ~ $3.10^3$ | ~ $10^4$ | ~ $10^3$ | ~ $10^3$ | ~ $7.10^2$ |
| Echantillon traité 5 jours dans $10^{-2}$M catéchine | ~ $3.10^5$ | ~ $10^5$ | ~ $10^5$ | ~ $3.10^4$ | ~ $2.10^3$ | ~ $10^3$ |
| Echantillon traité 5 jours dans le mixte $10^{-2}$M catéchine +$10^{-1}$M $NaC_{10}$ | ~ $4.10^5$ | ~ $7.10^6$ | ~ $2.10^5$ | ~ $10^5$ | ~ $2.10^3$ | ~ $10^3$ |

*CI : Court Immersion, LI : Long Immersion

Ces données permettent effectivement de constater que les traitements $HC_{10}$, catéchine et le mixte $NaC_{10}$-catéchine agissent sur les différentes constantes de temps, dont les résistances augmentent d'un facteur 10 à 100. Tandis que le traitement $NaC_{10}$ n'a pratiquement pas d'effet, puisque son effet protecteur est moins probant pour ce faciès de corrosion, ceci peut être expliqué par la présence de la fine couche de carboxylate de fer formée dans ce milieu et qui ne permet pas d'assurer une protection suffisante pour des durées d'immersion plus longues dans l'eau ASTM. De même, ces mesures sont cohérentes avec les mesures précédentes de potentiels de corrosion.

#### 2.2.2.2 Échantillon traité faciès « Maghémite-Magnétite » dans différentes solutions inhibitrices

##### 2.2.2.2.1 Morphologie de surface

La Figure 4.83 donne des photographies MEB sur un faciès de corrosion « maghémite-magnétite» avant et après traitement dans différentes solutions inhibitrices.

Avant traitement, la surface présente un aspect poudreux non compact sur tout l'échantillon (Figure 4.83.a).

Son traitement dans $HC_{10}$ (Figure 4.83.b.c), conduit à une formation d'agrégats de tailles différentes. Cependant, ces agrégats se présentent sous forme de plaquettes de taille de quelques micromètres, identiques au traitement sur le système « ferrihydrite ».

En ce qui concerne le traitement dans $NaC_{10}$, les photographies MEB (Figure 4.83.d.e) montrent que la surface de l'échantillon est constituée de feuillets de tailles variées de l'ordre de 100 µm. Cependant, la surface du système « maghémite » traitée par NaC10 est bien moins recouverte d'une couche que la surface du système « ferrihydrite »

Pour le traitement à la catéchine, les photographies MEB (Figure 4.83.f.g) de la surface de l'échantillon montrent la formation d'une couche relativement hétérogène. Sur cette couche, des amas de 40-50 micromètres sont visibles (zones sombres). L'analyse élémentaire par EDS confirme la présence de carbone en grande quantité.

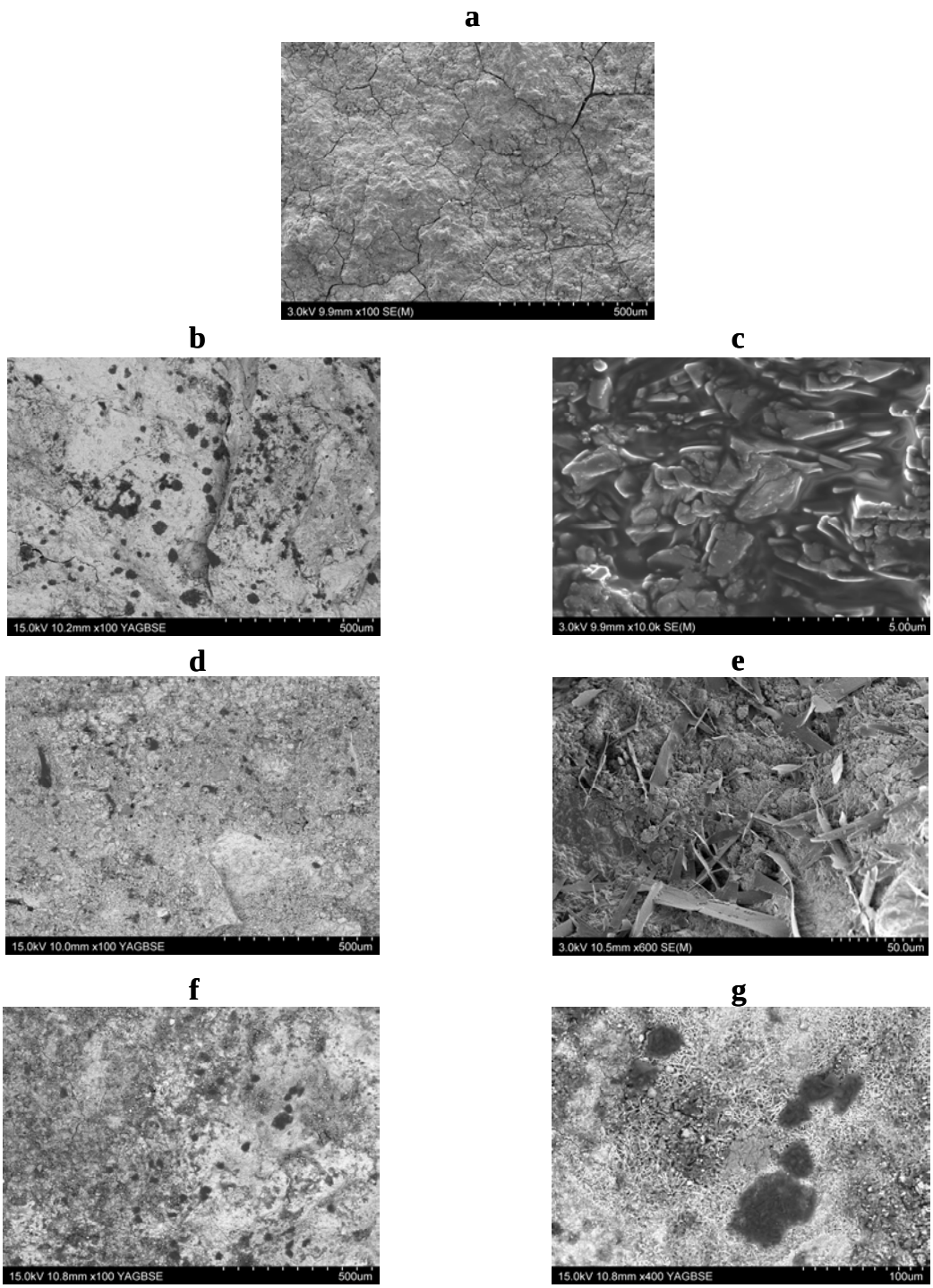



**Figure 4.83** : Photographies MEB-mode SE et BSE, sur le faciès de corrosion « maghémite-magnétite », **a.** non traité, **b** et **c.** traité 5 jours dans $HC_{10}$ **d** et **e.** traité 5 jours dans $NaC_{10}$, **f** et **g.** traité 5 jours dans la catéchine

#### 2.2.2.2.2 Comportement électrochimique

De manière similaire, les mesures électrochimiques ont été réalisées sur un échantillon immergé dans un électrolyte à base d'eau ASTM, avant et après un traitement de 5 jours dans $HC_{10}10^{-1}$M à pH 3,4, $NaC_{10}$ $10^{-1}$M à pH 7 et dans la catéchine $10^{-1}$M à pH 4,5.

Pour l'échantillon non traité, le potentiel de corrosion de l'échantillon est de -22 mV au début de l'immersion et diminue de manière continue, pour se stabiliser autour de -500 mV après 480 heures (Figure 4.84).

Pour l'échantillon traité dans $NaC_{10}$ et catéchine, le potentiel mesuré diminue de manière continue avec le temps d'immersion pour se stabiliser à un potentiel relativement élevé par rapport à l'échantillon non traité, -325 mV et -400 mV après 480 heures.

Concernant le traitement avec le mélange $NaC_{10}$-catéchine, le potentiel chute rapidement vers -550 mV, puis le potentiel se stabilise à une valeur voisine de l'échantillon non traité, -400 mV après 480 heures d'immersion.

En ce qui concerne le traitement par $HC_{10}$, le potentiel mesuré est de -460 mV après 50 heures, puis augmente pour atteindre -220 mV après 480 heures. Un effet d'anoblissement est observé au cours du temps d'immersion, ce qui se traduit par une augmentation du potentiel de corrosion de plus de 200 mV après 480 heures d'immersion.

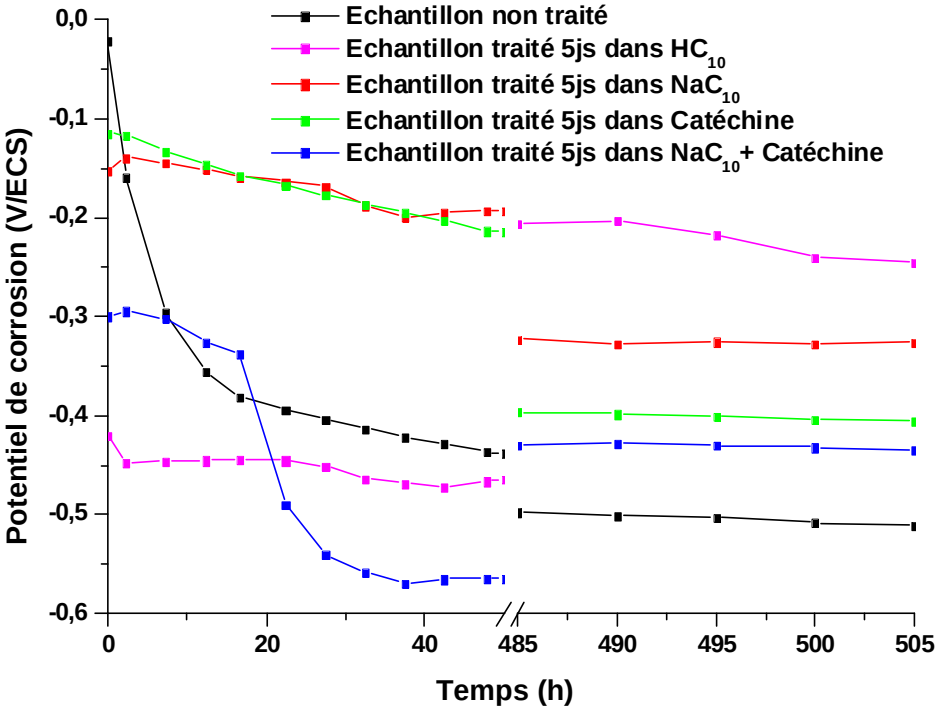



**Figure 4.84** : Mesure de potentiel de corrosion en fonction du temps à court (50 heures) et long terme (480 heures) pris dans l'eau ASTM à pH 8, par un faciès de corrosion « maghémite-magnétite » traité

L'examen des diagrammes de Bode (Figure 4.85) montre que les systèmes « maghémite-magnétite» traités présentent toujours trois constantes de temps, une à haute fréquence, attribuée au transfert électronique à travers le métal, une seconde à moyenne fréquence attribuée au transfert électronique à travers la couche formée après

traitement et une troisième à basse fréquence traduisant un phénomène de diffusion à travers les pores.

Pour le traitement avec $HC_{10}$ (Figure 4.85.b), le module de l'impédance est élevé au début de l'immersion ($10^5$ Hz à basse fréquence) puis diminue pour ensuite augmenter au bout de 20 jours d'immersion. Les mesures d'impédance confirment les mesures de potentiel de corrosion pour cet échantillon traité avec $HC_{10}$ : l'anoblissement de l'échantillon est accompagné par une augmentation de l'impédance de la surface.

Pour $NaC_{10}$ une diminution de l'impédance globale du système est observée, comme nous l'avons remarqué pour le système « ferrihydrite ». Ce type de traitement ne permet pas de maintenir une impédance élevée du système au cours de l'immersion.

En revanche, le traitement avec la catéchine permet d'atteindre des valeurs de module d'impédance très élevées, jusqu'à 100 fois supérieures à celles de l'échantillon non traité.

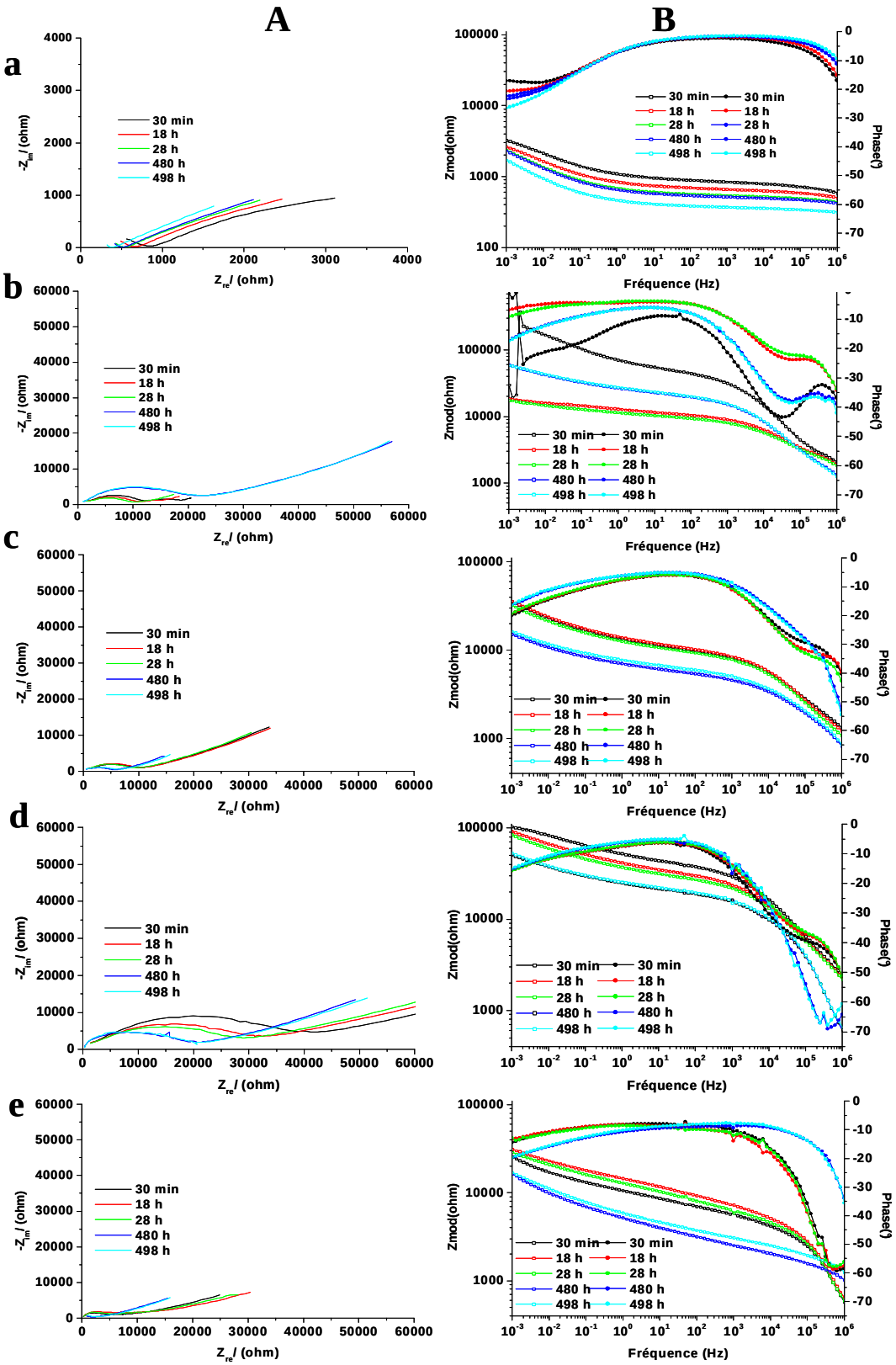



**Figure 4.85** : Diagrammes d'impédance obtenus sur un faciès de corrosion « maghémite-magnétite » **a.** non traité, traité 5 jours dans différentes solutions inhibitrices, **b.** $HC_{10}$, **c.** $NaC_{10}$, **d.** catéchine, **e.** mixte $NaC_{10}$-catéchine, en immersion dans l'eau ASTM à pH 8: (**A**) représentation Nyquist, (**B**) représentation Bode

De plus, des valeurs de module de l'impédance des échantillons traités dans différentes solutions inhibitrices sont regroupées dans le tableau suivant :

**Tableau 4.15** : Données extraites à partir de diagramme module d'impédance à différentes domaines de fréquence sur le faciès « maghémite-magnétite » traité dans différents inhibiteurs

| Résistances ($\Omega.cm^2$) | Basse fréquence BF | | Moyen fréquence MF | | Haute fréquence HF | |
|---|---|---|---|---|---|---|
| | CI | LI | CI | LI | CI | LI |
| Echantillon dans ASTM | ~ $3.10^3$ | ~ $10^3$ | ~ $7.10^2$ | ~ $4.10^2$ | ~ $5.10^2$ | ~ $3.10^2$ |
| Echantillon traité 5 jours dans$10^{-1}$M $HC_{10}$ | ~ $2.10^4$ | ~ $6.10^4$ | ~ $10^4$ | ~ $2.10^4$ | ~ $2.10^3$ | ~ $10^3$ |
| Echantillon traité 5 jours dans$10^{-1}$M $NaC_{10}$ | ~ $4.10^4$ | ~ $2.10^4$ | ~ $10^4$ | ~ $6.10^3$ | ~ $10^3$ | ~ $9.10^2$ |
| Echantillon traité 5 jours dans $10^{-2}$M catéchine | ~ $10^5$ | ~ $5.10^4$ | ~ $4.10^4$ | ~ $2.10^4$ | ~ $2.10^3$ | ~ $7.10^2$ |
| Echantillon traité 5 jours dans le mixte $10^{-2}$M catéchine +$10^{-1}$M $NaC_{10}$ | ~ $3.10^4$ | ~ $2.10^4$ | ~ $10^4$ | ~ $4.10^3$ | ~ $6.10^2$ | ~ $10^3$ |

Ces données nous ont permis de constater que les traitements $HC_{10}$, catéchine, $NaC_{10}$ et le mixte $NaC_{10}$-catéchine agissent sur les différentes constantes de temps, dont les résistances augmentent d'un facteur compris entre 10 à 100. En particulier, le traitement avec $HC_{10}$ et celui à base de la catéchine offrent un effet protecteur plus probant sur un temps long d'immersion dans l'eau ASTM.

Cependant, notons que les valeurs du module d'impédance du faciès de corrosion « maghémite-magnétite » restent 10 fois inférieures à celles du faciès de corrosion « ferrihydrite » dans l'eau ASTM.

#### 2.2.2.2.3 Bilan

Les traitements des solutions inhibitrices ont été évalués dans le but d'inhiber les processus de corrosion sur des surfaces complètement oxydées. Sur les deux faciès de corrosion, les mesures d'impédance électrochimique sur le long terme ont montré l'efficacité de ces solutions. Cependant, les divers traitements testés ne modifient pas

radicalement l'allure du comportement en impédance des couches. On observe une augmentation de l'impédance de la couche en fond de pore et de la couche de produits de corrosion. L'effet le plus marquant est un blocage des phénomènes de diffusion au sein de ces couches.

Dans le cas des solutions de $HC_{10}$, les traitements de conversion aboutissent à une protection très efficace même au bout de 20 jours d'immersion. Ces traitements agissent essentiellement en bloquant les processus de diffusion à l'intérieur de la couche épaisse de produits de corrosion.
Dans les mêmes conditions, les traitements réalisés dans la catéchine permettent d'assurer une protection assez proche de celle de $HC_{10}$.
En revanche pour les traitements de décanoate de sodium $NaC_{10}$, même si ce composé a une efficacité anticorrosion importante lorsqu'il est ajouté dans l'eau ASTM en tant qu'additif, les traitements de conversion avec $NaC_{10}$ apporte globalement une protection limitée sur les deux systèmes étudiés.
Notons que les traitements dans des inhibiteurs mixtes $NaC_{10}$-catéchine ont permis d'apporter une protection très significative sur les deux faciès de corrosion.

## 3 Discussion

Dans ce chapitre, les traitements dans divers inhibiteurs à base de carboxylate et de monomère de tanin (la catéchine) ont été évalués dans le but d'inhiber les processus de corrosion sur des surfaces complètement corrodées.
En effet, après avoir déterminé les phases les plus réactives dans la couche de produits de corrosion, nous avons cherché à limiter cette réactivité en faisant intervenir des traitements de conversion par application de solutions inhibitrices. En effet, les essais réalisés sur la poudre de ferrihydrite synthétisée ont montré l'efficacité de ces solutions, notamment le traitement de carboxylatation $HC_{10}$.
Nous avons pu mettre en évidence la conversion de cette poudre en carboxylate de fer par différentes techniques d'analyses, et un net effet inhibiteur de la réaction de dissolution a été obtenu pour une durée de 5 jours. Le dépôt d'acide décanoïque en surface des grains des phases FeOOH lors des traitements de conversion permet également d'inhiber les processus de dissolution-réduction de ces composés. De même, l'efficacité de ce traitement s'entend aux autres phases de références formées dans le faciès de corrosion notamment la goethite et la lépidocrocite.
En revanche, les traitements à base de catéchine ont un effet très limités sur l'activité électrochimique des phases.

En ce qui concerne l'action des inhibiteurs de corrosion à base de carboxylates, la conversion d'oxyhydroxyde de fer et la précipitation d'acide décanoïque dans la couche de produits de corrosion permet clairement d'augmenter l'impédance des

systèmes « métal/CPC ». Cette action permet d'assurer une protection suffisante pour des durées d'exposition importante en milieu immergé.

Lorsque la conversion n'est pas suffisante et que la quantité de carboxylate dans la couche est limitée, le traitement ne permet pas de maintenir une impédance élevée de la surface sur des temps longs d'immersion.

La présence d'une couche de carboxylate de fer épaisse formée sur les faciès de corrosion étudiés dans le bain de traitement a un net effet inhibiteur. Différents processus simultanés peuvent expliquer l'inhibition des mécanismes de corrosion. En effet, les cations $Fe^{III}$ ou $Fe^{II}$ provenant des oxydes ou oxyhydroxyde de fer présent dans la CPC réagissent avec les anions carboxylate présents dans le bain de traitement pour former un carboxylate de fer III identifié par différentes techniques d'analyses.

Parallèlement, les anions de carboxylate peuvent réagir avec les cations de $Fe^{2+}$ provenant de l'oxydation du métal au fond des pores pour former une carboxylate de $Fe^{II}$, bloquant la dissolution du métal. Par la suite, il est plausible de transformer le carboxylate de fer II en carboxylate fer III en présence d'oxygène dissous qui diffuse par le bais d'un réseau de pore dans la CPC.

En revanche, l'action de la catéchine est difficile à expliquer. Lorsque ce composé est ajouté en tant qu'additif dans l'eau ASTM, son action inhibitrice est assez limitée. De plus, la conversion des oxyhydroxyde de fer par la catéchine semble très superficielle en surface des grains, et a un effet très faible sur l'activité électrochimique global des oxyhydroxydes de fer.

Cependant, l'action des traitements à base de catéchine sur les 2 systèmes de corrosion est assez remarquable et comparable à celle des traitements avec $HC_{10}$. Il semble donc difficile d'expliquer l'efficacité des traitements par la seule conversion des oxyhydroxydes de fer dans la couche par la catéchine.

# Conclusion

Les travaux menés durant ces trois années de thèse ont porté sur l'étude des mécanismes de la corrosion atmosphérique à long terme des aciers. Cette étude s'articule autour de deux axes principaux. Le premier axe concerne la caractérisation fine du système de corrosion développée sur des objets provenant de la mine de Petite Rosselle ainsi que les propriétés en réduction électrochimiques sur poudre dite de références. Le deuxième se rapporte aux traitements des inhibiteurs sur poudre de synthèse, ainsi que sur des surfaces corrodées.

Les objets corrodés ont été étudiés selon une méthodologie adaptée s'appuyant sur des techniques usuellement employées pour les études en corrosion et en science des matériaux depuis la métallographique jusqu'à la microspectrométrie Raman. Ces méthodes ont également conduit à caractériser le système de corrosion, d'un point de vue morphologique, élémentaire et structural, depuis le substrat métallique jusqu'à la couche de produits de corrosion. Le comportement électrochimique du système de corrosion a été identifié.

L'étude du substrat métallique a montré que les échantillons contiennent peu d'inclusions, leurs faibles nombres et leurs petites tailles confirment que les échantillons ont été obtenus par des techniques postérieures. La couche de produits de corrosion présente une épaisseur moyenne de 105 micromètre sur l'ensemble des échantillons analysés. Sur quelques échantillons, celle-ci se divise en deux parties, une couche dense principalement de produits de corrosion, et une sur-couche incluant les polluants exogènes provenant du milieu extérieur. Cette sur-couche est très parsemée et très poreuse. Les différents faciès de corrosion identifiés dans le système de corrosion contiennent une matrice de goethite parsemée des marbrures, plus au moins connectées au métal mais également de la lépidocrocite localisée dans la zone externe et près des fissures. Trois types de faciès de corrosion ont ainsi pu être identifiés. Dans le faciès type 1, les marbrures sont constituées de phases bien cristallisées type maghémite-magnétite. Dans le faciès de corrosion type 2, ces marbrures sont majoritairement constituées de phases peu cristallisées de type ferrihydrite. Le faciès de corrosion type 3, présentant de la wüstite, indique vraisemblablement un travail à haute température. Ce dernier a été écarté dans ce travail.

Afin de décrire et comprendre les phénomènes de corrosion dans les différents faciès, l'activité électrochimique des phases de type oxydes et oxyhydroxydes de fer, préalablement synthétisées, a été caractérisée en milieu neutre à l'aide de la technique

des électrodes à pâte de carbone. Ces études ont confirmé que les phases de type ferrihydrite/feroxyhyte et lépidocrocite sont les plus réactives.
Globalement, les mesures électrochimiques en pâte de carbone sur les produits grattés des deux systèmes de faciès de corrosion étudiés permettent de classer leur réactivité, mais il semble impossible d'utiliser ces mesures pour identifier telle ou telle phase dans les couches de corrosion.

En effet, pour toutes les phases, le potentiel redox des phénomènes électrochimiques est quasi identique et caractérisé par une valeur très faible par rapport au potentiel du couple du couple de $Fe^{3+}/Fe^{2+}$. Ce potentiel est tout à fait en accord avec le fait que les réactions électrochimiques peuvent se faire dans une espèce de gel formé à la surface des grains d'oxyhydroxyde.

Cependant, la relation entre l'activité électrochimique de phases particulières présentes dans les couches de corrosion et leur vitesse de corrosion en condition immergée est difficile à définir.

Quel que soit le faciès étudié, les mesures d'impédance électrochimique sur le système métal/CPC montrent que le comportement de la couche dépend principalement de la porosité et de la morphologie de la couche, en particulier sa nature compacte à l'interface métal/CPC.
De même, les résultats obtenus lors de la remise en corrosion du système « maghémite-magnétite » dans une atmosphère marquée en oxygène 18 ($^{18}O_2$), montrent que l'enrichissement de l'oxygène gazeux se déroule à l'interface CPC/environnement. Ceci va dans le sens où les espèces Fe(II) présentes dans un gel et adsorbées en surface des grains d'oxyhydroxydes de fer, présents dans la zone externe de la couche de produits de corrosion, sont oxydées facilement par l'oxygène, en raison de leur potentiel très réducteur.

L'identification des processus moteurs, tels que l'activité électrochimique de certains oxyhydroxydes, leur caractère réducteur et la porosité de la CPC, nous a permis de proposer un mode de protection afin d'inhiber tout ou partie du mécanisme de corrosion.
La seconde partie de ce travail concerne donc le traitement par des inhibiteurs de corrosion. Dans un premier temps, l'efficacité de la solution de $HC_{10}$ et catéchine a été évaluée sur poudre, notamment celle qui possède une réactivité électrochimique importante (ferrihydrite) et également sur les autres phases majoritairement trouvées dans la couche de produits de corrosion (goethite et lépidocrocite). Les oxyhydroxydes traités ont pu être déterminés à l'aide des techniques de caractérisation de surface

(microscopie électronique, diffraction de rayon X, spectrométrie Raman), et également à l'aide des mesures électrochimiques sur l'électrode à pâte de carbone.

Nous avons pu démontrer dans le cas de traitement avec $HC_{10}$ que le la conversion chimique de ces poudres en carboxylate de fer permet d'inhiber quasi-complètement leur activité électrochimique. En revanche, dans les mêmes conditions, le traitement de $HC_{10}$ réalisé sur une phase peu réactive telle que la goethite ne présente aucun effet sur son activité électrochimique.
Ces résultats ont été confirmés par les produits de corrosion grattés des deux systèmes étudiés.
En revanche, le traitement à la solution de catéchine permet seulement de convertir les grains d'oxyhydroxydes en surface, notamment sur la ferrihydrite, d'un point de vue morphologique et par des mesures électrochimiques. Les mesures électrochimiques en pâte de carbone montrent que ce traitement a peu d'effet sur l'activité électrochimique de la ferrihydrite.

Ces premiers résultats ont permis d'imaginer plusieurs types de traitements des systèmes « métal/couche de produits de corrosion » :

- en milieu acide (pH 4) : solution hydro-alcoolique de $HC_{10}$, solution de catéchine
- en milieu basique (pH 8) : solution de $NaC_{10}$, solution de $NaC_{10}$/catéchine.

Parmi les solutions réalisées, les meilleurs résultats ont été obtenus avec les solutions de $HC_{10}$ et de catéchine pour les deux types de faciès de corrosion.
Les mesures électrochimiques montrent clairement un effet de blocage des phénomènes de diffusion en raison de la conversion des produits de corrosion et d'un effet bouche-pores de l'imprégnation à l'acide décanoïque.
En revanche, l'efficacité du traitement à la catéchine est difficilement corrélable à la conversion des phases oxyhydroxydes de fer
Dans les mêmes conditions, les traitements réalisés à base de $NaC_{10}$-catéchine permettent également d'atteindre une efficacité intéressante avec un traitement en milieu proche d'un pH neutre.

Ce travail offre plusieurs perspectives. Les études menées ici n'ont pas permis d'identifier clairement la nature des phases d'oxyhydroxyde de fer obtenus lors de leurs réductions et oxydations en milieu neutre à l'aide de l'électrode à pâte de carbone. Notamment, il reste à identifier chimiquement le gel de surface ou les espèces adsorbées entrant en jeu dans l'activité électrochimique des phases de type FeOOH. Au cours de ce travail, une cellule électrochimique a été développée, et permettra de réaliser des expériences in-situ avec des techniques d'analyses structurales afin de

caractériser les phases néoformées lors de leurs transformations électrochimiques. Afin d'améliorer la compréhension des mécanismes de la corrosion atmosphérique sur les sites de fixation de l'oxygène, les expériences à base d'oxygène marqué doivent être multipliées sur les deux faciès de corrosion afin, d'une part, de pouvoir localiser l'enrichissement en oxygène 18, et d'autre part, de tenter de voir l'effet de traitement dans l'inhibiteur sur les deux types de faciès de corrosion.
D'un point de vue applicatif, les résultats déduits des expériences de traitement dans les différentes solutions d'inhibiteurs ont d'ores et déjà permis de mettre au point des produits industriels à destination de la restauration des objets du patrimoine. Ces produits et leur mode d'application exacte sont en cours de tests dans un projet de type PNRC débuté en octobre 2011.

Enfin, l'association de carboxylates et de flavonoïdes est seulement à ces débuts et laisse à réaliser d'autres essais en mélangeant des solutions de $HC_{10}$ et de catéchine sur des faciès de corrosion.

# Annexe

## Annexe A : Synthèse et Caractérisation des phases d'oxyhydroxydes de fer

### a) Ferrihydrite 2-raies $Fe_2O_3$, $yH_2O$

La ferrihydrite 2-raies est un oxyhydroxyde de fer mal cristallisé formé dans la CPC en condition atmosphérique. Cette phase présente deux raies de diffraction de RX. Le mode de synthèse proposé par Schwertmann [118] a été utilisé.

Dans 50 ml d'eau distillée, 2.02 g de $Fe(NO_3)_3,9H_2O$ ($[Fe^{III}]$ = 0,1 mol.l$^{-1}$) sont dissous avec ajout de 33 ml de 1M KOH. Le pH est ajusté entre 7 et 8. Une fois que la base KOH a été ajoutée, on récupère le précipité formé par centrifugation. Celui-ci est alors rincé plusieurs fois à l'eau distillée puis séché à l'air. Après séchage, le produit est broyé : 2g de solide rouge sont ainsi obtenus.

La phase obtenue est alors analysée par diffraction des rayons X. Ce protocole a été optimisé afin d'obtenir des produits bien cristallisé. Le taux de cristallinité des produits obtenus est estimé à partir du rapport signal/bruit sur les diffractogrammes. Sur la Figure 86, nous observons un rapport signal sur bruit faible, malgré le temps d'acquisition important (12h). Néanmoins les deux pics indexés confirment la pureté de la ferrihydrite 2 raies obtenue.

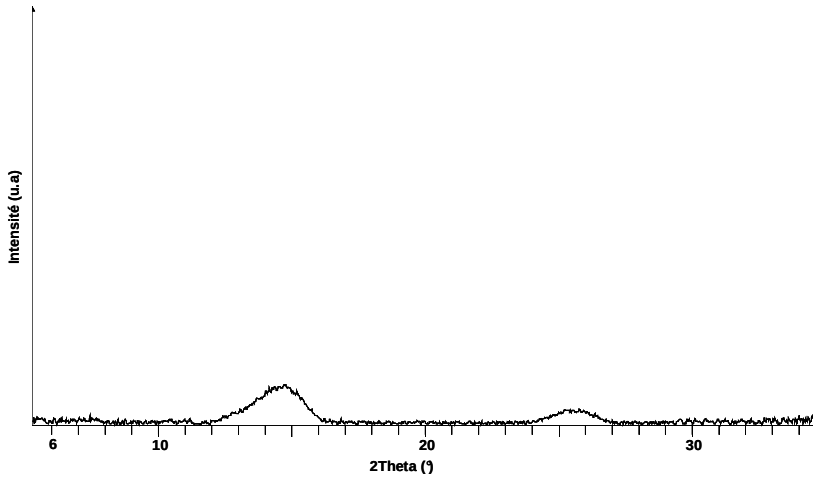



**Figure 86** : Diffractogramme RX sur poudre de la ferrihydrite 2 raies

De la microspectrométrie Raman a également été effectuée sur la poudre (Figure 87).

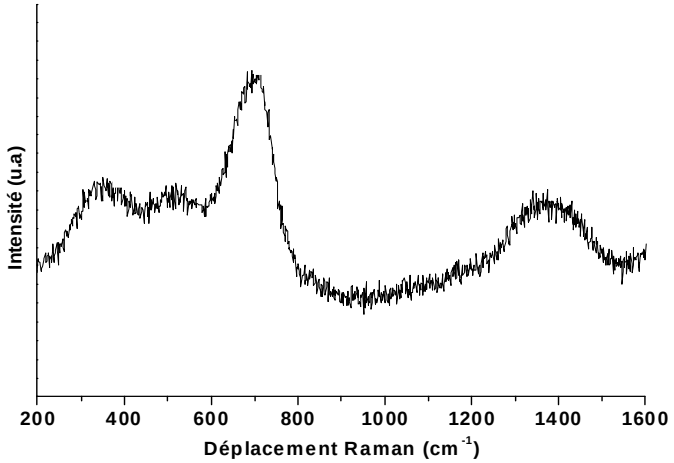



**Figure 87** : Spectre Raman du ferrihydrite 2 raies

Les bandes vibrations des liaisons Fe-O, O-Fe-O, Fe-O-H se situent entre 200 $cm^{-1}$ et 1600$cm^{-1}$. On retrouve bien les bandes caractéristiques de la ferrihydrite deux raies, bande large autour de 700 $cm^{-1}$ (correspondant à la vibration du fer dans le site octaédrique). Deux autres bandes larges de moindres intensités apparaissent vers 360 $cm^{-1}$ et 500 $cm^{-1}$, ainsi qu'une très large bande vers 1300 $cm^{-1}$[119].

L'analyse thermogravimétrique nous permet d'accéder au taux d'hydratation du composé. Dans le cas de l'analyse thermique des oxy-hydroxydes de fer, et quelles que soient les phases, en fin de chauffage sous air à 1000°C, la phase obtenue est toujours l'hématite. Nous pouvons distinguer deux types d'eau qui s'évaporent: (i) l'eau d'hydratation adsorbée à la surface, qui s'évapore au début du chauffage autour de 100 °C (Équation 20), et (ii) l'eau de structure, qui s'évapore au-delà de 100 °C (Équation 21):

**Équation 20** $FeOOH, y\ H_2O \longrightarrow FeOOH + y\ H_2O$

**Équation 21** $2FeOOH \longrightarrow Fe_2O_3 + H_2O$

Pour les oxy-hydroxydes, la valeur de la teneur en eau est calculée à partir des courbes thermogravimétriques, d'après la relation suivante :

$$y = \frac{\Delta m \times M_{Fe_2O_3}}{18 \times m_{Fe_2O_3}}$$

*Avec :* $m^{Fe_2O_3}$ *masse finale après l'analyse*

$M^{Fe_2O_3}$ *masse Molaire de* $Fe_2O_3$

$\Delta m$ *Variation de masse observée durant l'analyse*

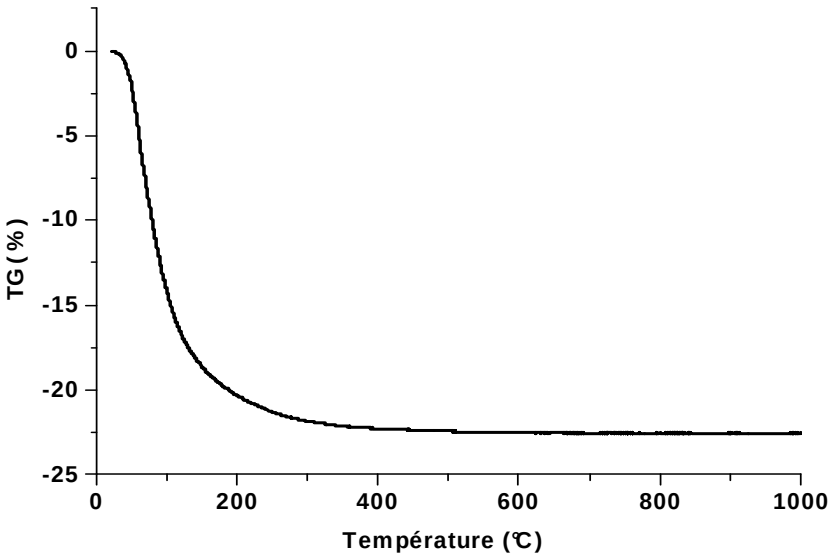



**Figure 88** : Analyse thermogravimétrique (ATG) de ferrihydrite deux raies réalisée de 20°C à 1000°C avec 1°C/min

Pour notre composé Ferrihydrite 2 raies, la courbe thermogravimétrique (Figure 88) montre une décomposition thermique continue jusqu'à 200 °C. On déduit de cette analyse que le taux d'hydratation moyen est de 2,68 $H_2O$ par mole, ce qui nous permet de proposer le mécanisme de décomposition présenté (cf Équation 22) :

**Équation 22** $Fe_2O_3, 3{,}13H_2O \longrightarrow Fe_2O_3 + 3{,}13\ H_2O$

### b) Ferrihydrite 6 raies $Fe_2O_3$, $yH_2O$

La Ferrihydrite six raies est également un oxyhydroxyde de fer, moins bien cristallisé formé dans la CPC. D'après la littérature, la caractérisation de ce type de phase est donnée par la diffraction RX, qui montre 6 raies de diffraction.

Un mode de synthèse a été privilégié pour sa simplicité [120].

On préchauffe 200 ml d'eau distillée à 75°C dans un chauffage électrique, et on ajoute 10 g de nitrate de fer de $Fe(NO_3)_3$, $9H_2O$ ($[Fe^{III}] = 2{,}510^{-2} mol.l^{-1}$) avec une agitation rapide. La solution est hydrolysée par chauffage à reflux pendant 20 minutes. Après refroidissement, la solution obtenue est titrée par $10^{-2}$M de NaOH à température ambiante.

Le précipité formé est récupéré par centrifugation. Celui-ci est alors rincé plusieurs fois à l'eau distillée puis séché dans une étuve à 40°C. Après séchage, le produit est broyé ; 800 mg de solide rouge foncé sont ainsi obtenus.

La phase obtenue est alors analysée par diffraction des rayons X. Le diffractogramme de rayon X obtenu est caractéristique de la ferrihydrite 6 raies (Figure 89).

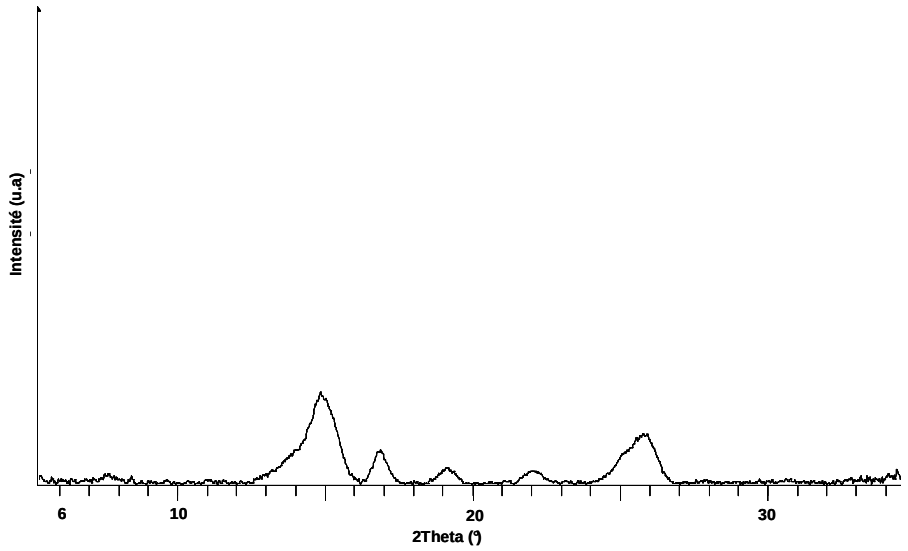



**Figure 89** : Diffractogramme RX sur poudre de la ferrihydrite 6 raies

De la microspectrométrie Raman est également effectué sur la poudre (Figure 90).

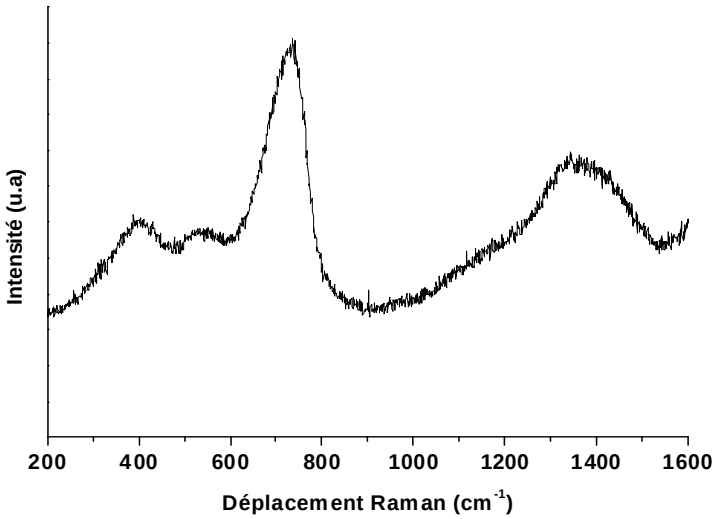



**Figure 90** : Spectre Raman du ferrihydrite 6 raies

On observe les mêmes bandes caractéristiques que celles de la ferrihydrite 2 raies : des bandes larges autour de 700 $cm^{-1}$, deux autres bandes larges de moindres intensités autour de 360 $cm^{-1}$ et 500 $cm^{-1}$, et une bande large autour de 1300 -1500 $cm^{-1}$.
L'analyse thermogravimétrique (Figure 91) donne là encore accès au taux d'hydratation du composé formé. Lors du chauffage, il y a passage de la ferrihydrite six raies à l'hématite, oxyde thermodynamiquement stable.

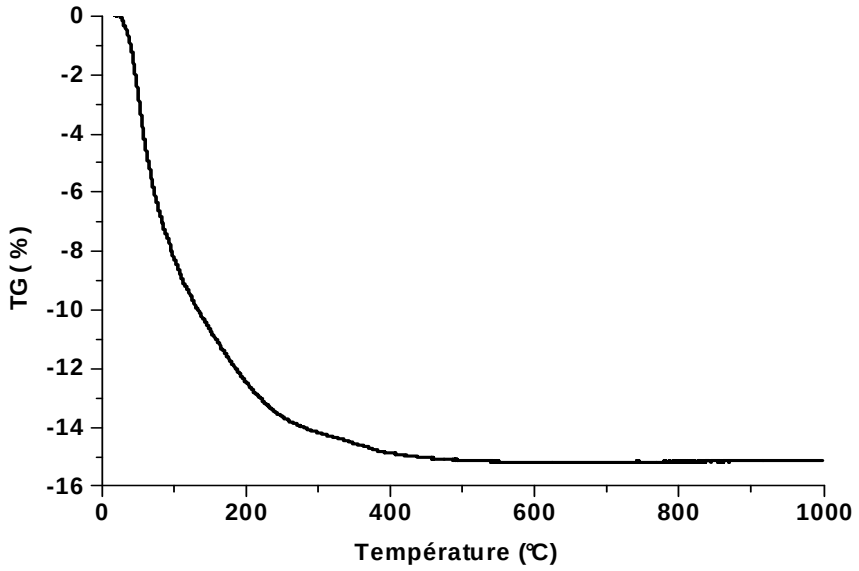



**Figure 91 :** Analyse thermogravimétrique (ATG) de ferrihydrite six raies réalisée de 20°C à 1000°C avec 1°C/min

Pour notre composé Ferrihydrite six raies, la valeur de la teneur en eau, est donnée par la formule précédente est de $1.66H_2O$ par mole, ce qui nous permet de proposer le mécanisme de décomposition présenté (cf Équation 23) :

**Équation 23** $Fe_2O_3, 1{,}66H_2O \longrightarrow Fe_2O_3 + 1{,}66H_2O$

### c) Feroxyhyte

La Feroxyhyte est également un oxyhydroxyde de fer, moins bien cristallisé formé dans la couche de corrosion atmosphérique.

La synthèse découle du même mode opératoire que celui retenu par Cardile [121].

Dans 50 ml d'eau distillée, on dissout le chlorure de fer (II) ($FeCl_2$, $4H_2O$ 8,94g) sous bullage d'azote pendant 1h. On ajoute une solution de NaOH, et on observe la formation d'un précipité gris vert (green Rust), ensuite on arrête le bullage à l'azote puis on ajoute 0,1mL de $H_2O_2$, pour oxyder le fer(II) en fer(III).

Le produit est agité pendant 45 minutes, avant de le rincer plusieurs fois à l'eau distillée et de le sécher dans une étuve à 50°C. Après séchage, le produit est broyé ; 800 mg de solide rouge foncé sont ainsi obtenus.

La phase obtenue est alors analysée par diffraction des rayons X. Le diffractogramme obtenu est présenté ci-après (Figure 92).

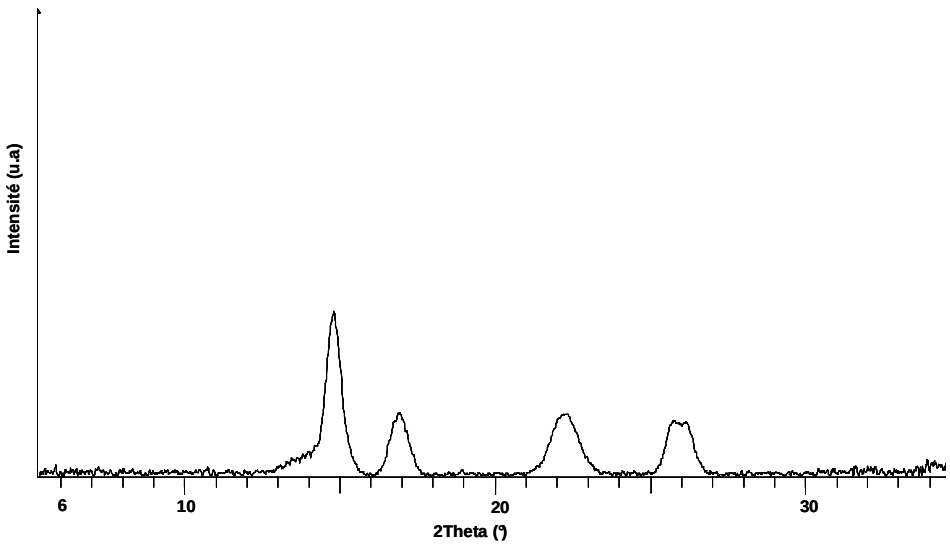



**Figure 92** : Diffractogramme RX sur poudre de la feroxyhyte

Plusieurs synthèses du même produit ont été réalisées et peuvent conduire à des diffractogrammes plus ou moins bien définis. Le rapport signal sur bruit est faible, la cristallisation du matériau est donc relativement médiocre. Mais les pics présents s'accordent avec la poudre de référence caractérisant la Feroxyhyte.

La microspectrométrie Raman permet une identification complémentaire de notre composé. Le spectre expérimental est présenté sur la Figure 93.

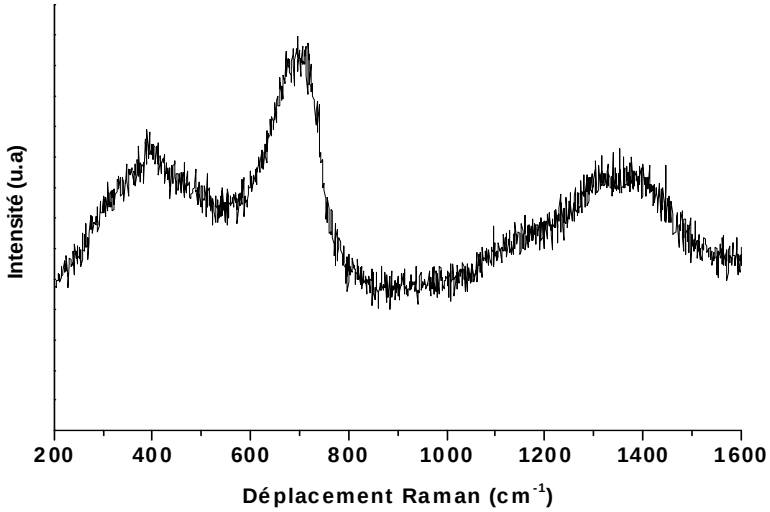



**Figure 93 :** Spectre Raman du feroxyhyte

On observe les bandes caractéristiques de la feroxyhyte : une bande large autour de 700 $cm^{-1}$ et deux autres bandes larges de moindres intensités autour de 400 $cm^{-1}$ et 1380 $cm^{-1}$.

L'analyse thermogravimétrique permet de calculer le taux d'hydratation du composé synthétisé (Figure 94).

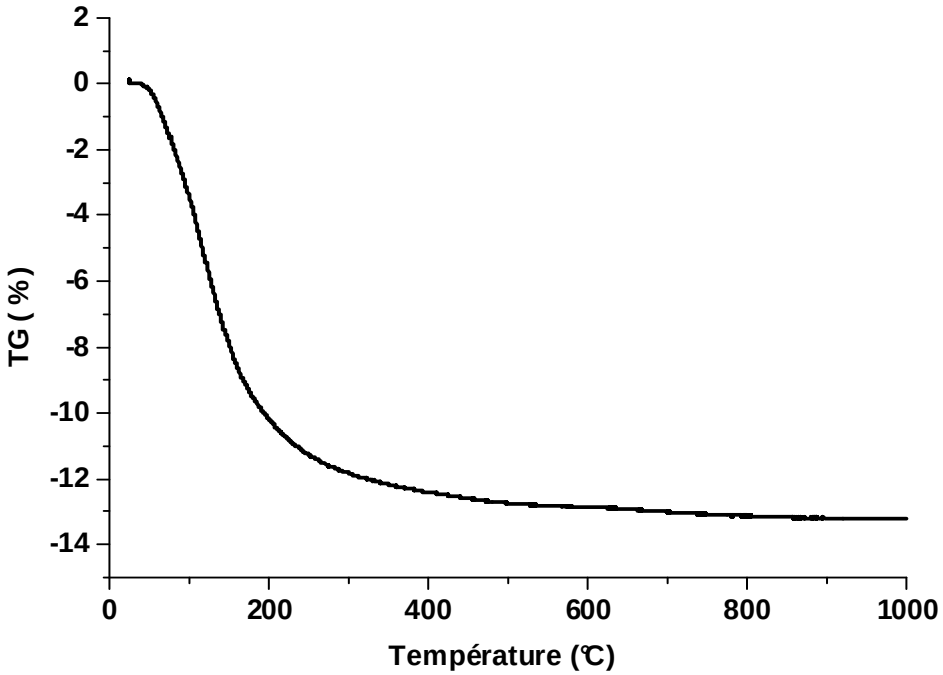



**Figure 94** : Analyse thermogravimétrique (ATG) de feroxyhyte réalisée de 20°C à 1000°C avec 1°C/min

Pour la feroxyhyte, le taux d'hydratation moyen est de $2H_2O$ par mol. On pourrait ainsi proposer le mécanisme de décomposition suivant (Équation 24) :

**Équation 24** $Fe_2O_3, 2H_2O \longrightarrow Fe_2O_3 + 2H_2O$

La synthèse et la caractérisation par la diffraction X et la microspectrométrie Raman des autres oxy-hydroxydes de fer, notamment, la goethite et la lépidocrocite ont été effectuées par Monnier [4].

Les analyses thermogravimétriques sur ces phases (Figure 95) montrent que la quantité totale d'eau perdue peut avoir deux origines : (i) l'eau d'hydratation (adsorbée à la surface) qui s'évapore au début du chauffage autours de 100°C (Équation 20), (ii) l'eau de structure qui s'évapore au-delà de 100 °C (Équation 21).

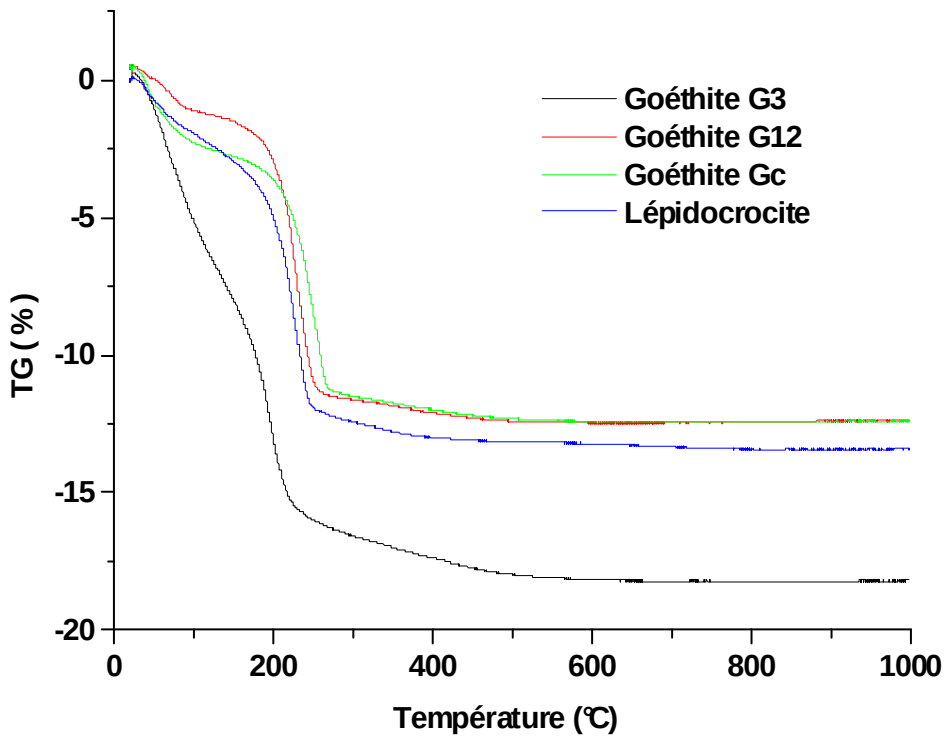



**Figure 95** : Analyse thermogravimétrique (ATG) des oxy-hydroxydes de fer, goethite $G_3$, goethite $G_{12}$, goethite $G_c$ et lépidocrocite réalisée de 20°C à 1000°C avec 1°C/min

### d) Bilan

Différentes phases d'oxyhydroxydes de fer, notamment la ferrihydrite deux raies, ferrihydrite six raies et la feroxyhyte, ont été synthétisées et caractérisées par la microspectrométrie Raman, et diffraction des rayons X.

L'étude thermogravimétrique a été réalisée sous air à température ambiante jusqu'à 1000 °C, avec un pas de 1 °C/min sur les différents oxyhydroxydes de fer tels que la ferrihydrite 2 raies, ferrihydrite 6 raies, la feroxyhyte, les goethites ($G_c$, $G_3$, $G_{12}$), et la lépidocrocite.

Pour la ferrihydrite 2 raies, ferrihydrite 6 raies, la feroxyhyte, les courbes thermogravimétriques montrent une décomposition thermique en une seule étape jusqu'à 200 °C correspondant à une perte d'eau adsorbée. Le mécanisme de décomposition peut être modélisé ainsi Équation 25:

**Équation 25** $$Fe_2O_3, nH_2O \longrightarrow Fe_2O_3 + nH_2O$$

Dans le cas des goethites ($G_c$, $G_3$, $G_{12}$) et de la lépidocrocite, nous pouvons distinguer deux types d'eau qui s'évaporent : (i) l'eau d'hydratation adsorbée à la surface (Équation 20) et (ii) l'eau de structure, pour passer de l'hydroxyde à un oxyde (Équation 21).

**Équation 20** $FeOOH, y\ H_2O \longrightarrow FeOOH + y\ H_2O$

**Équation 21** $2\ FeOOH \longrightarrow Fe_2O_3 + H_2O$

Pour les oxy-hydroxydes, la valeur de la teneur en eau est calculée à partir des courbes thermogravimétriques et normalisée par rapport à la quantité de $Fe_2O_3$, selon la formule ($Fe_2O_3$, $nH_2O$). Les valeurs de taux d'hydrations pour ces phases d'oxyhydroxydes de fer sont répertoriés dans le Tableau 16.

**Tableau 16** : Valeurs de taux d'hydratations des oxy-hydroxydes de fer, d'après ATG

| | **Ferrihydrite 2 raies** | **Feroxyhyte** | **Ferrihydrite 6 raies** | **Goethite G3** | **Goethite G12** | **Goethite GC** | **Lépidocrocite** |
|---|---|---|---|---|---|---|---|
| **Taux d'hydratation $Fe_2O_3$, $nH_2O$** | **3,13** | **2** | **1,66** | **2,25** | **1,28** | **1,40** | **1,46** |

Deux familles de phases peuvent être dégagées de ce tableau : (i) des phases mal cristallisées ayant un indice n supérieur à 2 (ferrihydrite 2 raies, goethite $G_3$) et (ii) des phases bien cristallisées pour lesquelles n est inférieur ou égal à 2 (ferrihydrite 6 raies, la feroxyhyte, les goethites ($G_c$, $G_{12}$), et la lépidocrocite).

# Annexe B : Etude de la pâte de carbone

Après avoir synthétisé les phases d'oxy-hydroxydes de fer, nous avons étudié ces composés et d'autres oxydes ferriques dans une électrode à pâte de carbone, afin de classer ces phases en fonction de leur réactivité. Les études électrochimiques ont été également étendues à des produits grattés de la couche de corrosion.
Afin de tenter de préciser les différents processus électrochimiques, un test préliminaire de reproductibilité par voltampéromértie cyclique en utilisant une électrode à pâte de carbone a été réalisé. Il permet de vérifier l'influence du mode de préparation et des polissages successifs sur les résultats.

## a) Test de reproductibilité

L'électrode est réalisée selon le protocole décrit dans le chapitre 2 (voir préparation pâte de carbone). Le test est réalisé dans deux milieux désaérés, l'un dans une solution de carbonate de sodium $Na_2CO_3$ à pH 11, et l'autre dans une solution de carbonate de sodium $Na_2SO_4$ à pH 7 à la température ambiante, sur différents oxydes et oxy-hydroxydes de fer. Un exemple de voltampérogramme, d'un oxyhydroxyde de fer tel que la ferrihydrite deux raies dans le carbonate de sodium est illustré de la Figure 96.a. Un pic de réduction noté $C_1$ correspondant à la réduction de Fe(II) en Fe(III) est présent au cours de balayage aller et un pic d'oxydation noté $A_1$ correspondant à l'oxydation de Fe(II) en Fe(III) est présent au cours du balayage retour.

De plus, des tests sur le blanc (carbone + paraffine) dans les conditions citées précédemment ont été réalisés, afin de vérifier que les réponses obtenues correspondent bien à notre matériau actif. Plusieurs mesures électrochimiques ont été réalisées sur plusieurs cycles (Figure 96.b) afin de vérifier qu'il n'y a pas apparition de pics correspondant à d'autres processus d'oxydation ou de réduction, comme celui de cuivre (fil de cuivre).

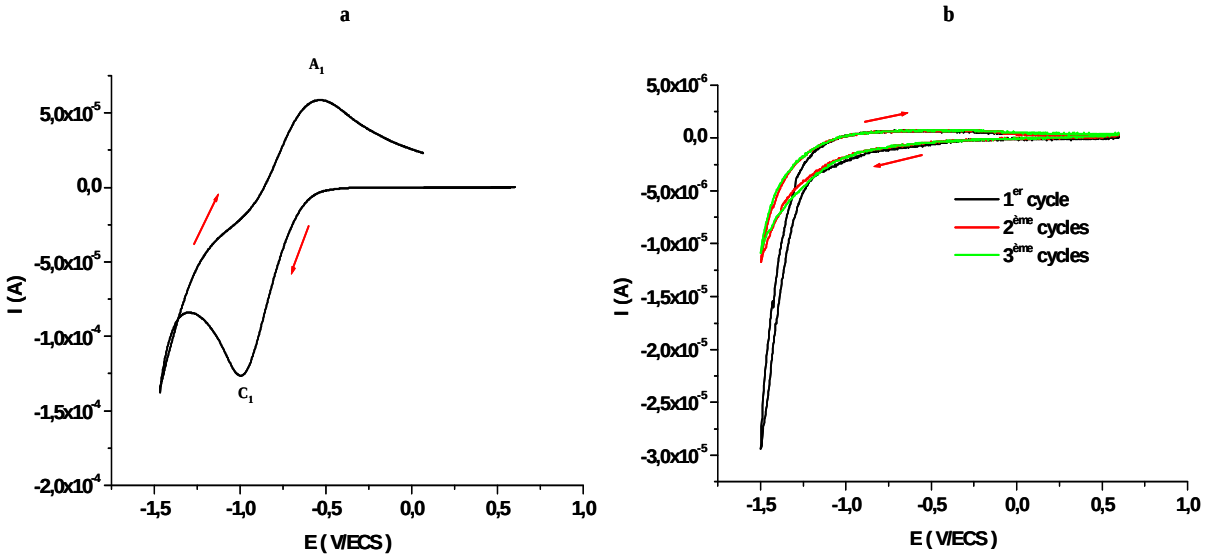



**Figure 96 :** Voltampérogrammes (1er cycle) obtenus avec une électrode à pâte de carbone de : **a**. ferrihydrite deux raies, **b**. blanc, dans une solution de $Na_2CO_3$ 0,04 M à pH=11

Après avoir mis en place une électrode à pâte de carbone par différents mode de préparation et de polissage, les tests réalisés sur différents oxydes et d'oxy-hydroxydes de fer et sur le blanc (carbone seul), ont permis de mettre en évidence l'existence de différents processus d'oxydation et de réduction du matériau actif seul dans un domaine d'électroactivité très étendu. Les résultats obtenus sont identiques après plusieurs tests, ce qui montre une bonne reproductibilité des expériences.

L'étude se poursuit pour étudier l'influence d'autres paramètres expérimentaux, notamment le pH et la vitesse de balayage. Pour cela, un plan d'expérience a été réalisé afin de sélectionner les conditions expérimentales les mieux adaptées pour étudier les réactivités des différentes phases constitutives de la CPC.

### b) Influence du pH

Les analyses électrochimiques sont réalisées dans des solutions de NaCl $10^{-1}$M (solution tampon par PIPES $10^{-1}$M) à pH 7,5-8, dans $NH_4Cl$ $10^{-1}$M à pH 3-4, et dans du $Na_2SO_4$ $10^{-1}$M à pH 7, à une vitesse de balayage 10 mV/s, pour tenter de préciser le(s) phénomène(s) associés à la réduction en phase liquide ou solide.

Les voltampérogrammes ont été tracés pour tous les oxydes et oxy-hydroxydes de fer. La Figure 97, présente les voltampérogrammes de la ferrihydrite deux raies. A pH neutre à légèrement basique, les voltampérogrammes obtenus présentent un seul pic de réduction noté $C_1$ au cours de balayage aller, et un pic large d'oxydation noté $A_1$, correspondant vraisemblablement à une somme des processus électrochimiques au cours du balayage retour. En milieu acide, la courbe voltampérogramme obtenue, présente deux pics de réduction moins bien définis notés ($C_0$, $C_1$) au cours du balayage aller et deux pics d'oxydation au cours du balayage retour notés ($A_0$, $A_1$).

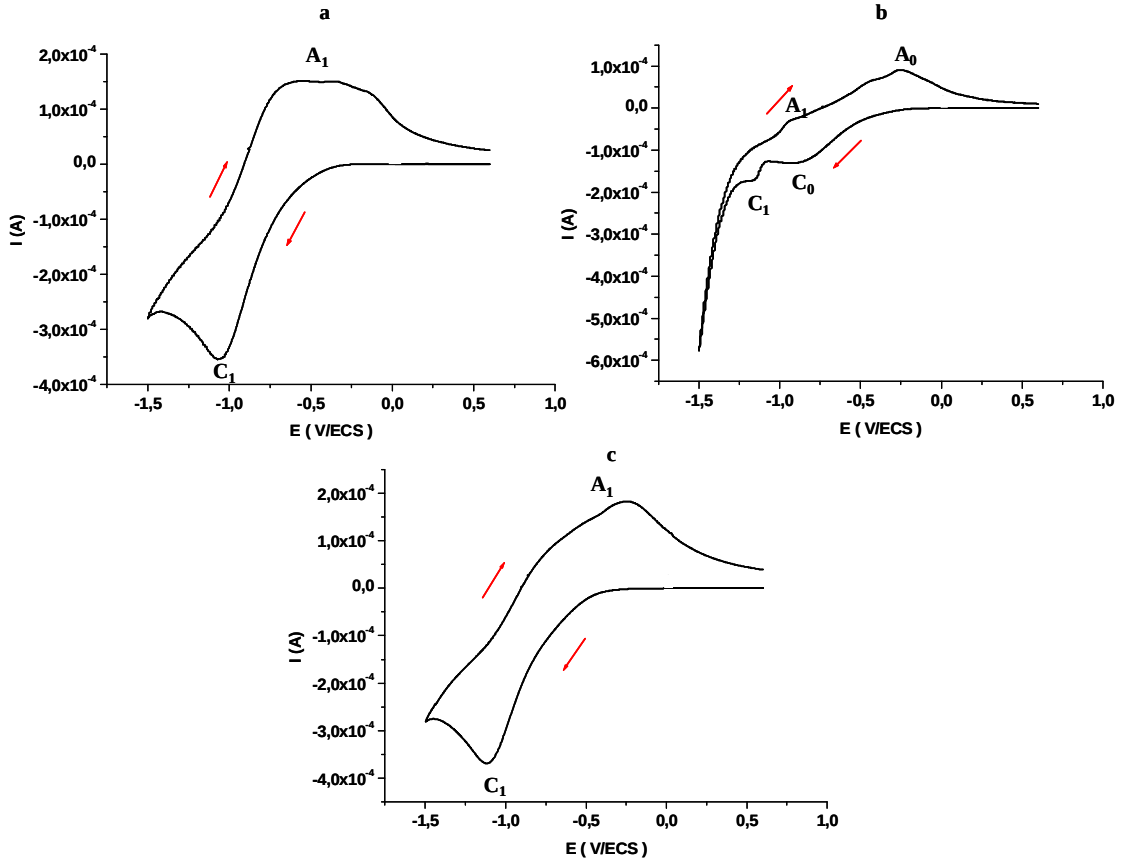



**Figure 97 :** Voltampérogrammes (1er cycle) obtenus avec une électrode à pâte de carbone dans : **a**. $Na_2SO_4$ $10^{-1}$M pH=7, **b**. $NH_4Cl$ $10^{-1}$M à pH= 3-4, **c**. NaCl $10^{-1}$M (solution tampon par PIPES $10^{-1}$M) à pH=7,5-8

### c) Vitesse de balayage

L'étude se poursuit en faisant varier la vitesse de balayage afin de vérifier s'il est possible de séparer certains pics de réduction ou d'oxydation. La Figure 98 présente les voltampérogrammes obtenus à différentes vitesses de balayage (1, 3, 10 $mV.s^{-1}$) en milieu $Na_2SO_4$ à pH 7. Les voltampérogrammes obtenus montrent une dépendance claire avec la vitesse de balayage; l'intensité du pic de réduction et la difficulté à séparer les pics augmentent avec la vitesse.

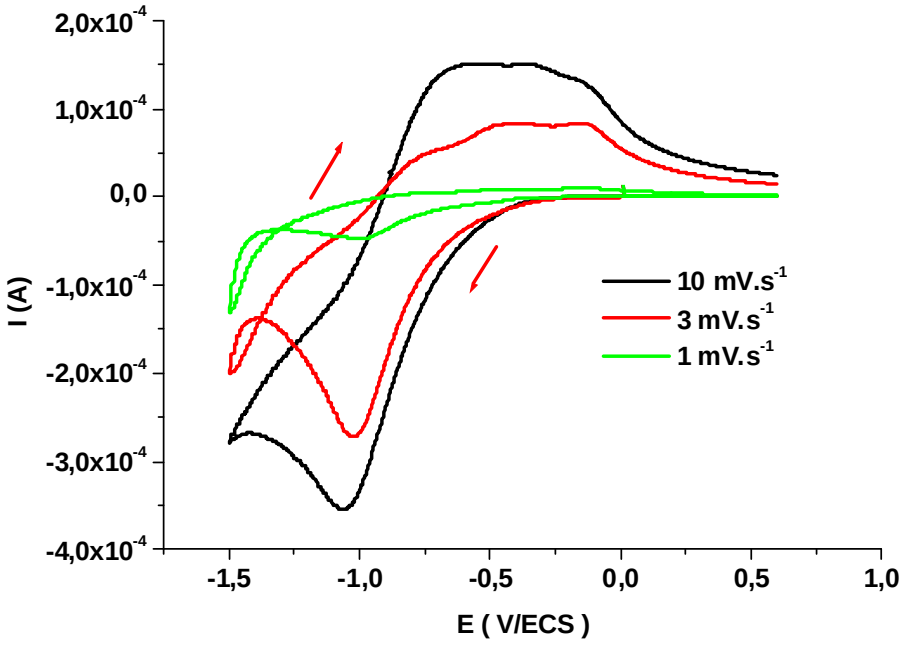



**Figure 98 :** Voltampérogrammes (1er cycle) obtenus avec une électrode à pâte de carbone de ferrihydrite deux raies dans $Na_2SO_4$ $10^{-1}$M pH 7, à différentes vitesses de balayage 1, 3,10 $mV.s^{-1}$

### d) Bilan

Après avoir confirmé le test de reproductibilité de la réponse électrochimique sur l'électrode à pâte de carbone, nous avons choisi d'utiliser un milieu neutre de $NaSO_4$ avec une vitesse de balayage de 10 $mV.s^{-1}$, afin de favoriser la réduction et d'obtenir une réponse en intensité importante.

# Bibliographie

[118] Schwertamnn, U. Cornell, R.M."Iron Oxides in the Laboratory", 1991. VCH ISBN 3-527-26991-6.

[119] Neff, D et al. Raman imaging of ancient rust scales on archaeological iron artefacts for long term atmospheric corrosion mechanisms study. Journal of Raman Spectroscopy, 2006. 37:1228-1237.

[120] Carta, D. Casula, M.F. Corrias, A. Falqui, A. Navarra, G. Pinna, G. Materials Chemistry and Physics 113 (2009) 349–355.

[121] Cardile, C.M. Pollars, R.J. Lewis, D.G. Brown, L.J. Caly Minerals (1992) 27, 57-71.

# Etude du mécanisme de corrosion atmosphérique à long terme des aciers: nouvelles stratégies de protection des aciers du patrimoine culturel


**Résumé de la thèse**

La thèse porte sur l'étude de la compréhension des mécanismes de corrosion atmosphérique à long terme des alliages ferreux. Les applications sont doubles : d'une part, l'entreposage multi-barrières des déchets nucléaires en surface pendant plusieurs centaines d'années, et d'autre part, la préservation et conservation des objets du patrimoine.

Dans un premier axe d'étude, une caractérisation fine du système de produits de corrosion est nécessaire afin de déterminer les phases en présence, leur localisation et leur rôle dans les mécanismes. Cela a nécessité de travailler sur des objets issus des sites archéologiques de référence afin de prélever des échantillons d'études.

Dans un second axe d'étude, la réactivité de ces phases et leur comportement électrochimique dans les conditions de corrosion doit être déterminée précisément. Il est alors nécessaire de combiner des études sur phases de référence et sur les objets archéologiques eux-mêmes. La localisation des sites de réduction de l'oxygène dans les objets archéologiques doit être déterminée, après les avoir remis quelques mois en corrosion dans des milieux contenant des traceurs judicieux (l'oxygène $^{18}O_2$), à l'aide des méthodes nucléaires adhoc.

En dernier axe, l'identification de ces processus moteur devrait permettre de proposer de nouvelles méthodes d'inhibition de la corrosion à long terme. Cela concerne uniquement le patrimoine.



Mots-clés : corrosion atmosphérique à long terme, fer, produits de corrosion, électrochimie, sites de réduction de l'oxygène, méthodes d'inhibition.