



UNIVERSITE DE CERGY-PONTOISE
ECOLE DOCTORALE SCIENCES ET INGENIERIE

THESE DE DOCTORAT

présentée en vue de l'obtention du grade de
DOCTEUR DE L'UNIVERSITE DE CERGY-PONTOISE
en Génie Civil

par

Emilande Apchain

Apport des traitements carboxylates à la protection des alliages cuivreux

Soutenue le 24 mai 2018 devant un jury composé de :

Régis Bertholon	Haute Ecole Arc	Rapporteur
François Mirambet	C2RMF	Rapporteur
Cristina Chiavari	Université de Bologne	Examinatrice
Delphine Neff	LAPA	Examinatrice
Annick Texier	LRMH	Invitée
Albert Noumowé	L2MGC	Directeur de thèse
Philippe Dillmann	LAPA	Directeur de thèse

Remerciements

Ces trois années de thèse ont été financées par la Fondation des Sciences du Patrimoine et effectuées au Laboratoire Archéomatériaux et Prévision de l'Altération.

Je tiens tout d'abord à remercier mes directeurs de thèse Albert Noumowé et Philippe Dillmann pour m'avoir accordé leur confiance pour ce travail et pour leurs conseils et leur soutien durant ces trois années. Merci également à Delphine Neff pour son aide et son implication.

Je souhaite remercier l'ensemble des membres du jury pour avoir accepté de juger mon travail et pour l'avoir enrichi par leur expertise à travers nos échanges au cours de la soutenance. Merci à Régis Bertholon d'avoir présidé le jury, à François Mirambet d'avoir accepté d'être rapporteur et à Cristina Chiavari d'avoir examiné ce travail.

Je tiens ensuite à remercier tout particulièrement Annick Texier et Aurélia Azéma pour leur implication tout au long de cette thèse et leur aide inestimable. Leurs précieux conseils et leur expertise ont beaucoup apporté à ce travail. Un grand merci aussi pour m'avoir permis de vous accompagner sur le terrain et de découvrir un autre aspect de ce travail.

J'adresse également mes remerciements aux membres du comité de suivi de thèse pour les discussions enrichissantes et leur intérêt pour mon travail : merci à Solenn Reguer, Luc Robbiola et Dominique Robcis.

Ce travail n'aurait pu aboutir sans l'aide et l'investissement de plusieurs personnes. Un grand merci à Nicolas Nuns pour les analyses TOF-SIMS et à Pascal Berger pour les manips à la microsonde. Les échanges que nous avons pu avoir ainsi que votre expertise ont permis de faire avancer la réflexion autour de cette étude. Merci également à Jean Paul Gallien pour son aide précieuse quant à la mise au point des expériences et pour ses nombreux conseils. Enfin merci à Bernard Grenut et Etienne Amblard

pour la porosimétrie mercure, à Eddy Foy pour les analyses DRX (et pour ta confiance en me permettant d'utiliser l'anode seule !), à Enrique Vega pour m'avoir formé au MEB-EDS (et à la mise en résine et au polissage qui m'ont bien servi !), à Sylvain Bauvais pour sa formation rigoureuse au microscope optique et à Mickaël Bouhier pour son initiation au langage Python. Je tiens également à adresser mes remerciements à Ludovic Bellot-Gurlet pour les manip Raman portable et à Diana Da Silva pour son temps précieux et le partage de son expérience au cours des missions au musée Rodin.

Un immense merci à tous mes collègues du bâtiment 637 pour m'avoir accompagné et supporté durant ces presque 4 années. Merci au LEEL pour leur bonne humeur et les nombreuses discussions autour d'un café. Un remerciement tout particulier à Florence Mercier pour son soutien et sa bienveillance qui m'ont accompagné dans les bons et les mauvais moments. Un immense merci à toi Emilie pour ces pauses café indispensables et tes doodles qui ont permis d'entretenir nos relations sociales ! Tu as contribué à rendre ces années, et surtout les derniers mois de rédaction, tellement plus faciles grâce à ta bonne humeur et ton soutien indéfectible. A Charly, mon binôme de bureau, que dire à part un énorme merci. Depuis ce premier jour de thèse que nous avons partagé jusqu'à ton départ, nous avons traversé ensemble ce long périple qu'est la thèse, avec ces moments de joie et de doute. Cette aventure n'aurait pas été la même sans toi, sans nos fous rires et nos délires parfois plus que douteux ! Merci à Sophie pour m'avoir accueilli dans ton bureau et pour avoir contribué à entretenir mon diabète ! Enfin un grand merci à Stephanie, Manon C., Marine, Mélissa M., Djiby, Erika, Manon G. Mélissa C., Sybille et à tous les stagiaires croisés au cours de ces années.

Je tiens à conclure en remerciant mes amis fidèles qui m'ont soutenu et supporté durant ces années : merci à mes sœurs de cœur Isabelle et Elise, et à Nicolas, Romain et Romain ! Et enfin merci à toi Alberto qui m'a permis d'arriver au bout de ce travail.

A ma grand-mère

A mon père

Sommaire

Remerciements.....	3
Sommaire	7
Table des illustrations	13
Table des tableaux.....	23
Introduction.....	29
Chapitre 1 : Etude bibliographique	35
I. Contexte de l'étude	35
1. Le cuivre dans le patrimoine	35
1.1. Utilisation du cuivre pur	35
1.2. Utilisation du cuivre allié.....	36
2. L'altération des couches de produits de corrosion d'objets exposés en milieu extérieur	37
II. La corrosion atmosphérique du cuivre et des alliages cuivreux.....	39
1. Mécanisme de corrosion atmosphérique du cuivre	39
1.1. Mécanisme général de la corrosion.....	39
1.2. La corrosion atmosphérique du cuivre.....	40
1.3. Couche interne de produits de corrosion	41
1.4. Formation de la couche externe	44
2. Effet de la nature du substrat métallique	48
2.1. La corrosion des bronzes binaires (Cu – Sn)	48
2.2. La corrosion des bronzes quaternaires (Cu – Sn- Zn – Pb)	50
2.3. Influence de la présence d'inclusions dans le métal	51
3. Paramètres environnementaux	54
3.1. Humidité absolue / Humidité relative	54
3.2. Pollution atmosphérique	56
III. La protection du patrimoine métallique	59
1. Les vernis et cires	59
1.1. Les vernis	59
1.2. Les cires	60
2. Les inhibiteurs de corrosion	63

2.1.	Classifications des inhibiteurs de corrosion.....	65
2.2.	Le benzotriazole et ses dérivés	68
IV.	Les carboxylates comme traitement de protection.....	70
1.	L'utilisation des carboxylates comme traitement de protection des objets métalliques	71
2.	Effets des traitements carboxylates sur le cuivre	74
2.1.	Protection du cuivre nu	75
2.2.	Protection du cuivre corrodé.....	77
3.	Etude des carboxylates métalliques.....	78
3.1.	Structures cristallographiques.....	78
3.2.	Etudes colorimétriques.....	80
V.	Bilan – Problématique	82
Chapitre 2 : Corpus, méthodologie et techniques expérimentales.....		89
I.	Méthodologie	89
II.	Corpus expérimental	92
1.	Phases de référence	92
1.1.	Synthèse de la brochantite	92
1.2.	Synthèse de la paratacamite	93
1.3.	Synthèse du décanoate de cuivre	93
2.	Corpus d'échantillons naturellement patinés	94
3.	Préparation des échantillons non traités	97
4.	Application des traitements de protection.....	98
4.1.	Cire microcristalline.....	98
4.2.	Traitement décanoate	98
III.	Remise en corrosion	100
1.	Immersion dans l'eau deutérée.....	100
2.	Montage de remise en corrosion sous ^{18}O et D.....	102
IV.	Altération artificielle	104
1.	Altération par rayonnement UV	104
2.	Altération par lixiviation	104
V.	Techniques de caractérisation élémentaires et structurales.....	108
1.	Porosimétrie mercure	108
2.	Test de mouillabilité.....	108
3.	Techniques de microscopie	110
3.1.	Microscopie optique.....	110

3.2. Microscopie électronique à balayage – spectrométrie en dispersion d'énergie (MEB-EDS)	110
4. μ Spectroscopie Raman	112
4.1. Mode opératoire	112
4.2. Caractérisation des phases de référence	112
5. μ Diffraction des rayons X	123
5.1. Mode opératoire	123
5.2. Caractérisation des phases de référence	124
VI. Techniques d'analyses isotopiques	131
1. ToF-SIMS	131
1.1. Mode opératoire	132
1.2. Traitement des résultats	133
2. Microsonde nucléaire	134
2.1. Analyse du carbone-13	135
2.2. Analyse de l'oxygène-18	136
2.3. Traitement des résultats	138
Chapitre 3 : Caractérisation des systèmes avant et après traitement	147
I. Caractérisation des systèmes avant traitement	147
1. Substrat métallique	147
1.1. Microstructure du métal	147
1.2. Etude des inclusions	148
2. Couches de corrosion	150
2.1. Porosité	150
2.2. Morphologie des couches de produits de corrosion	150
2.3. Composition et structures des couches	153
2.4. Synthèse	167
II. Etude de l'effet des traitements de protection	167
1. Réactivité des phases constitutives de la couche avec les carboxylates	168
1.1. Réactivité de la brochantite	168
1.2. Réactivité de la cuprite	174
1.3. Synthèse des résultats de réactivité	176
2. Caractérisation des systèmes après traitement	177
2.1. Observations macroscopiques	178
2.2. Etude à l'échelle microscopique des échantillons traités	183
Chapitre 4 : Efficacité des traitements de protection	209

I.	Détection du deutérium dans la couche par ToF-SIMS.....	209
1.	Distribution du deutérium dans les couches internes et externes des échantillons sans traitement de protection	209
2.	Enrichissements moyens en deutérium dans les couches externes des échantillons après traitements de protection	212
2.1.	Echantillons traités à la cire microcristalline	212
2.2.	Echantillons traités à l'acide décanoïque.....	213
3.	Traitements de protection altérés sous rayonnement UV.....	216
4.	Traitements de protection altérés par lixiviation.....	217
II.	Remise en corrosion sous atmosphère dopée.....	219
1.	Détection de l'oxygène-18	219
2.	Détection du deutérium	220
	Chapitre 5 : Discussion	225
I.	Mécanisme de formation de la couche de produits de corrosion du cuivre.....	225
1.	Composition et morphologies des couches de produits de corrosion	225
1.1.	Nature des couches de produits de corrosion.....	225
1.2.	Epaisseurs des différentes couches de corrosion	226
2.	Influence du substrat métallique sur le mécanisme de corrosion du cuivre.....	230
2.1.	Influence de la microstructure du métal.....	230
2.2.	Influence des inclusions dans le métal.....	230
II.	Comparaison des traitements de protection	233
1.	Récapitulatif des résultats de l'étude des traitements de protection.....	233
2.	Action des traitements de protection en surface.....	234
2.1.	Nature des traitements en surface	234
2.2.	Réactivité des solutions de décanoate.....	238
2.3.	Hydrophobicité des traitements de protection	241
3.	Pénétration des traitements de protection.....	242
3.1.	Influence du mode d'application	242
3.2.	Spécificité de la couche interne de cuprite	246
III.	Efficacité des traitements de protection	249
1.	Protection contre la pénétration de l'eau en conditions d'immersion.....	249
1.1.	Comparaison des deux traitements de protection	249
1.2.	Impact des facteurs à l'origine de la dégradation des traitements de protection	252
2.	Protection contre la corrosion en conditions atmosphériques.....	255
2.1.	Pénétration de l'eau en conditions atmosphériques.....	255

2.2. Détection de phases néoformées dans les couches de corrosion	257
IV. Application à la restauration d'objets en cuivre et alliage cuivreux	259
1. Aspect de surface des traitements appliqués	259
2. Modification chromatique et efficacité du traitement HC ₁₀	260
Conclusion et Perspectives	267
Bibliographie.....	275
Annexes.....	289

Table des illustrations

Figure 1 : Penseur de Rodin (1880, Musée Rodin). Zones noires et zones vertes sur la tête (a), zone bleu-vert dans le dos (b), zone vert foncé dans le cou (c) et zone avec des îlots noirs dans le dos (d)	38
Figure 2 : Lion en bronze de la porte des Lions au Musée du Louvre (Paris) (a), zone d'encroûtement (b), zone lessivée (c)	38
Figure 3 : Diagramme $E = f(\text{pH})$ du cuivre à 25°C (d'après Pourbaix [23])	41
Figure 4 : Schéma de la diffusion des ions Cu^+ à travers la couche de cuprite	42
Figure 5 : Structure cristalline de la cuprite Cu_2O . Les cations Cu^+ coordonnés linéairement sont représentés par des petites boules tandis que les anions O^{2-} coordonnés de manière tétraédrique sont représentés par des grosses boules. Les deux réseaux sont différenciés par leur couleur : l'un en rouge et magenta (cfc) et l'autre en bleu et cyan (ccc) [28]	43
Figure 6 : Courbes de polarisation cathodiques (a) et anodiques (b) de cuivre pur avant et après 30 jours dans une solution de NaCl [27]	43
Figure 7 : Epaisseurs des couches de brochantite et de cuprite d'échantillons en cuivre exposés à Brisbane en Australie [17]	44
Figure 8 : Schéma des cristaux de brochantite à la surface de la couche de cuprite [17]	46
Figure 9 : Schéma des différents composés formés lors de la corrosion atmosphérique du cuivre en présence de composés soufrés dans l'atmosphère en fonction du temps d'exposition [16]	46
Figure 10 : Schéma des différents composés formés lors de la corrosion atmosphérique du cuivre en présence de composés chlorés dans l'atmosphère en fonction du temps d'exposition [16]	48
Figure 11 : Schéma récapitulatif de la corrosion atmosphérique du bronze exposé en extérieur [38]	50
Figure 12 : Micrographie MEB d'un échantillon de cuivre naturellement corrodé de la toiture du Palais royal d'été de Prague, coupe transverse. Zones blanches : inclusions de type rosiate, zones gris clair : couche de cuprite, zones gris foncé et noir : couche de brochantite. Carrés blancs : zones où la brochantite s'est formé préférentiellement à la cuprite [46]	53
Figure 13 : Schéma du mécanisme de corrosion micro-galvanique aux interfaces entre la cuprite et les inclusions de rosiate	53
Figure 14 : Diagramme psychrométrique de Carrier représentant l'évolution de l'humidité relative en fonction de la température et de l'humidité absolue de l'air [48]	55
Figure 15 : Variation de la vitesse de corrosion d'un métal en fonction de l'épaisseur de l'électrolyte à la surface [50]	56
Figure 16 : Variation de la vitesse de corrosion dans différents atmosphères (a) [30] et en fonction de la présence dans l'atmosphère de polluants tels que O_3 , NO_2 , SO_2 (b) [31]	57
Figure 17 : Evolution de la quantité de SO_2 émis dans l'atmosphère depuis 1960 en France [53]	58
Figure 18 : Spectres Raman des cinq couches du profil sur coupe transverse d'un échantillon ciré en une passe (cire Renaissance) ; Représentations en 3D couleur à partir des spectres Raman dans les couches de corrosion des échantillons cirés en une passe et deux passes [79]	63
Figure 19 : Chronologie de l'utilisation des inhibiteurs de corrosion dans le domaine de l'industrie	64
Figure 20 : Chronologie de l'utilisation des inhibiteurs de corrosion dans le domaine du patrimoine	65

Figure 21 : Schéma de la classification des inhibiteurs de corrosion	66
Figure 22 : Schéma des différents mécanismes d'adsorption des inhibiteurs organiques à la surface d'un substrat métallique [92].....	67
Figure 23 : Schéma de la formation d'une barrière anodique (a) et cathodique (b) à la surface d'un substrat en cuivre en milieu neutre	67
Figure 24 : Molécule de benzotriazole (BTAH)	68
Figure 25 : Complexe cuivreux Cu(I)-BTA [97].....	69
Figure 26 : Structure du réseau de complexes cuivriques Cu(II)-(BTA) ₂ [97]	69
Figure 27 : Représentation de Bode des diagrammes d'impédances électrochimiques après 20 jours d'immersion dans l'eau ASTM des échantillons non traités (a) et traités par NaC ₁₀ (b) et HC ₁₀ (c) [122].....	73
Figure 28 : Micrographies MEB des échantillons après immersion pendant 5 jours dans NaC ₁₀ (a) et HC ₁₀ (b).....	74
Figure 29 : Diagramme potentiel-pH du cuivre dans un milieu heptanoate (0,1M) [123]	76
Figure 30 : Diffractogramme des carboxylates de cuivre Cu(C _n) ₂ pour n entre 7 et 10, et distances interarticulaires [126].....	79
Figure 31 : Structure des carboxylates de cuivre avec les atomes de cuivre en bleu, les atomes d'oxygène en rouge et les atomes de carbone en gris; chaîne de dimères en créneau avec décalage alternatif des dimères [135]	80
Figure 32 : Coordonnées L*, a* et b* dans l'espace CIELab des différents carboxylates de cuivre étudiés, l'heptanoate, l'octanoate, le palmitate et le stéarate de cuivre	81
Figure 33 : Décanoate de cuivre synthétisé par Mauchauffee [126] (a) ; octanoate de cuivre (b), palmitate de cuivre (c) et stéarate de cuivre (d) synthétisés par Santoro [129]	82
Figure 34 : Schéma de la méthodologie analytique	91
Figure 35 : Cathédrale de Metz et sa toiture en cuivre	95
Figure 36 : Cathédrale de Chartres et sa toiture en cuivre (avant restauration).....	95
Figure 37 : Eglise Ste Anne de Dijon et son dôme en cuivre (après restauration)	95
Figure 38 : Localisation de la cathédrale des différents monuments sur lesquels ont été prélevés les échantillons Metz, de la cathédrale de Chartres, de l'église Ste Anne de Dijon et de Strasbourg en France.....	96
Figure 39 : Relevés d'humidité relatives sur une semaine en janvier (a) et juillet (b) 2017 sur les quatre sites étudiés (données Météo France)	97
Figure 40 : Echantillon en cuivre de la toiture de la cathédrale de Metz de 1x1 cm ²	97
Figure 41 : Acide décanoïque dopé au carbone-13 (10%).....	99
Figure 42 : Schéma de la préparation des échantillons en coupe transverse	100
Figure 43 : Schéma de l'enrobage d'un échantillon dans une résine polyuréthane (a) et échantillon de Metz protégé par une résine polyuréthane (b)	101
Figure 44 : Schéma récapitulatif de l'immersion des échantillons dans le D ₂ O et de leur préparation en coupe transverse	101
Figure 45 : Schéma du montage de remise en corrosion sous atmosphère dopé en D et en ¹⁸ O.....	102
Figure 46 : Cellules du montage en parallèle (a), échantillons avec résine polyuréthane placés dans les cellules (b), capteurs d'humidité et de température sur les couvercles des cellules (c).....	103
Figure 47 : Exemple de cyclage humidité haute/humidité basse dans une cellule du montage	103
Figure 48 : Schéma du montage d'altération par UVB	104
Figure 49 : Montage de lixiviation.....	105
Figure 50 : Schéma de la découpe des échantillons lixiviés.....	105

Figure 51 : Schéma de la mesure de l'angle de contact θ entre une goutte d'eau et une surface	109
Figure 52 : Photographie d'une goutte d'eau déposée à la surface d'un échantillon en cuivre naturellement patiné (Metz).....	110
Figure 53 : Spectre μ Raman de la brochantite synthétisée.....	113
Figure 54 : Spectre μ Raman de la cuprite synthétique	114
Figure 55 : Spectre μ Raman de la paratacamite synthétisée.....	115
Figure 56 : Spectre μ Raman de la nantokite synthétique	116
Figure 57 : Spectre μ Raman de la cire Cosmolloïd	116
Figure 58 : Spectre μ Raman du décanoate de sodium.....	117
Figure 59 : Spectre μ Raman de l'acide décanoïque	118
Figure 60 : Spectre μ Raman du décanoate de cuivre.....	118
Figure 61: Spectres μ Raman de la brochantite (vert), de la cuprite (rouge) et de la résine époxy (jaune)	119
Figure 62 : Spectres μ Raman de la paratacamite (vert), de la nantokite (bleu) et de la résine époxy (jaune)	120
Figure 63 : Spectres μ Raman de la brochantite (vert), de la cuprite (rouge), de la paratacamite (vert foncé) et de la nantokite (bleu)	120
Figure 64 : Spectres μ Raman de la brochantite (vert), de la cuprite (rouge), de la cire Cosmolloïd (violet) et de la résine époxy (jaune).....	121
Figure 65 : Spectres μ Raman de la brochantite (vert), de la cuprite (rouge), du décanoate de cuivre (bleu) et de la résine époxy (jaune).....	122
Figure 66 : Spectres μ Raman du décanoate de cuivre (bleu), de l'acide décanoïque (gris) et du décanoate de sodium (orange)	122
Figure 67 : Diffractogramme de la brochantite $\text{Cu}_4\text{SO}_4(\text{OH})_6$ synthétisée et positions des pics de la brochantite (JCPDF n°087-0454)	124
Figure 68 : Diffractogramme de la cuprite (Sigma Aldrich) et position des pics de la cuprite (JCPDF n°078-2076)	125
Figure 69 : Diffractogramme de la paratacamite synthétisée et positions des pics de la paratacamite (JCPDF n°087-0679)	125
Figure 70 : Diffractogramme de la nantokite et positions des pics de la nantokite (JCPDF n°006-0344)	126
Figure 71 : Diffractogramme de la cire Cosmolloïd.....	126
Figure 72 : Diffractogramme du décanoate de cuivre synthétisé	127
Figure 73 : Diffractogrammes de la cire Cosmolloïd (noir), de la brochantite (vert) et de la cuprite (rouge) ; les étoiles noires correspondent au pic caractéristique de la cire Cosmolloïd et sans interférence avec la brochantite et la cuprite	129
Figure 74 : Diffractogrammes du décanoate de cuivre $\text{Cu}(\text{C}_{10})_2$ synthétisée (bleu), du décanoate de sodium NaC_{10} et positions des pics de l'acide décanoïque HC_{10} (JCPDF n° 043-1698) : les étoiles bleues correspondent aux pics du décanoate de sodium sans interférence avec l'acide décanoïque et le décanoate de sodium	130
Figure 75 : Diffractogrammes du décanoate de cuivre $\text{Cu}(\text{C}_{10})_2$ synthétisée (bleu), de la brochantite synthétisée (vert) et de la cuprite (rouge) ; les étoiles bleues correspondent aux pics du décanoate de cuivre sans interférence avec la brochantite et la cuprite	130
Figure 76 : Schéma général d'un analyseur à temps de vol à réflectron [153]	132
Figure 77 : Schéma de la microsonde nucléaire du LEEL [156].....	135
Figure 78 : Schéma de l'analyse par NRA du carbone 13.....	135

Figure 79 : Section efficace (en millibarn/stéradian) de la réaction $^{13}\text{C}(\text{d},\text{p}_0)^{14}\text{C}$ en fonction de l'énergie du deutéron incident (pour un angle de détection de 170°) [157]	136
Figure 80 : Schéma du détecteur annulaire pour la détection du carbone-13, valeurs des angles α , β et θ [158]	136
Figure 81 : Schéma de l'analyse par NRA de l'oxygène 18	137
Figure 82 : Section efficace (en millibarn/stéradian) de la réaction $^{18}\text{O}(\text{p}, \alpha)^{15}\text{N}$ en fonction de l'énergie du proton incident (pour un angle de détection de 170°) [162]	138
Figure 83 : Spectre expérimental et spectre simulé acquis sur la couche de produits de corrosion de l'échantillon de Metz sans traitement HC_{10} dopé au carbone 13	139
Figure 84 : Zone NRA du spectre expérimental et du spectre simulé de la couche de produits de corrosion de l'échantillon sans traitement au carbone-13, avec une quantité simulée en carbone-13 de 0,83% (a), de 1,14% (b) et 2,10% (c)	140
Figure 85 : Spectre expérimental et spectre simulé acquis sur la couche de produits de corrosion de l'échantillon de Metz non exposé à l'oxygène-18	142
Figure 86 : Région RBS du spectre acquis sur la brochantite avec les contributions de l'oxygène, du soufre et du cuivre au spectre simulé	142
Figure 87 : Micrographies du métal des échantillons de Metz (a), Chartres (b), Dijon (c) et Strasbourg (d) (grossissement x50) après attaque chimique au perchlorure de fer	148
Figure 88 : Micrographies MEB en BSE des substrats métalliques des échantillons de Metz (a), Chartres (b), Dijon (c) et Strasbourg (d)	149
Figure 89 : Distribution de la taille de pores dans les produits de corrosion de deux échantillons de la cathédrale de Metz sans traitement de protection obtenue par porosimétrie mercure	150
Figure 90 : Micrographies (x50) des échantillons en coupe transverse de la cathédrale de Metz (a), de la cathédrale de Chartres (b), de l'église Ste Anne de Dijon (c) et d'un immeuble de Strasbourg (d). Sur chaque échantillon la couche interne (1) et la couche externe (2) sont visibles	151
Figure 91 : Epaisseurs des couches de produits de corrosion (a), des couches externes (b) et internes (c) des quatre échantillons étudiés	152
Figure 92 : Micrographies MEB en BSE des couches de corrosion des échantillons de Metz (a), Chartres (b), Dijon (c) et Strasbourg (d)	153
Figure 93 : Cartographies EDS du cuivre (raie K_α), de l'oxygène (raie K_α), du soufre (raie K_α) et du chlore (raie K_α), et cartographies superposées du soufre, de l'oxygène et du chlore de l'échantillon de Metz	154
Figure 94 : Cartographies EDS du cuivre (raie K_α), de l'oxygène (raie K_α), du soufre (raie K_α) et du chlore (raie K_α), et cartographies superposées du soufre, de l'oxygène et du chlore de l'échantillon de Chartres	154
Figure 95 : Cartographies EDS du cuivre (raie K_α), de l'oxygène (raie K_α), du soufre (raie K_α) et du chlore (raie K_α), et cartographies superposées du soufre, de l'oxygène et du chlore de l'échantillon de Dijon	155
Figure 96 : Cartographies EDS du cuivre (raie K_α), de l'oxygène (raie K_α), du soufre (raie K_α) et du chlore (raie K_α), et cartographies superposées du soufre, de l'oxygène et du chlore de l'échantillon de Strasbourg	155
Figure 97 : Cartographies du cuivre (raie K_α) et zones d'analyse EDS de la couche interne (jaune) et de la couche externe (rouge) des échantillons de Metz (a), de Chartres (b), de Dijon (c) et de Strasbourg (d)	156
Figure 98 : Cartographies du chlore (raie K_α) et zones d'analyse EDS des échantillons de Metz (a), de Chartres (b), de Dijon (c) et de Strasbourg (d)	157

Figure 99 : Spectres μ Raman obtenu par pointé dans les parties interne et externe de la couche de produit de corrosion de l'échantillon de Metz ; spectres Raman de la cuprite et de la brochantite de référence.....	159
Figure 100 : Spectres μ Raman obtenu par pointé dans les parties interne et externe de la couche de produit de corrosion de l'échantillon de Chartres ; spectres Raman de la cuprite et de la brochantite de référence.....	159
Figure 101 : Spectres μ Raman obtenu par pointé dans les parties interne et externe de la couche de produit de corrosion de l'échantillon de Dijon ; spectres Raman de la cuprite et de la brochantite de référence.....	160
Figure 102 : Spectres μ Raman obtenu par pointé dans les parties interne et externe de la couche de produit de corrosion de l'échantillon de Strasbourg ; spectres Raman de la cuprite et de la brochantite de référence.....	160
Figure 103 : Cartographies μ Raman de la cuprite (rouge, pic 218 cm^{-1}) et de la brochantite (vert, pic 974 cm^{-1}) de l'échantillon de Metz.....	161
Figure 104 : Cartographies μ Raman de la cuprite (rouge, pic 218 cm^{-1}) et de la brochantite (vert, pic 974 cm^{-1}) de l'échantillon de Chartres.....	162
Figure 105 : Cartographies μ Raman de la cuprite (rouge, pic 218 cm^{-1}) et de la brochantite (vert, pic 974 cm^{-1}) de l'échantillon de Dijon.....	162
Figure 106 : Cartographies μ Raman de la cuprite (rouge, pic 218 cm^{-1}) et de la brochantite (vert, pic 974 cm^{-1}) de l'échantillon de Strasbourg.....	162
Figure 107 : Diffractogramme en incidence rasante sur l'échantillon de Metz en coupe transverse (interface résine/couche de produits de corrosion) ; positions des pics de la brochantite (vert, JCPDF n° 087-0454) et de la cuprite (rouge, JCPDF n° 078-2076).....	164
Figure 108 : Diffractogramme en incidence rasante sur l'échantillon de Metz en coupe transverse (zone sur la couche de produits de corrosion) ; positions des pics de la brochantite (vert, JCPDF n° 087-0454), de la cuprite (rouge, JCPDF n° 078-2076) et du cuivre métallique (bleu, JCPDF n° 001-1242).....	165
Figure 109 : Diffractogramme en incidence rasante sur l'échantillon de Metz en coupe transverse (interface couche de produits de corrosion/métal) ; positions des pics de la brochantite (vert, JCPDF n° 087-0454), de la cuprite (rouge, JCPDF n° 078-2076) et du cuivre métallique.....	166
Figure 110 : Spectre μ Raman du précipité formé après le mélange de brochantite de synthèse et HC_{10} (30g/L) ; spectres Raman de la brochantite et de $\text{Cu}(\text{C}_{10})_2$	169
Figure 111 : Spectre μ Raman du précipité formé après le mélange de brochantite de synthèse et NaC_{10} (0,1M) ; spectres Raman de la brochantite et de $\text{Cu}(\text{C}_{10})_2$	170
Figure 112 : Spectre μ Raman de la brochantite « naturelle » et synthétisée.....	171
Figure 113 : Diffractogramme de la brochantite « naturelle » et positions des pics de la brochantite (JCPDF n°087-0454).....	171
Figure 114 : Images MEB en électrons secondaires de granulats des brochantites « naturelle » (a) et synthétisée (b) ; Tailles de granulats es brochantites « naturelle » et synthétique (c).....	172
Figure 115 : Spectre μ Raman du précipité formé après le mélange de brochantite « naturelle » et HC_{10} (30g/L) ; spectres Raman de la brochantite et de $\text{Cu}(\text{C}_{10})_2$	173
Figure 116 : Spectre μ Raman du précipité formé après le mélange de brochantite « naturelle » et NaC_{10} (0,1M) ; spectres Raman de la brochantite et de $\text{Cu}(\text{C}_{10})_2$	174
Figure 117 : Spectre μ Raman du précipité formé après le mélange de la cuprite et HC_{10} (30g/L) ; spectres μ Raman de la cuprite et de $\text{Cu}(\text{C}_{10})_2$	175

Figure 118 : Spectre μ Raman du précipité formé après le mélange de la cuprite et NaC_{10} (0,1M) ; spectres Raman de la cuprite et de $\text{Cu}(\text{C}_{10})_2$	176
Figure 119 : Echantillons de Strasbourg après application de cire microcristalline Cosmolloïd H80. a) application une passe, b) application deux passes à froid (les photos ont été prises dans les mêmes conditions).....	178
Figure 120 : Echantillons de Metz sans traitement (a) et après une semaine d'immersion dans une solution de NaC_{10} (0,1M) (les photos ont été prises dans les mêmes conditions).....	179
Figure 121 : Echantillons de Metz après application du traitement HC_{10} par immersion. a) sans traitement, b) 1 min, c) 5 min, d) 30 min, e) 1h, f) 2h, g) 3h, d'immersion (les photos ont été prises dans les mêmes conditions)	179
Figure 122 : Echantillons de Metz après application du traitement HC_{10} au pinceau. a) application deux passes, b) application quatre passes (les photos ont été prises dans les mêmes conditions).....	179
Figure 123 : Photographie de la goutte d'eau à la surface de l'échantillon sans traitement de protection	180
Figure 124 : Photographies de la goutte d'eau à la surface des échantillons protégés par la cire Cosmolloïd appliquée en une passe à chaud (a) et en deux passes à froid (b)	180
Figure 125 : Photographie de la goutte d'eau à la surface de l'échantillon immergé une semaine dans le décanoate de sodium	180
Figure 126 : Photographies de la goutte d'eau à la surface des échantillons protégés par l'acide décanoïque appliquée au pinceau en deux passes (a) et en quatre passes (b).....	181
Figure 127 : Photographies de la goutte d'eau à la surface des échantillons protégés par l'acide décanoïque par immersion pendant 1 minute (a), 5 minutes (b), 10 minutes (c), 30 minutes (d), 1 heure (e), 2 heures (f) et 3 heures (g).....	181
Figure 128 : Valeurs de $\cos\theta$ mesurées lors des tests de mouillabilité des échantillons avant et après traitement	182
Figure 129 : Distribution de tailles de pores de l'échantillon prélevé sur de la cathédrale de Metz sans traitement de protection (noir) et protégé avec la solution d'acide décanoïque appliquée au pinceau en deux passes (rouge), porosimétrie mercure.....	183
Figure 130 : Micrographies MEB en SE des échantillons traitées à la cire Cosmolloïd en une passe à chaud (a) et en deux passes à froid (b).....	184
Figure 131 : Micrographie MEB en SE de l'échantillon immergé dans la solution de NaC_{10} (0,1M) pendant 1 semaine.....	185
Figure 132 : Micrographie MEB en SE du $\text{Cu}(\text{C}_{10})_2$ synthétisé	185
Figure 133 : Micrographies MEB en SE des échantillons immergés dans la solution de HC_{10} (30g/L) pendant 5 min (a) et 20h (b).....	186
Figure 134 : Micrographies MEB en SE des échantillons traité à l' HC_{10} appliqué en deux passes (a) et 4 passes (b).....	186
Figure 135 : Spectres μ Raman moyens de la surface des échantillons traités à la cire Cosmolloïd ; spectre μ Raman de la cire Cosmolloïd	187
Figure 136 : Spectres μ Raman moyens de la surface des échantillons immergés dans NaC_{10} (0,1M) pendant 1 semaine ; spectre μ Raman de NaC_{10}	188
Figure 137 : Spectres μ Raman moyens de la surface des échantillons traités avec HC_{10} appliqué au pinceau ; spectre μ Raman de $\text{Cu}(\text{C}_{10})_2$	189
Figure 138 : Spectres μ Raman moyens de la surface des échantillons immergés dans HC_{10} ; spectre μ Raman de $\text{Cu}(\text{C}_{10})_2$	190

Figure 139 : Cartographies EDS du cuivre (raie K_{α}), de l'oxygène (raie K_{α}), du soufre (raie K_{α}) du chlore (raie K_{α}) et du carbone (raie K_{α}) de l'échantillon traité la cire Cosmolloïd en une passe à chaud. La dernière cartographie est une superposition des cartographies du soufre (vert), de l'oxygène (rouge) et du carbone (bleu).....	192
Figure 140 : Cartographie μ Raman de la cuprite (rouge), de la brochantite (vert) et de la cire Cosmolloïd (magenta) ; spectres μ Raman moyens des couches interne et externe des échantillons traités à la cire Cosmolloïd en 1 passe à chaud (a) et 2 passes à froid (b).....	193
Figure 141 : Cartographies EDS du cuivre (raie K_{α}), de l'oxygène (raie K_{α}), du soufre (raie K_{α}) du chlore (raie K_{α}) et du carbone (raie K_{α}) de l'échantillon traité par HC_{10} appliqué au pinceau en 2 passes. La dernière cartographie est une superposition des cartographies du soufre (vert), de l'oxygène (rouge) et du carbone (bleu).....	194
Figure 142 : Cartographies EDS du cuivre (raie K_{α}), de l'oxygène (raie K_{α}), du soufre (raie K_{α}) du chlore (raie K_{α}) et du carbone (raie K_{α}) de l'échantillon immergé 1h dans HC_{10} . La dernière cartographie est une superposition des cartographies du soufre (vert), de l'oxygène (rouge) et du carbone (bleu)	195
Figure 143 : Cartographies μ Raman de la cuprite (rouge) et de la brochantite (vert) ; spectres μ Raman moyens des couches interne et externe des échantillons traités par HC_{10} au pinceau en 2 passes (a) en en 4 passes (b)	196
Figure 144 : Cartographies μ Raman de la cuprite (rouge) et de la brochantite (vert) ; spectres μ Raman moyens des couches interne et externe des échantillons immergés dans HC_{10} pendant 1 min (a) et 5 min (b)	196
Figure 145 : Cartographie μ Raman de la cuprite (rouge) et de la brochantite (vert) ; spectres μ Raman moyens des couches interne et externe de l'échantillon immergé dans HC_{10} pendant 30 min	197
Figure 146 : Spectres μ Raman des couches de brochantite des échantillons traités par la solution d' HC_{10} (gamme spectrale autour de 3000 cm^{-1})	197
Figure 147 : Cartographies μ Raman de la cuprite (rouge), de la brochantite (vert) et du $Cu(C_{10})_2$ (bleu) ; spectres μ Raman moyens des couches interne et externe des échantillons immergés dans HC_{10} pendant 1h (a) et 3h (b).....	198
Figure 148 : Cartographies PIXE du cuivre et du soufre (permettent de localiser la couche de produits de corrosion) et cartographies NRA du carbone-12 (^{12}C (d,p0) ^{13}C) de l'échantillon sans traitement de protection.	199
Figure 149 : Cartographies PIXE du cuivre et du soufre et cartographies NRA du carbone-12 de l'échantillon traité par $H^{13}C_{10}$ appliqué au pinceau en 2 passes	200
Figure 150 : Cartographies PIXE du cuivre et du soufre et cartographies NRA du carbone-12 des échantillons immergés dans la solution de traitement $H^{13}C_{10}$ pendant 1 min (a), 5 min (b)	200
Figure 151 : Cartographies PIXE du cuivre et du soufre et cartographies NRA du carbone-12 des échantillons immergés dans la solution de traitement $H^{13}C_{10}$ pendant 30 min (a) et 2h (b).....	201
Figure 152 : Cartographies PIXE du cuivre et du soufre et cartographies NRA du carbone-12 de l'échantillon immergé dans la solution de traitement $H^{13}C_{10}$ pendant 3h	201
Figure 153 : Enrichissements en carbone-13 des couches de produits de corrosion des échantillons traités au $H^{13}C_{10}$	203
Figure 154 : Enrichissement en carbone-13 dans les couches de corrosion en fonction du temps d'immersion dans la solution d' HC_{10}	203
Figure 155 : Cartographie du signal RBS du cuivre sur l'échantillon immergé dans $H^{13}C_{10}$ pendant 1 min avec les différentes zones de profil.....	204

Figure 156 : Profils d'enrichissement en carbone-13 en fonction de la profondeur dans la couche de produits de corrosion (de la résine vers le métal) pour les échantillons immergés dans $H_{13}C_{10}$ pendant 1 min (a), 5 min (b), 30 min (c) et 2h (d).....	205
Figure 157 : Cartographie de l'hydrogène de l'échantillon sans traitement immergé 1 mois dans le D_2O avec les zones de profil (la résine est à droite et le métal est à gauche)	210
Figure 158 : Profils ToF-SIMS de D/H (noir), du soufre (vert) et de l'oxygène (rouge) ; cartographies des échantillons de Metz (a) et Strasbourg (b) sans traitement de protection immergés pendant 1 mois dans le D_2O (la résine est à gauche et le métal est à droite)	211
Figure 159 : Valeurs de δD dans les couches externes des échantillons sans traitement de protection et des échantillons traités à la cire Cosmolloid, après 1 mois et 4 mois d'immersion dans le D_2O ..	213
Figure 160 : Valeurs de δD dans les couches externes des échantillons sans traitement et des échantillons traités à l' HC_{10} , après 1 mois et 4 mois d'immersion dans le D_2O	215
Figure 161 : Valeurs de δD dans les couches externes des échantillons traités avant et après altération sous rayonnement UV et immergés 1 mois dans le D_2O	217
Figure 162 : Valeurs de δD dans les couches externes des échantillons avant et après altération sous lixiviation et immergés 1 mois dans le D_2O	218
Figure 163 : Valeurs de $\delta^{18}O$ dans les couches de corrosion des échantillons avant et après traitement	220
Figure 164 : Valeurs de δD dans les couches de produits de corrosion des échantillons avant et après traitement	221
Figure 165 : Epaisseurs de la couche totale de corrosion, des couches de brochantite et de cuprite des échantillons en cuivre de la cathédrale de Metz, de la cathédrale de Chartres, de l'église Ste Anne de Dijon et de l'immeuble de Strasbourg	227
Figure 166 : Moyennes annuelles des précipitations entre 1970 et 2005 (mm/jour) [167] (a) ; Moyennes annuelles d'ensoleillement entre 1981 et 2010 (h/an) (données météo France) (b).....	228
Figure 167 : Valeurs moyennes des épaisseurs des couches de brochantite et de cuprite provenant de différents sites d'après l'étude de Fitzgerald [17] (en bleu les valeurs de Brisbane et en rouge les valeurs mesurées sur les échantillons de cette étude)	229
Figure 168 : Micrographie optique sur coupe transverse d'un échantillon de cuivre naturellement corrodé provenant du château d'Elsinore au Danemark [17]	230
Figure 169 : Micrographie MEB d'un échantillon de cuivre naturellement corrodé de la toiture du Palais royal d'été de Prague, préparé en coupe transverse [46] (a); Cartographies EDS de l'oxygène, du soufre et du chlore en superposition de l'échantillon en cuivre de Metz. Les rectangles rouges correspondent aux zones où le rapport d'épaisseur cuprite/brochantite a été calculé, avec et sans inclusion dans la couche de brochantite (b).....	231
Figure 170 : Schéma du mécanisme de formation de la couche de produits de corrosion du cuivre exposé en milieu extérieur	232
Figure 171 : Micrographies MEB en SE des surfaces des échantillons cirés à chaud (a) et à froid (b)	234
Figure 172 : Micrographies MEB de la surface d'échantillons en bronze traité à la cire microcristalline à froid (a) et à chaud (b) [69].....	235
Figure 173 : Micrographies MEB en SE des surfaces des échantillons traités par la solution HC_{10} appliquée au pinceau en 2 passes (a) et 4 passes (b) ou par immersion pendant 5 minutes (c) et 3 heures (d)	237
Figure 174 : Micrographies MEB d'échantillons en cuivre non corrodés et immergés dans HC_{14} (0,06M) pendant 3 jours (a) et 10 jours (b) [124].....	237

Figure 175 : Micrographie MEB d'un échantillons en cuivre non corrodés et immergés dans NaC ₇ (0,08M) pendant 3 jours [90], et de l'échantillon naturellement corrodé immergé dans NaC ₁₀ (0,1M) pendant 1 semaine.....	238
Figure 176 : Diffractogrammes superposés de la brochantite "naturelle" et de la brochantite synthétisée.....	240
Figure 177 : Echelle d'hydrophobicité de la surface des couches de corrosion sans traitement, traitées à la cire Cosmolloid et par les solutions de décanoate (les barres noires correspondent aux incertitudes).....	242
Figure 178 : Micrographie MEB en l'échantillon ciré en une passe en coupe transverse [63]	244
Figure 179 : Spectres Raman des cinq couches du profil sur coupe transverse d'un échantillon ciré en une passe (cire Renaissance) [79]	245
Figure 180 : Représentation en 3D couleur à partir des spectres Raman dans les couches de corrosion des échantillons cirés en une passe et deux passes [79]	245
Figure 181 : Schéma récapitulatif de la pénétration ou non des traitements de protection étudiés à l'intérieur de la couche de produits de corrosion	246
Figure 182 : Micrographies optiques et images en électrons secondaires par microscopie électronique à balayage des échantillons de Metz (a et c) et de Dijon (b et d)	247
Figure 183 : Enrichissements en deutérium dans les couches de corrosion en fonction du temps d'immersion dans le D ₂ O.....	250
Figure 184 : Echelles d'efficacité des traitements de protection (cire en rose et HC ₁₀ en bleu) après 1 mois (a) et 4 mois (b) dans le D ₂ O (les barres noires correspondent aux incertitudes).....	252
Figure 185 : Enrichissements en deutérium dans les couches de corrosion des échantillons traités sans dégradation, altérés par rayonnement UV et part lixiviation.....	253
Figure 186 : Echelle de tenue des traitements de protection sous rayonnement UV (les barres noires correspondent aux incertitudes)	254
Figure 187 : Echelle de tenue des traitements de protection sous lixiviation (les barres noires correspondent aux incertitudes)	254
Figure 188 : Enrichissements en deutérium dans les couches de brochantite des échantillons sans traitement de protection, protégé à la cire Cosmolloid et l'HC ₁₀ par immersion 1 minute et 3h, puis remis en corrosion par immersion (saumon) ou en conditions atmosphériques sous cyclage d'humidité relative (vert)	255
Figure 189 : Schéma de la pénétration et de la condensation de de l'eau à l'état gazeux dans les pores de la couche externe de brochantite	257
Figure 190 : Valeurs d'enrichissement en deutérium et en oxygène-18 dans les couches de brochantite des échantillons après 6 mois dans le montage de remise en corrosion sous atmosphère dopé en oxygène-18 et en deutérium	258
Figure 191 : Evolution de la coloration de la couche de produits de corrosion en fonction du temps d'immersion dans la solution d'HC ₁₀	260
Figure 192 : Enrichissements en carbone 13 (bleu) et en deutérium (rouge) dans les couches traitées à l'HC ₁₀	261
Figure 193 : Echantillon immergé pendant 2 heures dans HC ₁₀ avant (a) et après (b) élimination de la couche bleue superficielle ; Angles de contact entre la goutte et la surface des échantillons sans traitement, immergé 2 heures dans HC ₁₀ avant et après élimination de la couche bleue superficielle (Résultats E. Ferrari).....	262
Figure 194 : Efficacités des traitements de protection à court terme (1 mois) et plus long terme (4 mois) en conditions d'immersion (en haut) et après altération sous UV et lixiviation (en bas). Les	

échantillons encadrés en gras correspondent aux traitements ayant pénétré dans la couche de corrosion. Les barres noires correspondent aux incertitudes269

Table des tableaux

Tableau 1 : Sensibilités des métaux aux principales espèces corrosives présentes dans l’atmosphère (- pas de sensibilité ; + légèrement sensible ; ++ moyennement sensible ; +++ très sensible) [51]	57
Tableau 2 : Toxicité du benzotriazole.....	70
Tableau 3 : Systèmes cristallins et paramètres de maille de l’heptanoate de cuivre [126], de l’octanoate de cuivre [130] et du décanoate de cuivre [131]	79
Tableau 4 : Données climatiques moyennes annuelles de Metz, Chartres, Dijon et Strasbourg relevées entre 1981 et 2010 (données Météo France).....	96
Tableau 5 : Récapitulatif des expériences de remise en corrosion et de dégradation.....	106
Tableau 6 : Tableau récapitulatif des échantillons étudiés et des techniques d'analyse utilisées	107
Tableau 7 : Pics Raman (cm^{-1}) de la brochantite synthétisée	113
Tableau 8 : Pics Raman (cm^{-1}) de la cuprite synthétique.....	114
Tableau 9 : Pics Raman (cm^{-1}) de la paratacamite synthétisée	115
Tableau 10 : Pics Raman (cm^{-1}) de la cire Cosmolloïd	117
Tableau 11 : Pics Raman (cm^{-1}) du décanoate de sodium et de l’acide décanoïque	118
Tableau 12 : Pics Raman (cm^{-1}) du décanoate de cuivre	119
Tableau 13 : Récapitulatif des pics Raman des phases présentes dans les couche de produits de corrosions naturelles du cuivre et des traitements de protection étudiés	122
Tableau 14 : Valeurs des distances interréticulaires de la cire Cosmolloïd déterminées à partir du diffractogramme et celles d’une cire microcristalline de la littérature	127
Tableau 15 : Valeurs des distances interréticulaires du décanoate de cuivre synthétisé déterminées à partir du diffractogramme	128
Tableau 16 : Caractéristiques des deux modes disponibles avec le spectromètre de masse à ions secondaires à temps de vol.....	132
Tableau 17 : Compositions élémentaires des inclusions « grises/noires » dans le substrat métallique des échantillons de Metz, Chartres, Dijon et Strasbourg	149
Tableau 18 : Compositions élémentaires des inclusions « blanches » dans le substrat métallique des échantillons de Metz, Chartres et Dijon.....	149
Tableau 19 : Compositions EDS de la couche interne de la couche de produits de corrosion des échantillons de Metz, Chartres, de Dijon et de Strasbourg.....	156
Tableau 20: Compositions EDS de la couche externe de la couche de produits de corrosion des échantillons de Metz, Chartres, de Dijon et de Strasbourg.....	157
Tableau 21 : Compositions EDS des zones riches en chlore des échantillons de Metz, Chartres et Dijon	158
Tableau 22 : Pics Raman (cm^{-1}) du précipité formé après réaction de HC_{10} (30g/L) avec la brochantite de synthèse, de la brochantite et de $\text{Cu}(\text{C}_{10})_2$	169
Tableau 23 : Pics Raman (cm^{-1}) du précipité formé après réaction de NaC_{10} (0,1M) avec la brochantite de synthèse, de la brochantite et de $\text{Cu}(\text{C}_{10})_2$	170

Tableau 24 : Pics Raman (cm^{-1}) du précipité formé après réaction de HC_{10} (30g/L) avec la brochantite de synthèse, de la brochantite et de $\text{Cu}(\text{C}_{10})_2$	173
Tableau 25 : Pics Raman (cm^{-1}) du précipité formé après réaction de NaC_{10} (0,1M) avec la brochantite de synthèse, de la brochantite et de $\text{Cu}(\text{C}_{10})_2$	174
Tableau 26 : Pics Raman (cm^{-1}) du précipité formé après réaction de HC_{10} (30g/L) avec la cuprite de synthèse, de la cuprite et de $\text{Cu}(\text{C}_{10})_2$	175
Tableau 27 : Pics Raman (cm^{-1}) du précipité formé après réaction de NaC_{10} (0,1M) avec la cuprite de synthèse, de la cuprite et de $\text{Cu}(\text{C}_{10})_2$	176
Tableau 28 : Résultats de réactivité des brochantites de synthèse et « naturelle » et de la cuprite avec les différentes solutions de carboxylates.....	177
Tableau 29 : Pics Raman (cm^{-1}) de la surface des échantillons traités à la cire Cosmolloïd ; pics de la cire Cosmolloïd.....	188
Tableau 30 : Pics Raman (cm^{-1}) de la surface des échantillons immergés dans NaC_{10} (0,1M) pendant 1 semaine ; pics de NaC_{10}	189
Tableau 31 : Pics Raman (cm^{-1}) de la surface des échantillons traités avec HC_{10} (0,1M) appliqué au pinceau ; pics de $\text{Cu}(\text{C}_{10})_2$	190
Tableau 32 : Pics Raman (cm^{-1}) de la surface des échantillons immergés dans HC_{10} (0,1M) ; pics de $\text{Cu}(\text{C}_{10})_2$	191
Tableau 33: Compositions EDS des couches de cire, de brochantite et de cuprite de l'échantillon traité à la cire Cosmolloïd en une passe à chaud	192
Tableau 34 : Valeurs moyennes des enrichissements en carbone-13 dans les couches de couche de produits de corrosion.....	202
Tableau 35 : Enrichissements en deutérium dans les couches externes des échantillons sans traitement de protection et des échantillons traités à la cire Cosmolloïd après 1 mois et 4 mois d'immersion dans le D_2O	213
Tableau 36 : Enrichissement en deutérium dans les couches externes des échantillons de Metz traités à l'acide décanoïque après 1 mois et 4 mois d'immersion dans le D_2O	215
Tableau 37 : Enrichissement en deutérium dans les couches externes des échantillons traités à la cire Cosmolloïd et à l'acide décanoïque et immergé 1 mois dans le D_2O , avant et après dégradation sous rayonnement UV	216
Tableau 38 : Enrichissements en deutérium dans les couches externes des échantillons traités à la cire Cosmolloïd et à l'acide décanoïque et immergés 1 mois dans le D_2O , avant et après dégradation sous lixiviation	218
Tableau 39 : Enrichissements en oxygène-18 des couches de produits de corrosions des échantillons avec et sans traitement et remis en corrosion atmosphérique	219
Tableau 40 : Enrichissements en deutérium des couches de produits de corrosions des échantillons avec et sans traitement et remis en corrosion atmosphérique	220
Tableau 41 : Hauteurs de précipitations moyennes dans les différentes villes d'exposition des échantillons en cuivre	229
Tableau 42 : Epaisseurs des couches de cuprite et de brochantite et rapports d'épaisseurs cuprite/brochantite dans les zones encadrées en rouge dans la couche de produits de corrosion avec et sans inclusion	231
Tableau 43 : Tableau récapitulatif des analyses des échantillons en surface et sur coupes transverses	233
Tableau 44 : Largeurs à mi-hauteurs des pics de diffraction de la brochantite "naturelle" et de la brochantite synthétisée.....	240

Tableau 45 : Valeurs des viscosités dynamiques η de l'eau sous forme liquide ou gazeuse	257
Tableau 46 : Bilan des observations (points positifs et négatifs) faites pour les deux traitements de protection étudiés et les différents modes d'application.....	273

Introduction

Introduction

La conservation et la restauration des objets du patrimoine réalisés en cuivre et ses alliages (laiton et bronze) est un enjeu crucial pour le patrimoine. Elle concerne un corpus très important d'objets de grande valeur patrimoniale et il est nécessaire de mettre au point des stratégies de conservation adaptées aux différentes conditions. Un grand nombre de ces objets, et notamment la statuaire, est soumis à la corrosion atmosphérique en extérieur. Dans ces conditions, l'altération a lieu dès les premiers jours d'exposition pour former une couche de produits de corrosion en surface qui va continuer d'évoluer au cours du temps. Cette couche de corrosion donne à l'objet une couleur caractéristique allant du brun rouge au vert. Dans le domaine du patrimoine cette couche de corrosion est également appelée « patine » et fait partie intégrante de l'œuvre. Elle peut se former naturellement comme nous venons de le décrire ou de manière artificielle par application d'espèces oxydantes par le fondeur. Lorsque les objets en cuivre et alliages cuivreux sont exposés en milieu extérieur ils subissent des altérations causées principalement par l'eau et la pollution atmosphérique. Ces dégradations entraînent alors des modifications physiques et esthétiques de l'œuvre. Afin de limiter les interactions entre la couche de corrosion et l'environnement des revêtements, le plus souvent organiques, sont appliqués par les restaurateurs à la surface de l'objet.

Dans le cadre de la restauration d'œuvres d'intérêt patrimonial, plusieurs critères sont à considérer tels que l'efficacité dans le temps du traitement de protection ainsi que sa bonne tenue dans des conditions climatiques parfois difficiles (pluie, vent, UV). L'aspect du traitement doit également être pris en compte. Il se doit de respecter l'esthétique de l'œuvre. Enfin la réversibilité du traitement ainsi que sa facilité d'application et sa non toxicité sont impératifs pour une utilisation par les restaurateurs du patrimoine. En France, aujourd'hui, le traitement le plus utilisé par les restaurateurs est la cire

microcristalline car elle offre le meilleur compromis entre tenue et aspect esthétique. Cependant cette tenue est relativement limitée et les surfaces protégées nécessitent des ré-applications régulières, idéalement tous les ans. Or cet entretien a un coût et n'est donc pas toujours mis en œuvre aussi régulièrement. Un des grands enjeux de l'étude de la protection des objets en cuivre et alliages cuivreux est donc de trouver un traitement aussi facilement applicable que la cire et respectant l'esthétique de l'œuvre tout en offrant une bonne protection et une meilleure tenue dans le temps que les cires microcristallines.

Au cours de ce travail nous proposons d'étudier et de comparer deux types de traitements de protection :

- Les cires microcristallines.
- Un type de traitement pouvant être utilisé comme inhibiteur notamment dans le domaine de l'industrie, les solutions à base de carboxylates. Son efficacité a été démontrée sur différents métaux (cuivre, fer, plomb) et quelques essais de traitement ont été menés pour la protection d'objets d'intérêt patrimonial (petits objets ferreux et cuivreux). Cependant les traitements carboxylates demeurent non encore utilisés par les restaurateurs en raison notamment de l'absence d'études approfondies sur ses effets protecteurs (notamment en présence de patine) et sur la tenue de ce type de traitement en conditions d'exposition extérieur.

A ce jour beaucoup d'études ont été réalisées uniquement sur du métal nu, exempt de sa patine. Dans cette étude il sera donc question d'étudier le comportement de la couche de corrosion vis-à-vis du traitement de protection. Or, jusqu'à présent aucune étude n'a été menée sur la pénétration à l'échelle micrométrique des traitements de protection organiques dans les couches de corrosion. Or il s'agit d'un aspect important pour l'estimation de sa durabilité. Le développement d'une approche analytique pour ce type d'étude est essentiel et nous le proposons dans cette thèse.

Jusqu'à présent, la plupart des études d'efficacité des traitements de protection sont basées sur des analyses électrochimiques. Dans cette étude nous proposons une démarche complémentaire et nouvelle, basée sur l'utilisation de marqueurs isotopiques dans les milieux corrosifs associée à des techniques d'analyses isotopiques comme la spectroscopie de masse à ions secondaires et les analyses par réactions nucléaires. Cette approche permettra de visualiser directement la pénétration du milieu corrosif et des agents oxydants dans la couche de produits de corrosion et d'estimer également les effets protecteurs des traitements.

Enfin, dans le cadre de cette thèse, le choix a été fait de travailler sur du cuivre non allié issu de toitures naturellement corrodées en milieu extérieur pour permettre le développement de plusieurs

méthodologies sur des échantillons modèles relativement simples et qui pourront par la suite être étendues à des systèmes plus complexes.

L'objectif de cette étude est donc triple :

- Après une caractérisation multi-échelles et multi-techniques des couches de corrosion développées sur le cuivre, étudier la pénétration des différents traitements de protection à l'intérieur des couches de corrosion à partir d'un protocole de préparation et une méthodologie analytique adaptés,
- Développer une méthodologie permettant d'évaluer l'efficacité des traitements de protection et leur tenue face aux diverses altérations liées à l'exposition en milieu extérieur.

En conséquence, ce manuscrit s'articulera autour de cinq chapitres. Le premier fera un état des connaissances sur la corrosion atmosphérique du cuivre et du bronze, ainsi que sur les différents traitements de protection utilisés par les restaurateurs pour limiter les interactions entre le métal ou la couche de corrosion et l'atmosphère. Une étude approfondie des travaux menés sur l'utilisation des solutions de carboxylates comme traitement de protection sur différents métaux sera également présentée. De cet état actuel des connaissances découleront les objectifs de l'étude.

Le deuxième chapitre présentera la méthodologie analytique développée au cours de cette étude afin de répondre à ces objectifs. En plus de détailler les différentes techniques analytiques utilisées ce chapitre présentera également les échantillons étudiés et les protocoles de préparation qui ont été suivis en fonction des différentes problématiques.

Le troisième chapitre sera consacré dans un premier temps à la présentation des résultats des caractérisations morphologiques, élémentaires et structurales des échantillons étudiés avant traitement de protection. Dans un second temps seront présentés les résultats des caractérisations des échantillons sur lesquels différents traitements de protection ont été appliqués.

Le quatrième chapitre présentera les résultats des différentes mises en corrosion des échantillons avant et après traitement, et dont certains traitements ont subi au préalable diverses altérations liées aux conditions d'exposition. L'utilisation de marqueurs isotopiques dans les milieux corrosifs permettra d'évaluer l'efficacité des différents traitements de protection.

Enfin dans le cinquième chapitre les différents résultats présentés dans les deux chapitres précédents seront discutés et comparés aux études déjà menées et commentées dans le premier chapitre. A partir de cette discussion des conclusions quant à l'efficacité et à la tenue des différents traitements de protection étudiés seront avancées.

Chapitre 1

Etude bibliographique

Chapitre 1 : Etude bibliographique

I. Contexte de l'étude

1. Le cuivre dans le patrimoine

Le cuivre est présent à l'état natif dans la croûte terrestre sous forme de minerais. Après une opération de réduction il est fondu et mis en forme pur ou allié à d'autres métaux. C'est le cas du bronze, alliage de cuivre et d'étain avec parfois d'autres éléments mineurs comme le plomb et le nickel, et du laiton, alliage de cuivre et de zinc.

1.1. Utilisation du cuivre pur

Les premières utilisations du cuivre pur apparaissent dès l'époque du néolithique. De petits ornements et des lames en cuivre commencent à apparaître dès 8000 ans avant notre ère puis l'utilisation du cuivre se développe et s'étend jusqu'à nos jours pour des applications très variées (monnaie, ustensiles de cuisine...). La coloration naturelle du cuivre le rend, dès ses premières utilisations, apprécié pour des utilisations ornementales telles que dans l'orfèvrerie ou la bijouterie. Ses propriétés de conductivité électrique et thermique le rendent très utile dans le domaine de la construction (toiture, tuyauterie) [1]. Au Moyen-Age le cuivre était couramment employé également pour la fabrication d'objets du quotidien comme des tôles, fils, petits moulages décoratifs et des ustensiles de cuisine (poêles, balances romaines...) [2,3]. Les premières utilisations du cuivre comme matériau de couverture remontent au II^e siècle ap. J.-C. sur le Panthéon de Rome. La mosquée Sainte Sophie à Istanbul avait elle aussi, à sa construction au VI^e siècle ap. J.-C., sa toiture recouverte de cuivre. Ce n'est cependant que bien plus tard que l'utilisation de toitures en cuivre s'est développée. En Europe centrale l'une des premières utilisations du cuivre comme matériau de couverture date de

1280 avec la cathédrale de Hildesheim en Basse-Saxe. Aux XVII^e et XVIII^e siècles cet emploi du cuivre se développe très largement dans les pays nordiques et en Europe centrale [4].

En France à partir de 1630 et les accords commerciaux conclus avec la Suède, fournisseur de minerais de cuivre, les toitures en cuivre apparaissent progressivement. Mais c'est sous Napoléon I^{er} que la construction de bâtiments dotés d'une toiture en cuivre se généralise, grâce notamment au développement du procédé de laminage. Cependant ce matériau reste essentiellement utilisé pour les toitures « de prestige », le zinc étant préféré pour les toitures « ordinaires » en raison de son faible coût [5]. C'est le cas par exemple du Palais de la Bourse, actuellement Palais Brongniart, dont la construction s'est achevée en 1825, et de l'église de la Madeleine achevée en 1842. Certains monuments religieux déjà existants, telle que l'église Sainte-Anne de Dijon en 1848, voient leur toiture d'origine remplacée par des couvertures en cuivre. Suite à un incendie survenu le 4 juin 1836 [6] la toiture de la cathédrale de Chartres est reconstruite en 1838 en cuivre. C'est également un incendie survenu en 1877 qui entraîna le remplacement de l'ancienne toiture en ardoise de la cathédrale de Metz par une toiture en cuivre [7].

Le cuivre est également utilisé depuis des siècles dans la sculpture monumentale. Entre le XIX^e siècle et le début du XX^e siècle les sculptures en cuivre sont constituées de feuilles de cuivre mises en forme par martelage, estampage ou au repoussé puis assemblées autour d'une structure interne en fer forgé [8].

1.2. Utilisation du cuivre allié

Les premières utilisations du cuivre allié ont été faites avec de l'arsenic bien que ces alliages résultent plus probablement de la réduction de minerai contenant de l'arsenic tel que l'olivenite $\text{Cu}_2\text{AsO}_4(\text{OH})$. L'utilisation des alliages cuivre – étain se développent durant l'âge du bronze qui s'étend de 3000 à 1000 avant notre ère tandis que les alliages cuivre – zinc (laiton) apparaissent plus tardivement. De plus, avant l'identification du zinc comme métal au XVII^e siècle, le laiton était obtenu par cémentation de calamine (ou hémimorphite $\text{Zn}_4\text{Si}_2\text{O}_7(\text{OH})_2 \cdot (\text{H}_2\text{O})$) [9]. Le laiton est utilisé notamment pour la création de pièces de monnaie à partir de 45 av. J-C, en raison de sa couleur dorée le faisant ressembler à l'or [1].

Les alliages de cuivre ont été très utilisés pour la fabrication d'objets ornementaux et militaires (canons) mais également de plus petits objets du quotidien comme des aiguères, des bassins, des acquamaniles ou encore des chandeliers [2].

Du fait de l'abaissement de leur température de fusion par rapport au cuivre pur, mais également de leur coulabilité et de leur soudabilité, ces alliages vont être plus adaptés au moulage et donc privilégiés dans le domaine de la statuaire monumentale. Ils possèdent également de meilleures propriétés mécaniques et des coûts de production moindres. Enfin la couleur de ces alliages les rend très adaptés pour des œuvres d'intérêt patrimonial. Très employés durant l'Antiquité pour les grands ensembles statuaires c'est à la Renaissance sous le règne de François I^{er} que l'utilisation des alliages de cuivre pour la fabrication de la statuaire monumentale se développe en France [10]. En Europe durant la Renaissance le procédé d'élaboration des statues en bronze majoritairement utilisée était la technique de la fonte à la cire perdue. A partir de 1800 la fonte au sable naturel se développe et devient de plus en plus utilisée au cours des décennies qui suivent jusqu'à devenir la technique majoritairement employée au XX^e siècle [8].

De nos jours une grande majorité de la statuaire en bronze est exposée en milieu extérieur, subissant de ce fait de nombreuses dégradations liées à l'environnement et aux conditions météorologiques.

2. L'altération des couches de produits de corrosion d'objets exposés en milieu extérieur

Lorsque des objets sont exposés en extérieur ils sont confrontés à des facteurs environnementaux pouvant entraîner des modifications physiques et esthétiques. Ces modifications dépendent de l'environnement d'exposition mais également de la nature du métal, de la géométrie et de l'orientation de l'objet.

Les différentes couleurs et les différents aspects des patines observés sur les statues en alliages cuivreux exposées en extérieur sont directement liés à la nature des phases formées au cours du processus de corrosion atmosphérique du métal.

Robbiola a étudié en 1991 l'altération des couches de produits de corrosion de plusieurs statues en bronze exposées dans les jardins du musée Rodin [11]. Il a notamment observé la présence de sels de cuivre sur les socles des statues, associée à une hétérogénéité chromatique des surfaces, allant du vert clair au noir en passant par le vert bleu et le gris. Il est apparu que ces différences de couleurs étaient directement liées aux différences de géométrie et d'orientation des surfaces. Les surfaces exposées aux eaux de pluie présentent une coloration vert clair à vert bleu due à la présence en surface de sels pulvérulents et peu adhérents (Figure 1b). Des zones plus vertes apparaissent quant à elles sur des surfaces moins exposées associées à des composés plus compacts et adhérents (Figure 1c). Enfin des zones noires sont observées sous formes d'îlots (Figure 1d), d'encroûtements (Figure 2b) ou de zébrures créées par le ruissellement des eaux de pluie (Figure 2c).

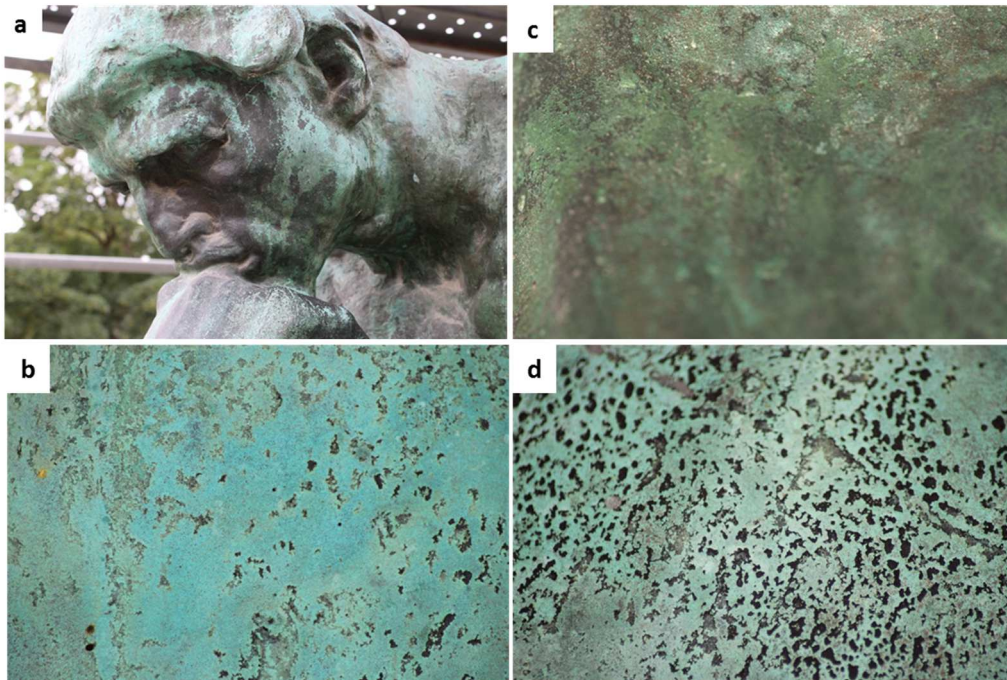


Figure 1 : Penseur de Rodin (1880, Musée Rodin). Zones noires et zones vertes sur la tête (a), zone bleu-vert dans le dos (b), zone vert foncé dans le cou (c) et zone avec des îlots noirs dans le dos (d)

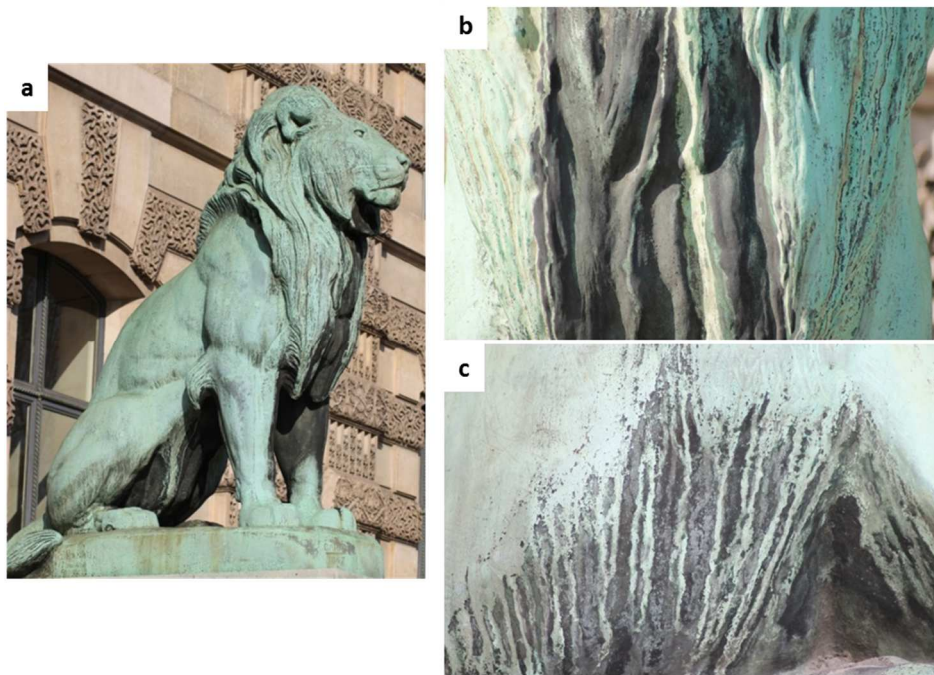


Figure 2 : Lion en bronze de la porte des Lions au Musée du Louvre (Paris) (a), zone d'encroûtement (b), zone lessivée (c)

L'étude menée sur la statue équestre en bronze d'Henri IV sur le Pont Neuf à Paris en amont de sa restauration a mis en avant les mêmes observations. Différents états de surface ont été remarqués : des zones vert-clair et des zones noires. Il s'est avéré que les zones vertes correspondaient aux zones exposées aux pluies et donc favorisant son lessivage, tandis que les zones noires étaient protégées et donc non soumises aux pluies. Ces surfaces noires sont dues à l'accumulation de poussières et de particules de charbon présentes dans l'atmosphère [12].

Dans le cadre de la restauration du Monument aux « Mille » à Gênes en Italie un bilan de l'état des couches de corrosion a été fait [13]. Là encore des hétérogénéités en fonction de l'exposition ont été observées. Les surfaces non protégées présentent des couches de corrosion vert clair et gris très fines tandis que sur les zones abritées des couches plus épaisses vert foncé à noires se sont formées.

II. La corrosion atmosphérique du cuivre et des alliages cuivreux

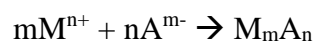
1. Mécanisme de corrosion atmosphérique du cuivre

1.1. Mécanisme général de la corrosion

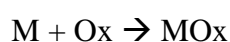
En présence d'un agent oxydant et d'un électrolyte les métaux ont tendance à se corroder, c'est-à-dire à atteindre un état oxydé, thermodynamiquement plus stable [14]. En conditions atmosphériques ce rôle d'agent oxydant est joué par l'oxygène de l'air tandis que le rôle de l'électrolyte est joué par l'eau (pluie, humidité relative). Dans un premier temps le métal va s'oxyder et former des cations métalliques :



Ces cations métalliques vont ensuite réagir avec les différentes espèces présentes dans l'environnement pour former des sels insolubles :



Dans certains cas l'oxydation du métal entraîne la formation d'un composé oxydé insoluble :



Ce composé insoluble va former une couche « protectrice » à la surface du métal. La cinétique du processus de corrosion du métal va être directement liée à la stabilité de ce film.

La vitesse du processus de corrosion est liée à la vitesse de réduction de l'O₂ et à la vitesse d'oxydation du métal. Ces vitesses de réaction dépendent de deux paramètres [15] :

- La vitesse de transport de la matière (vitesse de diffusion) selon les lois de Fick :

$$i_{\text{corr}} = -4FD_{\text{O}_2} * \frac{C_{\text{O}_2}}{\delta}$$

avec F la constante de Faraday, D_{O_2} le coefficient de diffusion d'O₂, C_{O_2} la concentration en O₂ et δ l'épaisseur de la couche de Nernst

- La vitesse de transfert électronique pour un système mixte selon la loi de Butler-Volmer :

$$i = i_{\text{corr}} * \left[e^{\frac{E-E_{\text{corr}}}{\beta_a}} - e^{-\frac{E-E_{\text{corr}}}{\beta_c}} \right]$$

avec E le potentiel du couple Redox, E_{corr} le potentiel de corrosion libre, β_a le coefficient de Tafel anodique et β_c le coefficient de Tafel cathodique.

L'étape la plus lente va alors contrôler la vitesse globale du processus de corrosion du métal.

1.2. La corrosion atmosphérique du cuivre

Lorsque le cuivre est exposé en milieu extérieur il prend très vite une coloration brune puis passe progressivement du brun sombre à des nuances de vert. La couche de corrosion formée est caractérisée par une structure en deux couches : une fine couche interne composée d'oxyde de cuivre et une couche externe plus épaisse dont la composition va dépendre principalement des conditions d'exposition [16,17].

Les mécanismes de formation de ces couches de corrosion de cuivre dans des conditions atmosphériques et en extérieur ont largement été étudiés [16,18–22] et seront passés en revue dans la suite.

1.3. Couche interne de produits de corrosion

1.3.1. Formation de la couche de cuprite

Les travaux menés sur la corrosion atmosphérique du cuivre mettent en avant la formation, dès quelques jours d'exposition, d'une couche d'oxyde de cuivre(I) ou cuprite Cu_2O , de couleur brune, à la surface du métal [17,18,20–22]. Le diagramme de Pourbaix (Figure 3) permet d'observer le comportement du cuivre dans différentes conditions et donc d'expliquer le mécanisme de formation de la couche de cuprite [23]. Dans des conditions atmosphériques normales (en présence d'eau pure) le métal est oxydé par le dioxygène en présence d'eau jouant le rôle d'électrolyte comme nous avons vu précédemment.

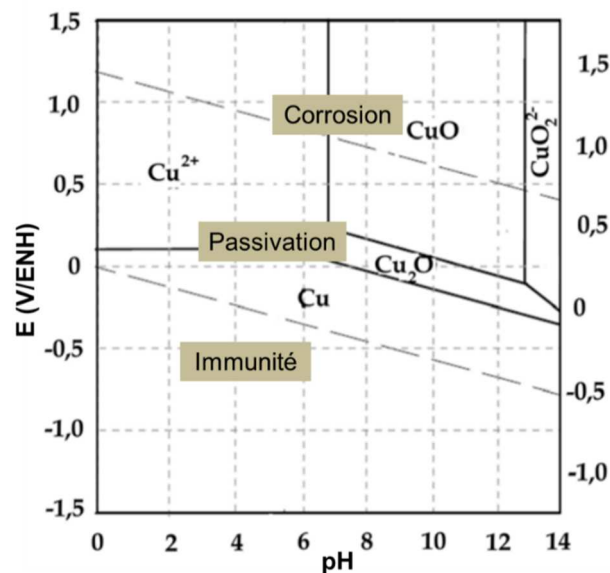
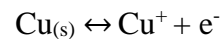


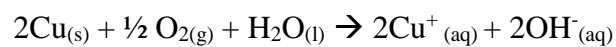
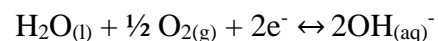
Figure 3 : Diagramme $E = f(\text{pH})$ du cuivre à 25°C (d'après Pourbaix [23])

L'équation de la réaction de corrosion électrochimique du cuivre métallique est obtenue à partir des deux demi-réactions anodique et cathodique [22] :

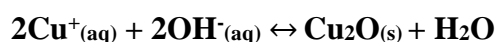
Réaction anodique



Réaction cathodique



Et donc la formation d'oxyde de cuivre(I) ou cuprite :



Lors du processus de corrosion, des trous cationiques $V_{\text{Cu}^{+}}$ sont formés à l'interface entre l'électrolyte et la couche d'oxyde. Les trous cationiques vont migrer à travers cette couche jusqu'à l'interface avec le métal [17]. La croissance de la couche de cuprite va être contrôlée par la diffusion des ions Cu^{+} du métal vers l'électrolyte à travers cette même couche de cuprite (Figure 4).

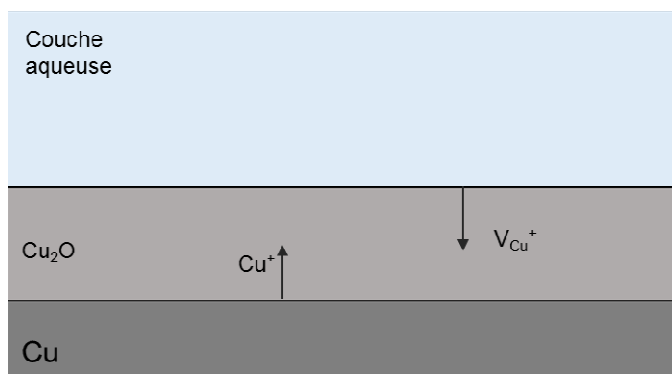


Figure 4 : Schéma de la diffusion des ions Cu^{+} à travers la couche de cuprite

Le film d'oxyde de cuivre va donc croître et former une couche compacte entre le métal et l'environnement extérieur [24].

1.3.2. Propriétés de la couche de cuprite

La cuprite étant peu soluble dans l'eau le film d'oxyde de cuivre va continuer à croître au cours du temps sans être dissout par les eaux de pluie, formant ainsi une couche relativement dense entre le métal et l'environnement extérieur [25].

La cuprite cristallise dans une maille cubique avec les ions Cu^{+} et O^{2-} contenus dans deux mailles cubiques interpénétrées [26] : une maille cubique face centrée (cfc) et une maille cubique centrée (ccc) (Figure 5).

Si on assimile la couche d'oxyde à un matériau non poreux¹ le processus de corrosion ne peut se faire que lorsqu'à la fois les transports ioniques et électroniques ont lieu [17]. La cuprite est un semi-conducteur de type p, c'est-à-dire que sa structure est composée de lacunes cationiques $V_{\text{Cu}^{+}}$ en grande quantité. Au cours du processus d'oxydation les trous cationiques créés à l'interface entre l'électrolyte et la couche d'oxyde migrent à travers cette couche jusqu'à son interface avec le métal (Figure 4) [27].

¹ Cette hypothèse peut être considérée comme vraie pour une couche de faible épaisseur (nanométrique)

La présence de lacunes cationiques à cette interface va donc ralentir la diffusion des ions Cu^+ du métal à travers la couche de cuprite et donc ralentir le processus de corrosion.

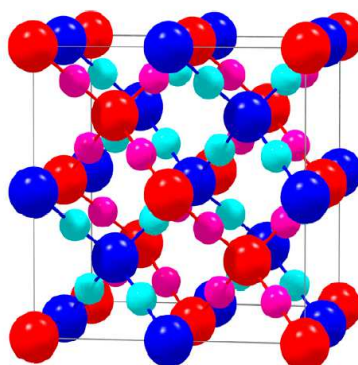


Figure 5 : Structure cristalline de la cuprite Cu_2O . Les cations Cu^+ coordonnés linéairement sont représentés par des petites boules tandis que les anions O^{2-} coordonnés de manière tétraédrique sont représentés par des grosses boules. Les deux réseaux sont différenciés par leur couleur : l'un en rouge et magenta (cfc) et l'autre en bleu et cyan (ccc) [28]

Plusieurs travaux ont étudié le lien entre l'effet protecteur de la couche de cuprite et ses propriétés semi-conductrices. North et Pryor ont notamment étudié, dès 1970, l'influence de la structure de la couche de cuprite formée au cours de la corrosion de cuivre et d'alliages Cu-Ni [27]. Ils ont observé le comportement linéaire des courbes de polarisation des couches d'oxyde de cuivre(I) formées à la surface du métal révélant un comportement de résistance ohmique de celles-ci aussi-bien lors de réactions cathodiques qu'anodiques (Figure 6).

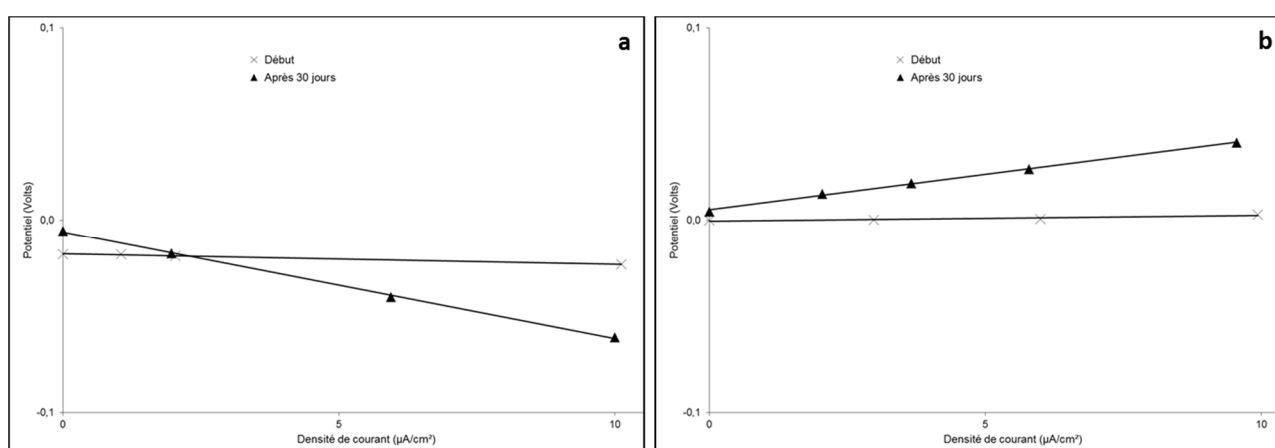


Figure 6 : Courbes de polarisation cathodiques (a) et anodiques (b) de cuivre pur avant et après 30 jours dans une solution de NaCl [27]

Cet effet protecteur de la couche de cuprite a également été étudié par Fitzgerald en 2006 en observant l'évolution de l'épaisseur en fonction du temps d'exposition de couches de cuprite mesurées sur des échantillons en cuivre naturellement corrodés exposés à Brisbane en Australie. En effet un maximum d'épaisseur de la couche de cuprite est atteint après environ 27 ans d'exposition (environ 5 microns d'épaisseur). A partir de ce moment les auteurs supposent que la vitesse d'oxydation du métal et donc de formation de la cuprite est contrôlée par la vitesse de dissolution de cette couche de cuprite [17]. Cependant certains paramètres liés à l'exposition en milieu extérieur peuvent dégrader la propriété protectrice de la couche d'oxyde de cuivre(I) à la surface du métal. La présence de sel NaCl dans l'électrolyte, lorsque le métal est exposé dans un environnement côtier par exemple, entraîne une dissolution localisée du film de cuprite due à la formation de sels solubles comme CuCl_2 . Les propriétés protectrices de la couche de cuprite sont également altérées lorsque la température augmente [29]. Cet effet peut s'expliquer par la nature semi-conductrice de la cuprite qui se trouve modifiée lors de l'augmentation de la température.

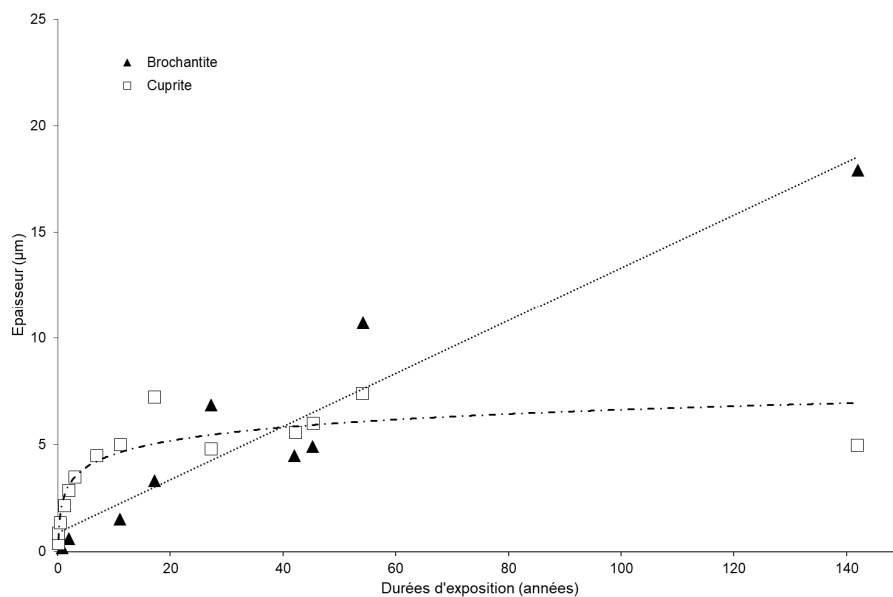


Figure 7 : Epaisseurs des couches de brochantite et de cuprite d'échantillons en cuivre exposés à Brisbane en Australie [17]

1.4. Formation de la couche externe

Nous avons vu précédemment que lorsque la couche de cuprite formée à la surface du métal atteint une épaisseur suffisante le processus de croissance de cette couche ralentit. Deux réactions vont alors avoir lieu en parallèle :

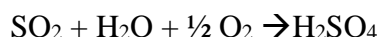
- La précipitation de l'oxyde de cuivre(I) qui accroît l'épaisseur de la couche interne.
- L'oxydation des ions Cu^+ en ions Cu^{2+} en présence d'espèces oxydantes dissoutes dans la couche d'électrolyte.

En conditions d'exposition atmosphérique les ions Cu^{2+} vont d'associer à diverses espèces présentes dans l'atmosphère et dans l'électrolyte pour former des sels solubles à la surface de la couche de cuprite.

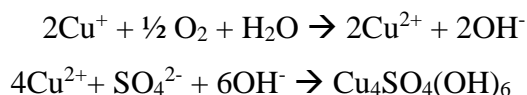
1.4.1. Formation des phases soufrées

La nature des composés Cu(II) formés par oxydation du cuivre et des ions Cu^+ vont dépendre des espèces présentes dans l'atmosphère et dans le film aqueux à la surface de l'objet [16,20,30–33]. Dans des conditions atmosphériques standards les ions Cu^{2+} vont réagir avec les ions SO_2 et SO_4^{2-} présents dans l'atmosphère [22] (cf page 57).

En conditions atmosphériques, soit en présence d'eau et de dioxygène, le dioxyde de soufre SO_2 va s'oxyder pour former des ions SO_4^{2-} selon la réaction suivante :



Les ions Cu^{2+} formés par dissolution de la cuprite et oxydation des ions Cu^+ vont ensuite réagir avec les ions SO_4^{2-} pour former des cristaux de brochantite $\text{Cu}_4\text{SO}_4(\text{OH})_6$ à la surface de la couche de cuprite, phases retrouvées majoritairement dans les couches externes des couches de produits de corrosion de cuivre formées naturellement en milieu extérieur [19] :



Les cristaux de brochantite ainsi formés (Figure 8) vont progressivement recouvrir la couche de cuprite et former une couche relativement poreuse qui va donner à la couche de corrosion du cuivre sa couleur verte caractéristique.

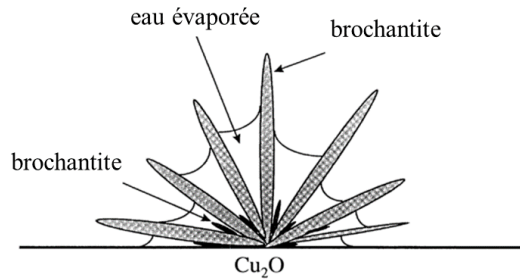


Figure 8 : Schéma des cristaux de brochantite à la surface de la couche de cuprite [17]

La porosité de cette couche externe de sulfate de cuivre va donc faciliter la diffusion des ions $\text{Cu}^+/\text{Cu}^{2+}$ et des espèces oxydantes à travers la couche, facilitant ainsi le processus de corrosion. Il semble donc que cette couche externe sulfatée est donc moins protectrice que la couche interne d'oxydes.

Cependant certaines études ont montré que la brochantite n'était pas formée directement mais par l'intermédiaire de phases sulfatées métastables comme la standbergite $\text{Cu}_{2,5}\text{SO}_4(\text{OH})_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ et la posnjakite $\text{Cu}_4\text{SO}_4(\text{OH})_6 \cdot \text{H}_2\text{O}$. Ces précurseurs métastables sont très vite convertit en antlélite $\text{Cu}_3(\text{OH})_4\text{SO}_4$ et en brochantite [16,34–36]. La langite $\text{Cu}_4(\text{SO}_4)(\text{OH})_6 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ est également définie comme précurseur de l'antlélite et de la brochantite lorsque la teneur en soufre dans l'atmosphère est relativement faible [16,30,36]. Le schéma présenté sur la Figure 9 présente les différents composés formés au cours de l'exposition en milieu extérieur d'objets en présence d'éléments soufrés en fonction du temps d'exposition.

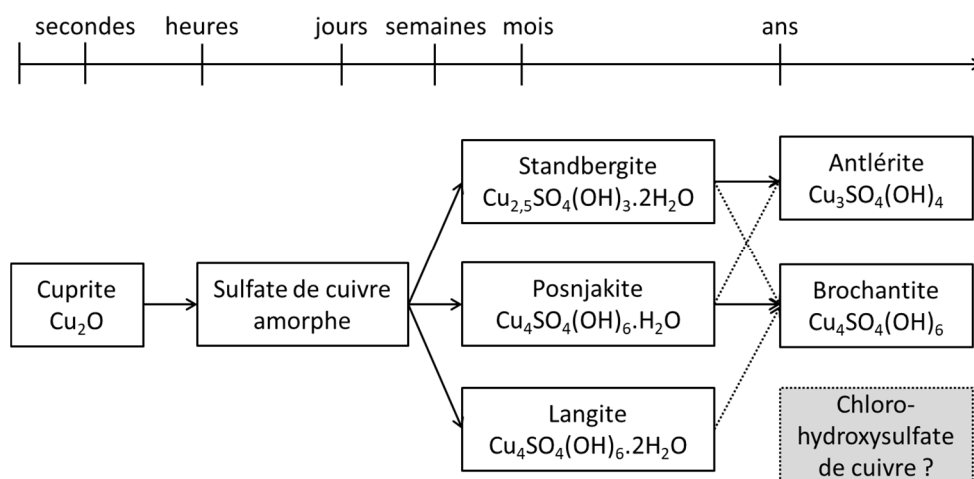


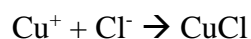
Figure 9 : Schéma des différents composés formés lors de la corrosion atmosphérique du cuivre en présence de composés soufrés dans l'atmosphère en fonction du temps d'exposition [16]

La formation de ces phases est directement liée à la présence de soufre dans l'atmosphère du milieu d'exposition. Des conditions d'exposition impliquant la présence d'autres espèces dans l'atmosphère et donc dans le milieu corrosif peuvent entraîner la formation d'une autre catégorie de phases dans la couche externe des produits de corrosion du cuivre.

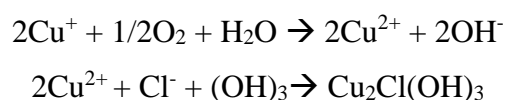
1.4.2. Formation des phases chlorées

Les zones côtières présentent une atmosphère beaucoup plus riche en chlore que d'autres zones moins proches de la mer en raison de la présence d'aérosols des sels marins. Le chlore présent dans l'atmosphère peut également venir des sels de déverglaçage ou de la présence d'usines d'incinération ou de mines d'exploitations de sel dans les environs.

Lorsque l'atmosphère est riche en espèces chlorées la formation de nantokite CuCl est observée :



Cependant ce composé de cuivre(I) est thermodynamiquement peu stable et est considéré comme étant un précurseur de l'atacamite $\delta\text{Cu}_2\text{Cl}(\text{OH})_3$ (structure orthorhombique) et de son polymorphe la clinoatacamite $\gamma\text{Cu}_2\text{Cl}(\text{OH})_3$ (structure rhomboédrique), phases majoritaires dans la couche externe de produits de corrosion du cuivre exposé en zones côtières [16,30,34,36,37] (Figure 10) :



En revanche quelques études ont révélé la présence de nantokite sous la couche de cuprite [30]. Cela peut s'expliquer par la dissolution localisée de la couche d'oxyde de cuivre(I) en présence de sels solubles comme CuCl_2 et permettant ainsi le transport de l'électrolyte et des ions Cl^- à l'interface entre la couche de cuprite et le métal.

La présence de phases chlorées dans la couche de produits de corrosion peut également entraîner un relargage d'ions Cl^- et de protons H^+ dans le film aqueux lors de leur réaction avec SO_2 et créer ainsi un électrolyte acide qui va favoriser la corrosion localisée du métal [30,34].

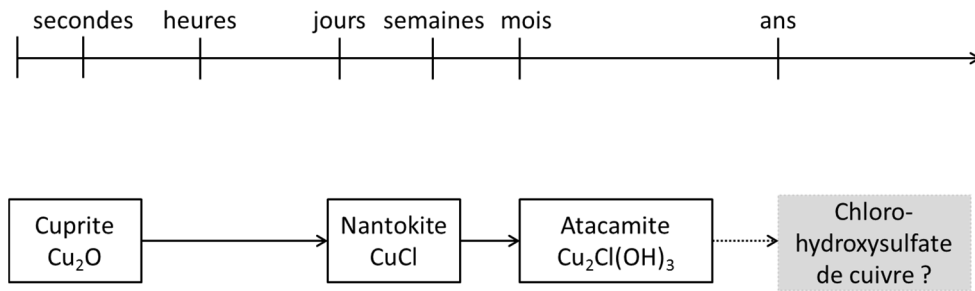


Figure 10 : Schéma des différents composés formés lors de la corrosion atmosphérique du cuivre en présence de composés chlorés dans l'atmosphère en fonction du temps d'exposition [16]

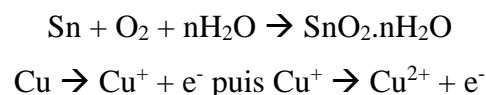
Graedel & al. ont étudié la stabilité des différentes phases présentes dans les couches de produits de corrosion et ont montré que l'atacamite et la clinoatacamite étaient thermodynamiquement moins stables que les phases sulfatées comme la brochantite [19]. Les phases chlorées sont donc plus facilement éliminées par les eaux de pluies, diminuant ainsi l'épaisseur de la couche externe des produits de corrosion.

2. Effet de la nature du substrat métallique

2.1. *La corrosion des bronzes binaires (Cu – Sn)*

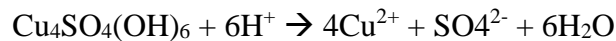
La corrosion atmosphérique du bronze (alliage Cu-Sn) est en général assimilée à celle du cuivre puisqu'il est souvent admis que l'étain se dissout en premier. Cependant de nombreux travaux ont montré que les mécanismes de corrosion du bronze étaient plus complexes. En effet il semble que le modèle établi pour la corrosion atmosphérique du cuivre soit insuffisant pour comprendre la corrosion atmosphérique du bronze.

Robbiola a proposé en 1993 un mécanisme de corrosion atmosphérique du bronze basé sur l'oxydation de l'étain et du cuivre[38] et représenté sur la Figure 11. La première étape consiste en l'oxydation des deux métaux alliés en présence d'eau :

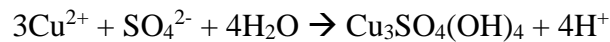


Les composés d'étain amorphes ainsi formés restent dans la partie interne de la couche de corrosion tandis que la couche d'oxyde de cuivre(I) croît progressivement à la surface du métal. La deuxième étape du processus de corrosion est similaire à l'étape de formation des couches externes de produits

de corrosion du cuivre détaillé précédemment. Cependant les faciès d'altération vont être différents selon que le métal ait été abrité ou non des eaux de pluie. Lorsque la surface est abritée, la couche externe croît tout au long de l'exposition et les composés ne sont pas dissous par les eaux de pluie. En revanche lorsque la surface n'est pas abritée, la présence de pluies acides entraîne une diminution du pH de l'électrolyte qui se forme à la surface de la couche de corrosion et peut causer une dissolution de la brochantite, composé majoritaire de la couche externe :



Cette dissolution de la brochantite est alors suivie par la précipitation d'antlérite :



De plus, une partie de cette brochantite dissoute va être éliminée par le lessivage des eaux. Dans cette configuration le mécanisme de corrosion suit un processus cyclique de précipitation/dissolution des composés solubles présents dans les couches externes. L'oxydation de l'étain comme du cuivre se faisant parallèlement et les composés d'étain étant relativement stables ceux-ci vont être observés à partir d'un certain temps non plus seulement à l'interface entre le métal et la couche de produits de corrosion, mais également dans la couche externe.

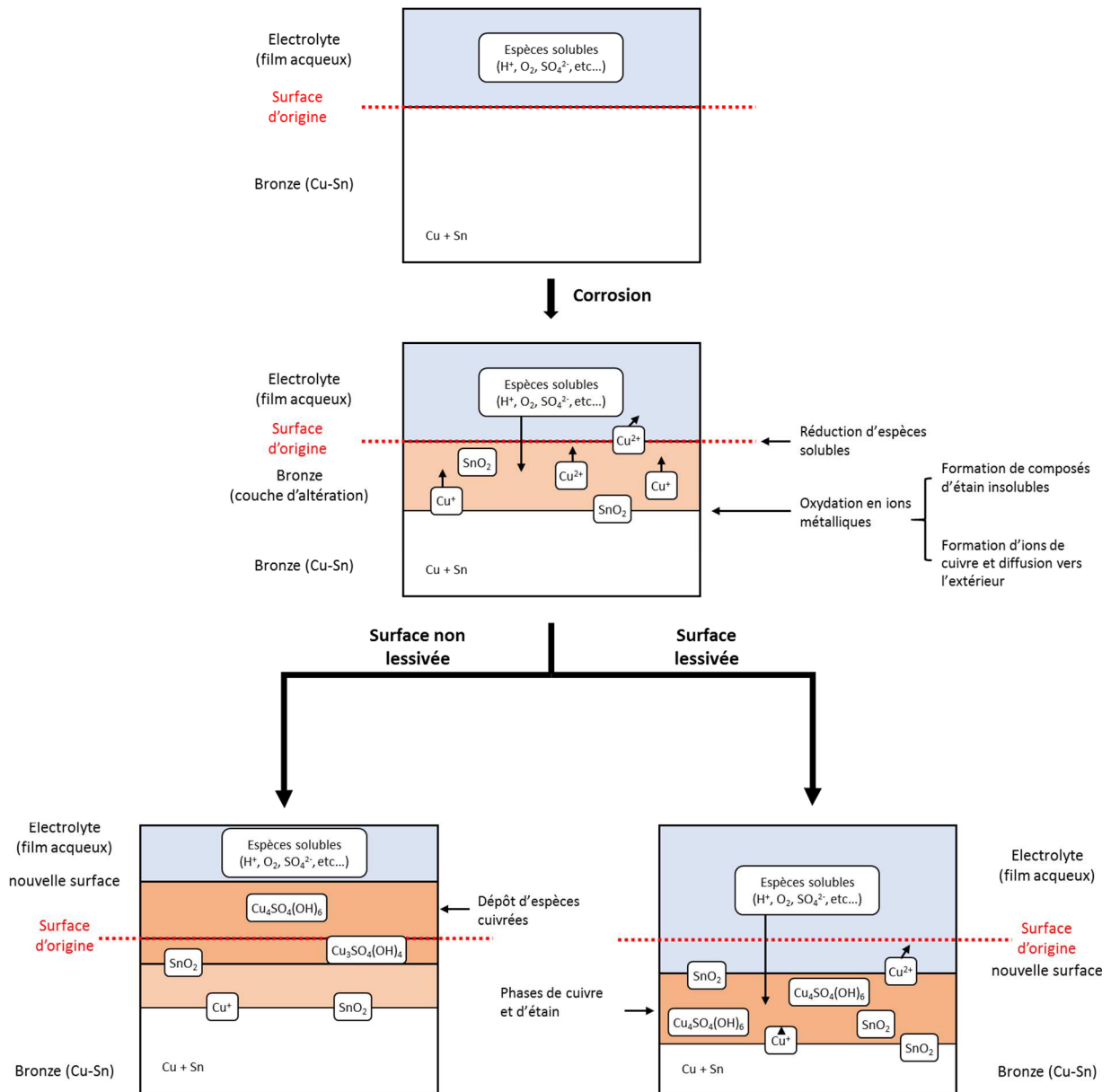


Figure 11 : Schéma récapitulatif de la corrosion atmosphérique du bronze exposé en extérieur [38]

2.2. La corrosion des bronzes quaternaires (Cu – Sn- Zn – Pb)

Dans le cas des bronzes quaternaires (alliages Cu – Sn – Zn – Pb), souvent utilisés pour la statuaire monumentale, les mécanismes de formation des couches de produits de corrosion sont également plus complexes que dans le cas de la corrosion du cuivre pur.

Wadsak & al. ont étudié en 2002 la corrosion atmosphérique d'échantillons en bronze quaternaire et ont observé un processus plus long dans le cas du bronze que dans celui d'un échantillon en cuivre pur. Cette observation est expliquée par la formation d'une couche d'oxyde de plomb à la surface du métal durant la préparation des échantillons. Cette couche d'oxyde agit comme une protection contre

la corrosion mais doit être enlevée afin d'obtenir une couche d'oxyde de cuivre(I) donnant à l'objet une coloration brune caractéristique des statues en bronze [39].

La formation d'oxydes de plomb lors de la préparation des échantillons en bronze quaternaire et entraînant un phénomène de protection cathodique du métal a également été observée par Chiavari & al. en 2010. Dans cette étude il a été noté que les couches de corrosion d'échantillons en bronze formées dans des conditions atmosphériques simulées avaient une structure en deux couches : une fine couche interne riche en composés d'étain insolubles et difficilement identifiables en raison de leur faible cristallinité, et une couche externe formée de composés de cuivre (oxydes et chlorures) et de plomb (oxyde, sulfates et carbonates). Par ailleurs il a été démontré que si des composés de zinc étaient formés, ils étaient rapidement dissous et éliminés par les eaux de pluie [40].

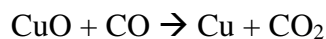
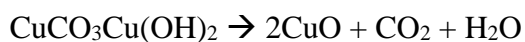
Chiavari & al. ont également étudié la composition des couches de produits de corrosion formées naturellement lors de l'exposition en extérieur de statues en bronze quaternaire. Ces travaux ont eux aussi montré une structure en deux couches des patines : une couche interne fine et compacte avec une composition hétérogène contenant une très faible quantité de composés atmosphériques, et une couche externe plus épaisse et poreuse, avec une composition relativement homogène intégrant des composés atmosphériques. L'analyse des eaux de lessivage a également révélé la dissolution préférentielle des phases cuivrées et des composés à base de zinc [41]. De la même façon Robbiola & al. ont analysé la couche externe bleu-vert de la patine de la statue équestre en bronze de Louis XIV au château de Versailles. Cette couche s'est révélée elle aussi relativement homogène en composition et riche en éléments provenant de l'atmosphère. La présence en plus grande proportion d'éléments à base d'étain met en avant la dissolution par les eaux de pluies des composés de cuivre, de zinc et de plomb [42].

2.3. Influence de la présence d'inclusions dans le métal

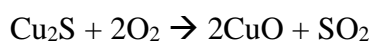
Outre les différences liées à la nature alliée ou non du métal, la microstructure du cuivre lui-même peut avoir une influence sur les faciès d'altération. La dissolution du métal se faisant préférentiellement aux joints de grains la taille et l'orientation de ses derniers influe sur le processus de corrosion [43,44]. Cela peut donc notamment expliquer les hétérogénéités de forme et d'épaisseur des couches internes d'oxyde de cuivre très souvent observées.

La présence d'inclusions et leur nature chimique peuvent également influencer sur le processus de corrosion du métal, ces inclusions étant directement issues de l'étape de réduction des minerais de cuivre. Au cours de l'histoire différents procédés d'extraction du cuivre ont été utilisés [1]. Dans un premier temps les minerais d'oxydes de cuivre étaient essentiellement utilisés : minerais de malachite

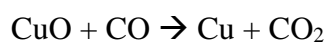
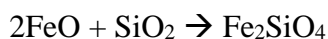
$\text{Cu}_2\text{CO}_3(\text{OH})_2$, de cuprite Cu_2O et d'azurite $\text{Cu}_3(\text{CO}_3)_2(\text{OH})_2$. La réduction des minerais oxydés se fait à l'aide du CO provenant du charbon :



Les minerais de sulfures de cuivre sont également utilisés pour l'extraction du cuivre. Ce sont le plus souvent des minerais de chalcopirite CuFeS_2 , de chalcosine Cu_2S , de covelline CuS , de bornite Cu_5FeS_4 et d'énargite Cu_3As . Le procédé de réduction des minerais sulfurés est néanmoins plus difficile car nécessitant une étape de séparation du cuivre des autres métaux contenus dans le minerai par oxydation sélective [45] :



Le fer est ensuite intégré dans la scorie et le cuivre réduit par le CO du charbon :



Ces procédés d'extraction du cuivre sont à l'origine de la présence d'inclusions d'oxydes métalliques dans les cuivres anciens, comme le plomb, l'arsenic, l'antimoine ou encore, dans des proportions, l'étain ou le fer.

Chang & al. ont étudié récemment les inclusions présentes dans des échantillons de cuivre historique corrodé naturellement et provenant de différents sites en Europe. Trois types d'inclusions métalliques ont été identifiés dans ces échantillons, à la fois dans la matrice métallique et dans les couches de produits de corrosion : des inclusions riches en plomb, antimoine et oxygène de type rosiaite PbSb_2O_6 , des inclusions riches en cuivre, étain, nickel et oxygène, et des inclusions de cuprite. Cette étude a mis en avant l'effet micro-galvanique créée par ces inclusions entraînant des hétérogénéités dans la croissance des couches de produits de corrosion et une formation préférentielle de phases de cuivre (II) que montre la Figure 12 [46].

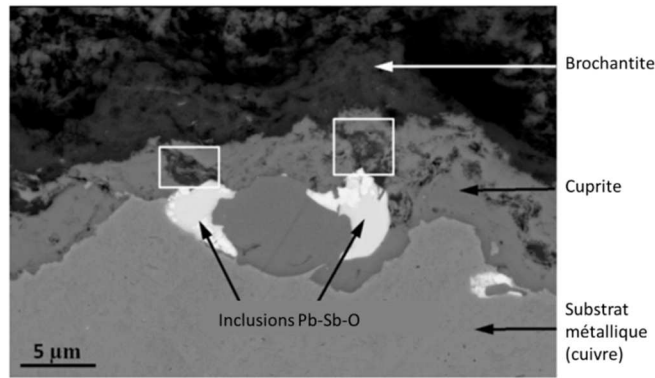
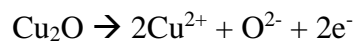


Figure 12 : Micrographie MEB d'un échantillon de cuivre naturellement corrodé de la toiture du Palais royal d'été de Prague, coupe transverse. Zones blanches : inclusions de type rosiaite, zones gris clair : couche de cuprite, zones gris foncé et noir : couche de brochantite. Carrés blancs : zones où la brochantite s'est formé préférentiellement à la cuprite [46]

Cet effet micro-galvanique s'explique par la présence d'inclusions électrochimiquement plus nobles que le substrat métallique. En effet au cours du processus de corrosion du cuivre la couche de cuprite va progresser vers le métal et à partir d'une certaine durée d'exposition des inclusions vont se retrouver dans une matrice de cuprite. Le matériau dont le potentiel électrochimique est le plus faible, ici la cuprite, sera dissous par réaction anodique tandis que le matériau au plus fort potentiel électrochimique, l'inclusion, recevra les électrons par réaction cathodique [47] :



Une fois la cuprite dissoute les ions Cu^{2+} formés vont migrer par diffusion jusqu'à l'interface avec l'électrolyte et former des phases de cuivre(II) comme la brochantite (Figure 13).

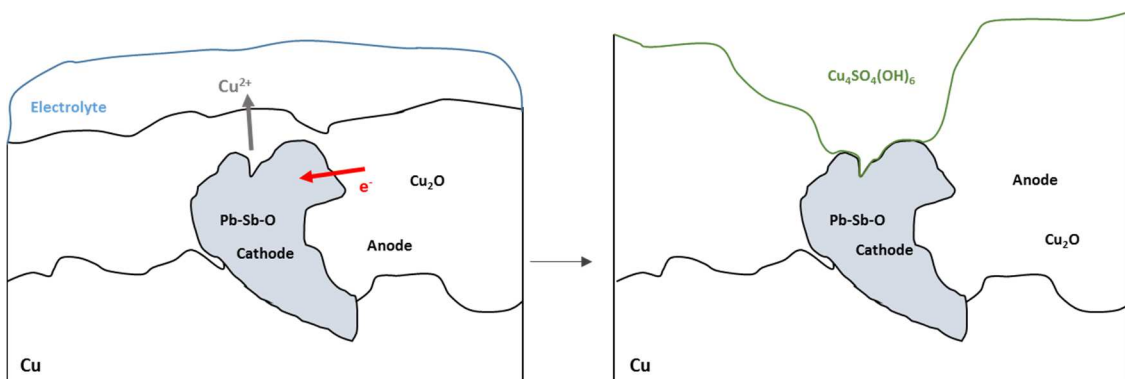


Figure 13 : Schéma du mécanisme de corrosion micro-galvanique aux interfaces entre la cuprite et les inclusions de rosiaite

La présence de ces inclusions dans le substrat métallique peut donc influencer ponctuellement sur l'épaisseur de la couche interne de cuprite et donc créer des zones plus ou moins bien protégées par cette couche.

3. Paramètres environnementaux

3.1. *Humidité absolue / Humidité relative*

Deux types d'humidité sont à distinguer : l'humidité absolue et l'humidité relative. L'humidité absolue HA est exprimée en g.m^{-3} et représente la masse d'eau contenue dans un mètre cube de gaz :

$$HA = \frac{M_{\text{eau}}}{M_{\text{air}}} \times \frac{P_{\text{vap}}}{P_{\text{atm}} - P_{\text{vap}}}$$

avec M_{eau} et M_{air} les masses molaires respectivement de l'eau et de l'air.

L'humidité relative HR est exprimée en pourcentage et correspond au rapport entre la pression partielle de vapeur d'eau contenue dans l'air et la pression de vapeur saturante à une température donnée :

$$HR = \frac{P_{\text{vap}}}{P_{\text{sat}}(T)} \times 100$$

Cette valeur représente donc un rapport entre la quantité de vapeur d'eau dans l'air et la quantité maximum qui pourrait être contenue dans un même volume d'air. L'humidité relative HR dépend d'une part de l'humidité absolue mais également de la température, et peut être estimée à l'aide de diagrammes psychrométriques (Figure 14). L'humidité relative de l'air va conditionner le processus de corrosion du métal car elle est à l'origine du phénomène de condensation permettant la formation d'un électrolyte à la surface du substrat métallique.

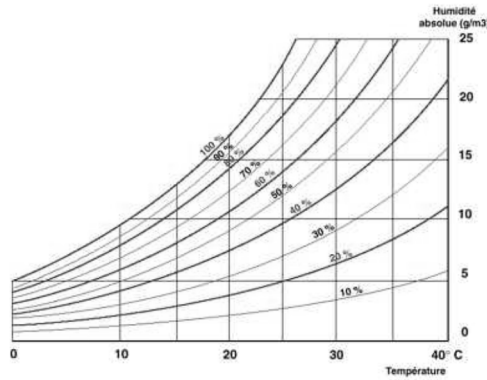


Figure 14 : Diagramme psychrométrique de Carrier représentant l'évolution de l'humidité relative en fonction de la température et de l'humidité absolue de l'air [48]

Lorsque l'humidité absolue de l'atmosphère reste constante les variations de température vont directement influencer sur le processus de corrosion du métal :

- Si la température augmente, l'humidité relative de l'air diminue ce qui entraîne l'évaporation du film aqueux (électrolyte) à la surface du métal.
- Si la température diminue, l'humidité relative de l'air augmente et favorise donc la croissance du film aqueux.

Lorsque la température de l'air est constante c'est cette fois l'humidité absolue de l'atmosphère directement liée à la pluie et à la rosée, qui va jouer sur le processus de corrosion du métal :

- Si l'humidité absolue augmente, l'humidité relative va également augmenter entraînant un phénomène de condensation à la surface du métal à l'origine de la croissance du film aqueux.
- Si l'humidité absolue diminue l'humidité relative diminue également et le film aqueux à la surface du métal va s'évaporer.

Ce phénomène cyclique de croissance et évaporation du film aqueux à la surface du métal, appelé « cycle humidification/séchage » piloté par les variations climatiques est directement lié aux variations de vitesse de corrosion du métal. En phase « sèche », c'est-à-dire en présence de soleil, le film d'électrolyte va s'évaporer et la vitesse de corrosion va donc diminuer. A l'inverse en phase dite « humide » (pluie, rosée) le film d'électrolyte va croître et la vitesse de corrosion augmenter.

L'une des conséquences directes des précipitations est l'apport d'eau permettant la croissance du film d'électrolyte à la surface du métal. Les précipitations vont également influencer sur l'humidité absolue, et donc l'humidité relative, de l'atmosphère. Cependant Tomashov a montré en 1964 que la vitesse de corrosion ne va pas être proportionnelle à l'épaisseur de l'électrolyte à la surface du métal comme le montre la Figure 15. A partir d'une certaine épaisseur, aux alentours de 1 micron, la vitesse

de corrosion va diminuer puis se stabiliser en raison d'une diminution de la vitesse de diffusion de l'oxygène à travers le film aqueux [49].

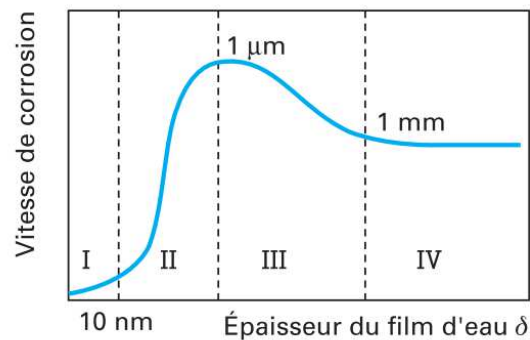


Figure 15 : Variation de la vitesse de corrosion d'un métal en fonction de l'épaisseur de l'électrolyte à la surface [50]

L'action mécanique de la lixiviation joue également un rôle dans la cinétique de corrosion en évacuant des zones exposées certains produits de corrosion, ralentissant ainsi la croissance de couches passivantes dans le cas de certains métaux comme le cuivre.

Fitzgerald & al. ont évoqué en 2006 l'effet de l'eau sur la propriété protectrice de la couche de cuprite. En effet les interactions entre le film d'eau et la surface de la couche interne de cuprite accélèrent le transport des ions à travers la couche par un mécanisme de champs électrique [17].

3.2. Pollution atmosphérique

La présence de polluants dans l'atmosphère peut également influencer sur les cinétiques de corrosion des métaux en apportant des espèces plus ou moins corrosives provenant des gaz atmosphériques, des gaz polluants et des particules présentes dans l'air [1]. Il a été montré que des objets soumis à un environnement industriel se corrodent beaucoup plus rapidement que des objets exposés en milieu urbain ou en milieu rural (Figure 16a). Ces variations de vitesse de corrosion sont imputables aux différents polluants présents dans l'atmosphère (Figure 16b). Cependant ces polluants ne vont pas avoir le même effet sur les vitesses de corrosion de tous les métaux (Tableau 1).

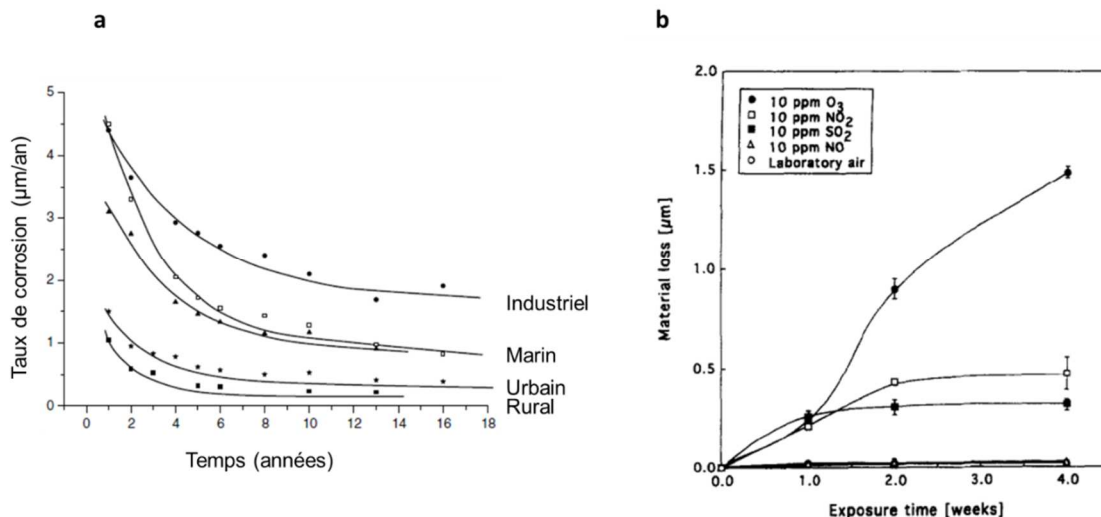


Figure 16 : Variation de la vitesse de corrosion dans différents atmosphères (a) [30] et en fonction de la présence dans l'atmosphère de polluants tels que O_3 , NO_2 , SO_2 (b) [31]

Tableau 1 : Sensibilités des métaux aux principales espèces corrosives présentes dans l'atmosphère (- pas de sensibilité ; + légèrement sensible ; ++ moyennement sensible ; +++ très sensible) [51]

Espèces corrosives	Ag	Al	Cu	Fe	Ni	Pb	Sn	Zn
$\text{NO}_2/\text{NO}_3^-$	-	+	++	++	++	++	+	++
H_2S	+++	+	+++	+	+	+	+	+
$\text{SO}_2/\text{SO}_4^{2-}$	+	++	+++	+++	+++	++	+	+++
O_3	++	-	++	++	++	++	+	++

3.2.1. Effets des sulfates sur la corrosion atmosphérique du cuivre

La présence de soufre dans les couches de produits de corrosion des métaux comme le cuivre peut avoir plusieurs origines [22] :

- Dans les eaux de pluie dont la concentration en sulfates peut varier de 0,1 à 15 ppm
- Par adsorption et oxydation de SO_2 dans la couche d'électrolyte
- Des particules de sulfates comme les aérosols

Le dioxyde de soufre et son effet corrosif sur les métaux en milieu extérieur a été étudié dès les années 1920 par Vernon. L'augmentation de la corrosion avec le développement de l'utilisation, notamment pour le chauffage domestique, de combustibles fossiles avec des teneurs en soufre élevées est caractéristique de nombreuses villes en Europe. Cependant depuis les années 80 des mesures ont été prises afin de diminuer les émissions de SO_2 dans l'atmosphère (Figure 17). Cette diminution s'est accompagnée d'une baisse de la corrosion atmosphérique des métaux exposés en extérieur [52].

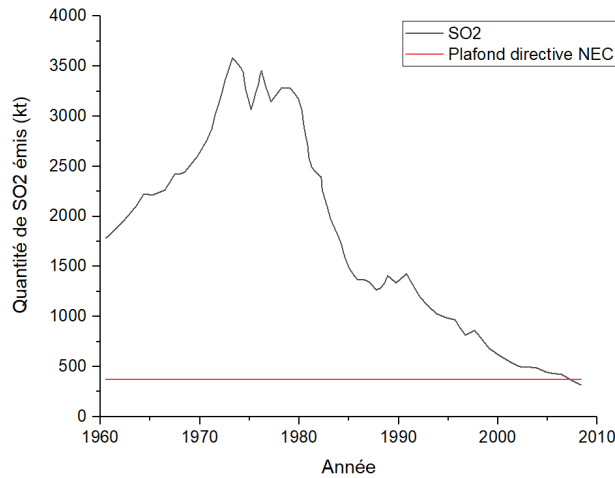


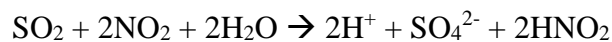
Figure 17 : Evolution de la quantité de SO₂ émis dans l'atmosphère depuis 1960 en France [53]

Les travaux de Graedel en 1987 mettent en évidence l'influence de la pollution d'origine anthropique dans la vitesse de formation de la couche externe des couches de produits de corrosion du cuivre [24].

3.2.2. Effets des autres polluants atmosphériques (NO_x, O₃)

D'autres composés exogènes peuvent être à l'origine, dans une moindre mesure, de variations dans les cinétiques de corrosion des métaux.

Des études ont en effet révélé un phénomène de synergie lorsque le dioxyde de soufre était en présence de dioxyde d'azote [54,55] :



La réaction entre ces deux gaz va produire de l'acide sulfurique et de l'acide nitrique dans l'électrolyte, augmentant ainsi la vitesse de corrosion.

Plusieurs travaux mettent également en avant le rôle de l'ozone O₃ dans l'accélération du processus de corrosion du cuivre [31,34].

Cette première partie de notre étude bibliographique met en avant l'impact de l'environnement sur la corrosion d'objet en cuivre et en alliage cuivreux². En plus d'apporter des espèces oxydantes entraînant la croissance de la couche de corrosion, l'exposition en extérieur entraîne des modifications esthétiques de cette couche de corrosion. Afin de limiter les interactions entre l'environnement et ces couches de corrosion un traitement de protection doit donc être appliqué sur ces dernières.

III. La protection du patrimoine métallique

Dans le domaine de la restauration et de la conservation des objets du patrimoine les traitements de protection utilisés doivent répondre à plusieurs impératifs fixés par la Charte de Venise en 1965 [56]. Les traitements appliqués par les restaurateurs doivent respecter l'esthétique d'origine de l'objet et faciliter les interventions futures. L'utilisation de produits transparents et solubles dans divers solvants, permettant un ralentissement du processus de dégradations des œuvres métalliques, est donc privilégiée. Différents types de traitements respectant ces conditions sont utilisés par les restaurateurs mais la comparaison de leur efficacité est difficile puisque dépendante d'un grand nombre de paramètres (lixiviation, pluies acides, pollutions, UV) [57,58]. On peut cependant définir deux catégories de traitements de protection : les vernis et cires, et les inhibiteurs de corrosion.

1. Les vernis et cires

1.1. Les vernis

Les vernis sont des polymères appliqués à la surface du métal ou de la couche de produits de corrosion et qui agissent comme une barrière mécanique afin de limiter les interactions entre l'objet et son environnement. Les premiers vernis utilisés sur des objets en alliage cuivreux étaient des composés de nitrate de cellulose, mais ces polymères se sont révélés peu efficaces en conditions d'exposition extérieure en raison de problèmes d'adhérence et de leur faible tenue face à l'humidité et aux UV [15,59]. La surface des vernis sous UV peut alors devenir discontinue et favoriser une éventuelle corrosion localisée.

² A noter que certains objets cuivreux exposés en extérieur comme les statues sont généralement corrodés de façon artificielle par application de solutions oxydantes. Ces couches de corrosion ont des compositions non « ordinaires » et dans le cadre de cette étude seules les couches de corrosion naturelles seront considérées.

Des polymères acryliques composés principalement de copolymères méthacrylate d'éthyle / acrylate de butyle ($\text{CH}_2=\text{C}(\text{CH}_3)\text{COOC}_2\text{H}_5 / \text{CH}_2=\text{CHCOO}(\text{CH}_2)_3\text{CH}_3$) (Paralloïd B72, Paralloïd B44) ont par la suite été très largement utilisés comme vernis seul ou en sous couche avant l'application d'une cire. Le vernis acrylique Incralac a été développé par l'INCRA (International Copper Research Association) en 1964 en ajoutant du benzotriazole ($\text{C}_6\text{H}_5\text{N}_3$) à la formulation du Paralloïd B44 [59]. Ce vernis est aujourd'hui encore très largement utilisé sur les statues en alliage cuivreux. Cependant des problèmes de biodétérioration ont été mis en avant, liés au développement de microorganismes à la surface du revêtement créant un biofilm et produisant des acides et des enzymes à l'origine d'une détérioration du substrat métallique et de la couche de produits de corrosion [60].

Certains polymères époxy utilisés dans le domaine de l'industrie ont également été testés pour la protection des objets du patrimoine métallique mais leur insolubilité dans la plupart des solvants organiques rend leur utilisation dans le domaine de la restauration et de la conservation inadaptée car irréversible [15].

1.2. Les cires

Dès le XIX^e siècle les restaurateurs ont utilisé des cires comme traitement de protection sur les métaux. Comme les vernis, elles constituent une barrière physique entre la surface de l'objet (métal ou couche de corrosion) et l'environnement. Les cires sont des esters d'acide gras d'origine végétale (cire de Carnauba) ou animale (cire d'abeille, encaustique) [61,62] qui ont l'avantage de respecter les exigences définies par la Charte de Venise (aspect transparent, réversibilité). Cependant ces cires d'origine naturelle produisent avec l'humidité de l'air des acides organiques qui accélèrent la corrosion du métal [59,63]. De plus ces cires naturelles ont tendance à être relativement cassantes en cas de contraintes entraînées par des variations de température [64].

Des cires synthétiques dotées d'une microstructure cristalline ont par la suite été développées. Ces cires microcristallines [62,65–71] composées d'hydrocarbures saturés à longues chaînes ont l'avantage de résister plus facilement aux contraintes de par leur forte plasticité. De plus leur microstructure leur permet d'être dotées d'une faible perméabilité. Elles sont principalement composées de longues chaînes saturées avec des masses moléculaires et des points de fusion élevés (80°C). Ces températures de fusion élevées rendent les cires microcristallines adaptées à une exposition en extérieur où, dans des conditions d'ensoleillement, la température à la surface du métal peut atteindre 70°C . Elles peuvent également être retirées assez facilement à l'aide de solvants.

Dans le cadre d'une utilisation sur des objets d'intérêt patrimonial l'aspect esthétique des cires microcristallines après application sur une surface est important. Des études ont donc été menées sur le sujet. Letardi & al. ont démontré que plusieurs cires microcristallines présentaient un meilleur aspect esthétique que d'autres types de revêtements organiques [66]. Des mesures par colorimétrie ont également été utilisées dans certains travaux afin d'étudier les effets optiques de l'application de cires microcristallines sur des surfaces métalliques. Franceschi & al. ont notamment observé les modifications de couleurs entraînées par l'application de deux cires microcristallines [72]. Des différences de couleurs acceptables des couches de produits de corrosions d'objets en bronze exposés en extérieur ont été notées, cependant aucune différence d'aspect de surface entre les deux revêtements n'a été observée. Luciano & al. ont observé des résultats similaires sur des couches de produits de corrosions de bronze protégées par trois cires microcristallines [73]. Des variations de couleur ont été notées entre les cires microcristallines et les autres types de revêtements organiques. En revanche aucune différence de couleur n'a été relevée entre les cires microcristallines testées. Joseph & al. ont en revanche révélé à plus long terme des changements de couleurs relativement visibles des couches de corrosion d'objets en bronze traitées avec des cires microcristallines. Un jaunissement de la couche était en effet observé après 8 mois d'exposition [65].

De nombreux travaux ont également été menés pour étudier l'efficacité des cires microcristallines et les différents paramètres pouvant influencer sur cette efficacité. La nature des couches de produits de corrosion entre le métal et le revêtement de protection joue un rôle dans l'efficacité du revêtement. L'application d'une cire microcristalline sur une surface naturellement corrodée semble apporter une meilleure efficacité que dans le cas d'une application sur une couche de corrosion artificielle. Ce constat a été fait notamment par Otieno-Alego & al en étudiant par Spectroscopie d'impédance électrochimique l'efficacité des cires microcristallines sur des surfaces en bronze nues et patinées après altération naturelle dans un environnement industriel et côtier [70,71].

Un deuxième paramètre pouvant influencer l'efficacité des cires microcristalline est leur mode d'application. Goidanich & al. ont étudié l'efficacité d'une cire microcristalline appliquée en une et deux couches. Après des observations au MEB qui ont montré des différences d'aspect et des analyses par FTIR qui ont révélé des intensités plus importantes dans le cas d'une application de la cire en deux couches liées à des épaisseurs de cire plus grandes [74].

Enfin les conditions d'exposition de l'objet traité sont également un paramètre pouvant avoir un rôle dans l'efficacité de la cire microcristalline utilisée. D'Ercoli & al. ont observé des différences d'efficacité selon les zones de l'objet en bronze : des zones abritées et non abritées de la pluie, des zones faisant face ou non à la mer, des zones en bas ou en haut de la statue [75]. Des cires appliquées

sur des zones exposées aux pluies se dégradent en effet plus rapidement que lorsqu'elles sont appliquées sur des zones abritées.

Bien que plusieurs paramètres puissent jouer un rôle dans l'efficacité des cires microcristallines ces revêtements de protection organiques semblent être bien adaptés à la protection d'objets métalliques exposés en extérieur et sont encore très largement utilisés. C'est le cas notamment de la cire Cosmolloid qui a été très utilisée pour la protection de statues en bronze [13,76] et dont une étude a démontré la meilleure efficacité par rapport à d'autres cires microcristallines dans le cadre de la protection d'objets en cuivre naturellement patinés [63]. Cependant il a été démontré que les cires étaient relativement sujettes à la pénétration d'électrolyte rendant leur efficacité temporaire [69,71,77]. Price a en effet étudié l'efficacité et la tenue de plusieurs cires microcristallines appliquées sur des échantillons en bronze par études d'impédance et a mis en avant une diminution relativement rapide (environ 360 heures) de l'efficacité des traitements au cours d'expériences de remise en corrosion (milieu NaCl 0.1M). Les auteurs expliquent cette dégradation des cires microcristallines par leur structure assimilable à un empilement de couches cristallines se séparant lorsque l'eau pénètre entre elles ce qui entraîne un gonflement général [69].

Les nombreuses études menées sur les cires microcristallines ont montré, malgré un aspect très satisfaisant et une bonne efficacité à court terme, des résultats sur le long terme relativement peu satisfaisants. De plus il est souvent observé un empoussièrément important des surfaces protégées par des cires microcristallines [58]. Les objets protégés à l'aide de cires microcristallines nécessitent donc un entretien régulier, à savoir une application de cire tous les ans ou tous les deux ans ce qui s'avère souvent difficile dans la pratique [78].

La tenue des cires microcristallines est en partie liée à sa pénétration dans les couches de corrosion. Or très peu d'études ont été menées sur ce sujet. Une étude a cependant été menée au LRMH sur la pénétration de cires microcristallines dans les couches de corrosion formées naturellement sur du cuivre de toiture [63,79]. Après application de différentes cires microcristallines en une passe à chaud (en chauffant le substrat métallique) ou en deux passes à froid, la spectroscopie Raman a été utilisée pour évaluer la présence de cire à l'intérieur des couches de corrosion. Pour cela les pics entre 2847 et 2882 cm^{-1} attribués aux liaisons C-H ont été utilisés comme marqueurs de la présence de cire. Ces analyses révèlent la présence de cire non seulement à la surface des échantillons mais également à l'intérieur des couches de corrosion pour les deux modes d'application (Figure 18). Cependant il paraît difficile d'utiliser seulement le suivi des pics des liaisons C-H, ceux-ci étant présents dans toute matière organique comme la cire mais également dans d'éventuelles pollutions extérieures intégrées dans les

couches de corrosion lors de l'exposition en extérieur. Il serait donc intéressant d'envisager l'étude d'autres pics caractéristiques des cires microcristallines pour confirmer ces résultats.

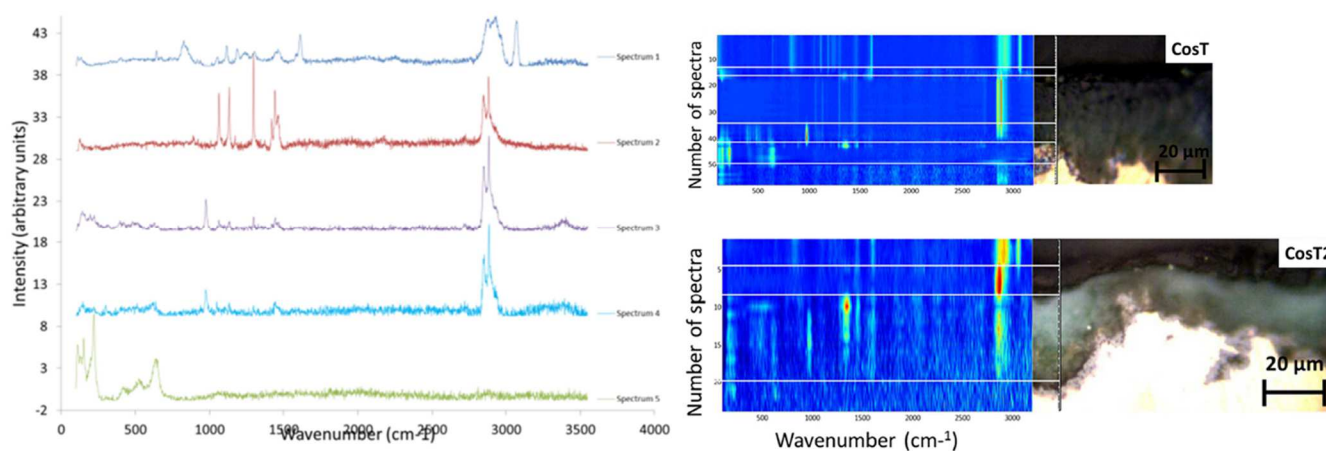


Figure 18 : Spectres Raman des cinq couches du profil sur coupe transverse d'un échantillon ciré en une passe (cire Renaissance) ; Représentations en 3D couleur à partir des spectres Raman dans les couches de corrosion des échantillons cirés en une passe et deux passes [79]

2. Les inhibiteurs de corrosion

En 1965 la NACE (National Association of Corrosion Engineers) définit le terme d'inhibiteur de corrosion comme : « une substance chimique ou un mélange de substances qui, ajouté à un environnement, prévient ou réduit la corrosion » [78]. Leur rôle est de ralentir le processus de corrosion du métal sans modifier les caractéristiques physico-chimique de celui-ci tout en demeurant stables dans l'environnement dans lequel ils sont ajoutés [80]. Les inhibiteurs peuvent être appliqués indirectement en étant ajoutés en faible concentration dans le milieu corrosif, ou directement sur le substrat métallique ou la couche d'oxyde à protéger.

Développés depuis les années 40 [81] les inhibiteurs de corrosion sont aujourd'hui très largement utilisés dans le secteur de l'industrie dans différents domaines comme le traitement des eaux ou l'industrie pétrolière (Figure 19). A partir des années 40 et jusque dans les années 70 les techniques de protection par inhibiteurs de corrosion vont être largement développées dans le domaine de l'industrie [82]. En 1960 est créée la première conférence sur les inhibiteurs de corrosion en Italie. Cette conférence se déroule encore aujourd'hui tous les 5 ans. A partir des années 90 plusieurs études sont menées sur l'utilisation de composés moins toxiques. Des inhibiteurs de corrosion organiques vont progressivement remplacer les inhibiteurs inorganiques [80,83,84]. Ces composés sont des azoles

(benzotriazole et dérivés), des amines, des acides aminés, des dérivés du triphénylméthane et des carboxylates de sodium.

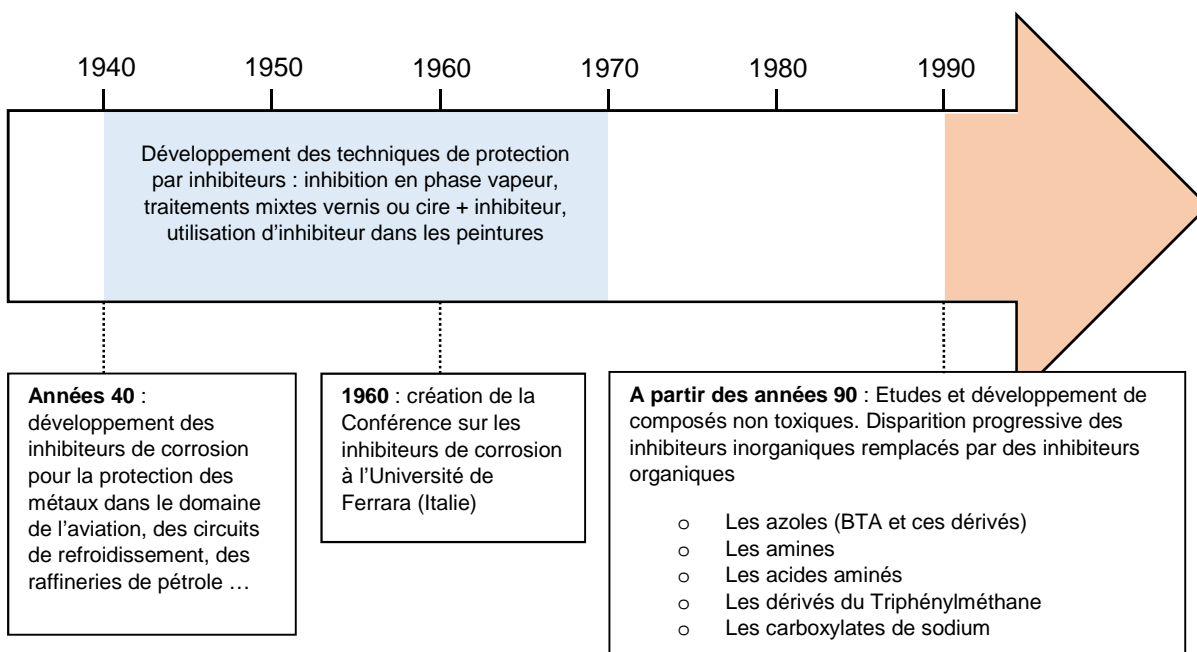


Figure 19 : Chronologie de l'utilisation des inhibiteurs de corrosion dans le domaine de l'industrie

Dans le domaine du patrimoine les inhibiteurs de corrosion sont utilisés dès les années 20 (Figure 20). En effet les tanins ont été utilisés pour inhiber la corrosion des objets archéologiques en fer. Le benzotriazole et ses dérivés ont commencés à être utilisés comme inhibiteurs sur les objets en fer dès les années 60 [85]. Au cours des années 70 différents mélanges d'inhibiteurs et de revêtements ont été développés pour la protection des métaux [86,87]. Des inhibiteurs à base de chromates, de phosphates, d'hydroxydes, de nitriles et de carbonates ont également été élaborés. A partir des années 90 diverses études sur l'utilisation de composés soufrés et azotés pour la protection d'objets en alliage cuivreux ont été menées [88]. C'est le cas par exemple du 2-amino-5-mercapto-1,2,3,4-thiadiazole (AMT) qui est parfois utilisé dans le domaine de la restauration.

En France, de nos jours, les inhibiteurs de corrosion sont généralement appliqués sur des œuvres métalliques de petites tailles exposées dans un environnement intérieur comme un musée (Projet Promet, 2006 [82]). En revanche dans d'autres pays comme l'Italie, des systèmes mixtes Incralac et cire microcristalline sont régulièrement utilisés pour la protection d'objets exposés en extérieur. Contrairement aux inhibiteurs utilisés dans le domaine industriel, pour les objets du patrimoine, ils sont appliqués directement sur le métal ou la couche de produits de corrosion. Cependant la question de la toxicité éventuelle de ce type d'inhibiteurs est régulièrement posée.

Depuis les années 2000 la nécessité de privilégier des traitements dits « verts », non nocifs pour l'environnement et non cancérigènes pour l'utilisateur, incite au développement de traitements à base de carboxylates [15,89–91].

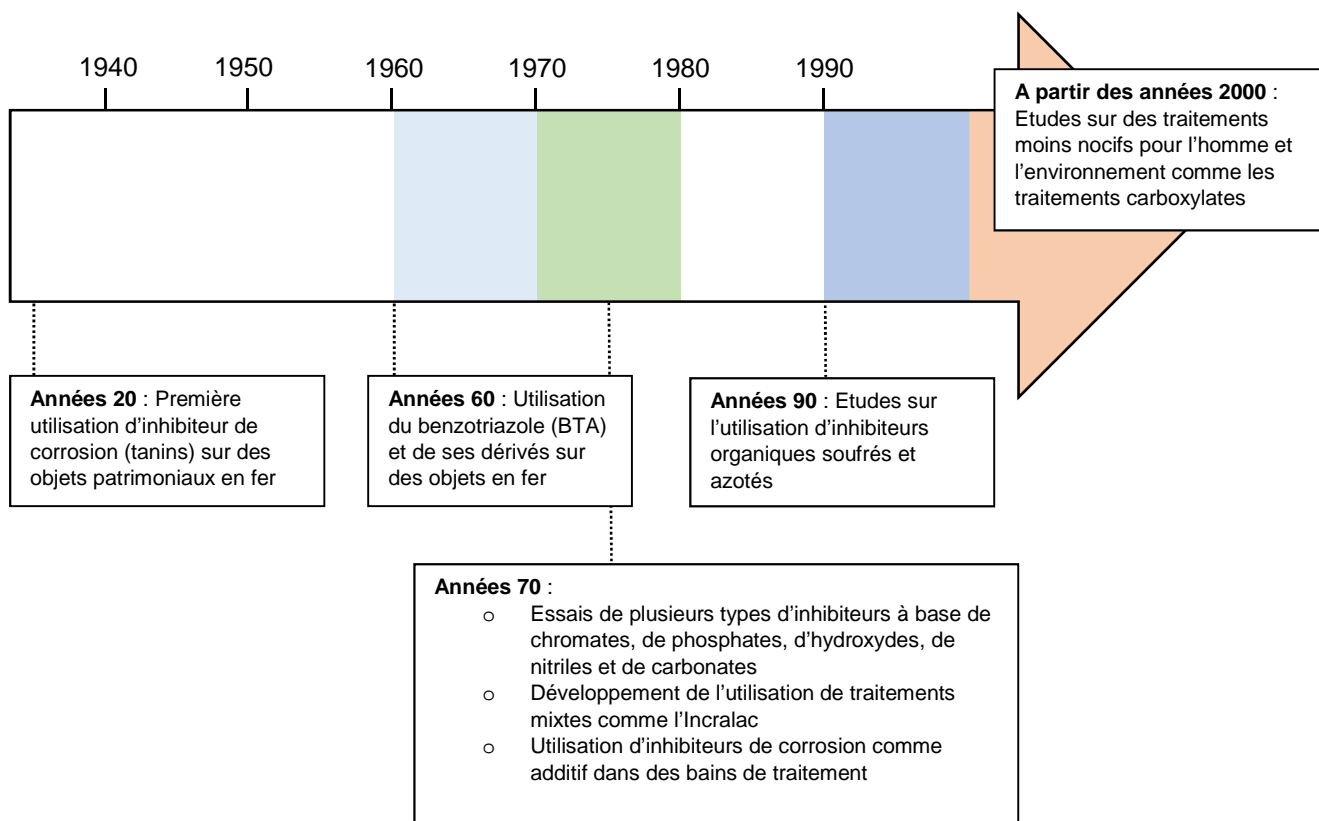


Figure 20 : Chronologie de l'utilisation des inhibiteurs de corrosion dans le domaine du patrimoine

2.1. Classifications des inhibiteurs de corrosion

Le mécanisme d'action d'un inhibiteur de corrosion va dépendre du métal à protéger mais également du milieu corrosif [92]. La classification des inhibiteurs de corrosion peut être faite de différentes manières selon la nature du composé ou ses modes d'action. La Figure 21 résume ces différentes classifications possibles [80].

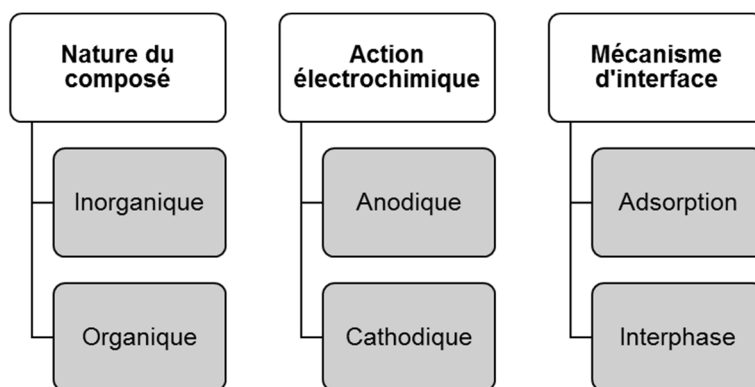


Figure 21 : Schéma de la classification des inhibiteurs de corrosion

2.1.1. Classification selon la nature du composé

Les inhibiteurs de corrosion peuvent être distingués dans un premier temps par formulation chimique, minérale ou organique.

Les inhibiteurs inorganiques sont dans la majorité des cas utilisés dans des environnements alcalins ou neutres. Ils agissent soit en formant un précipité à la surface du métal (inhibiteurs non passivant) soit en formant une couche d'oxyde passivante (inhibiteurs passivant). Parmi les inhibiteurs passivant, on trouve les anions chromates, molybdates, tungstates, silicates, tandis que les inhibiteurs non passivants sont globalement composés de phosphates et de phosphonates [92]. L'utilisation des inhibiteurs inorganiques tend cependant à se restreindre en raison de leur toxicité pour l'environnement [80]. Ce type d'inhibiteur n'est donc pas utilisé pour la protection d'objets dans un contexte patrimonial.

Les composés organiques sont généralement privilégiés pour l'inhibition de la corrosion métallique car plus respectueux de l'environnement. Ce sont souvent des sous-produits de l'industrie pétrolière [92]. Leur fonctionnement repose sur l'échange d'électrons entre un centre actif et le métal permettant la fixation du composé inhibiteur sur le substrat métallique. Ces inhibiteurs organiques peuvent être formés de radicaux azotés, soufrés, phosphatés ou d'oxydes, et s'adsorbent à la surface du métal pour créer une barrière hydrophobe (Figure 22).

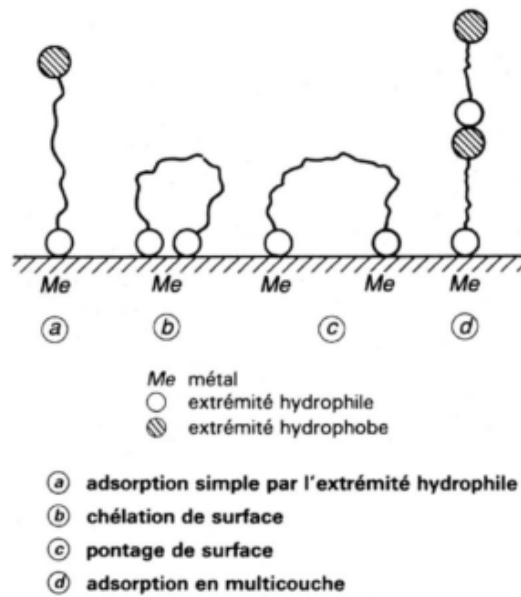


Figure 22 : Schéma des différents mécanismes d'adsorption des inhibiteurs organiques à la surface d'un substrat métallique [92]

2.1.2. Classification selon l'action électrochimique

Les inhibiteurs fonctionnent comme une barrière à la surface du métal en modifiant les cinétiques des réactions électrochimiques impliquées dans le processus de corrosion. On peut donc distinguer les inhibiteurs anodiques et les inhibiteurs cathodiques [93]. Les inhibiteurs anodiques vont agir sur les sites anodiques en bloquant l'oxydation du métal (Figure 23a) tandis que les inhibiteurs cathodiques vont bloquer les sites de réduction de l'oxygène ou des protons (Figure 23b).

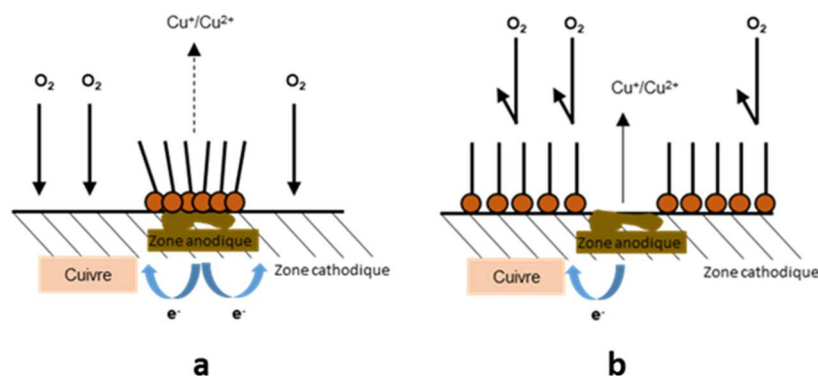


Figure 23 : Schéma de la formation d'une barrière anodique (a) et cathodique (b) à la surface d'un substrat en cuivre en milieu neutre

2.1.3. Classification selon le mode de fixation en surface

Les composés inhibiteurs peuvent agir comme barrière entre le métal et son environnement en s'adsorbant à sa surface. Le mécanisme d'adsorption peut être de nature chimique (chimisorption) ou physique (physisorption) selon qu'il implique ou non une mise en commun d'électrons.

Les inhibiteurs peuvent également agir en intégrant la couche d'oxydes formée sur le métal. Cette inhibition dite d'interphase entraîne la formation d'un film tridimensionnel entre la couche de produits de corrosion et les molécules du composé [94,95]. L'avantage de ce type d'inhibition est que l'incorporation des couches d'oxydes dans le film inhibiteur engendre la formation de réseaux denses et peu poreux [80].

2.2. Le benzotriazole et ses dérivés

Dans le domaine de la protection des métaux du patrimoine, le benzotriazole et ses dérivés sont très largement utilisés comme inhibiteurs de corrosion depuis plus de 50 ans [96]. Il s'agit de composés organiques qui, en s'adsorbant à la surface du métal ou de la couche de produits de corrosion, diminuent les cinétiques de réactions anodiques. Les liaisons chimiques se font par la mise en commun d'électrons entre le cuivre et les molécules d'azote (Figure 24) par des recouvrements orbitaux π .

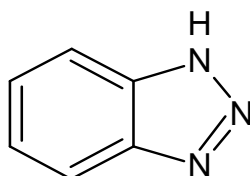
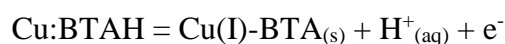


Figure 24 : Molécule de benzotriazole (BTAH)

Le mécanisme d'action du benzotriazole sur le cuivre est proposé par Antonijevic & al. [84] :



Le benzotriazole est adsorbé à la surface du substrat métallique et, en présence d'un agent oxydant dans le milieu corrosif, un complexe cuivreux se forme :



Dans le cas d'une surface déjà corrodée le complexe cuivreux se forme sans nécessiter d'étape d'oxydation.

La structure du polymère linéaire formé est proposée par Cotton en 1963 et représentée sur la Figure 25.

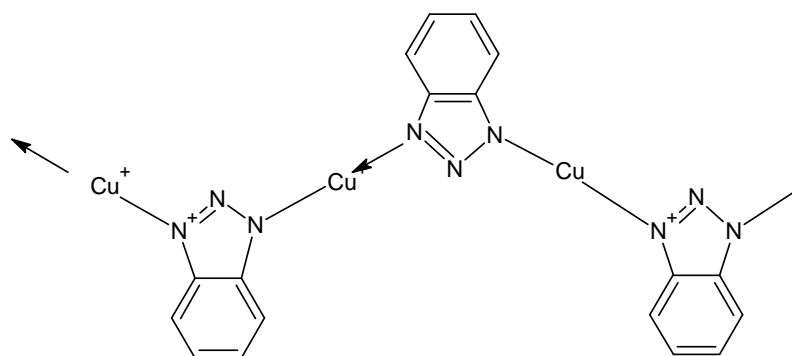


Figure 25 : Complexe cuivreux Cu(I)-BTA [97]

Ces complexes cuivreux peuvent également s'oxyder pour former des complexes cuivriques dont la structure a également été proposée par Cotton en 1963 (Figure 26).

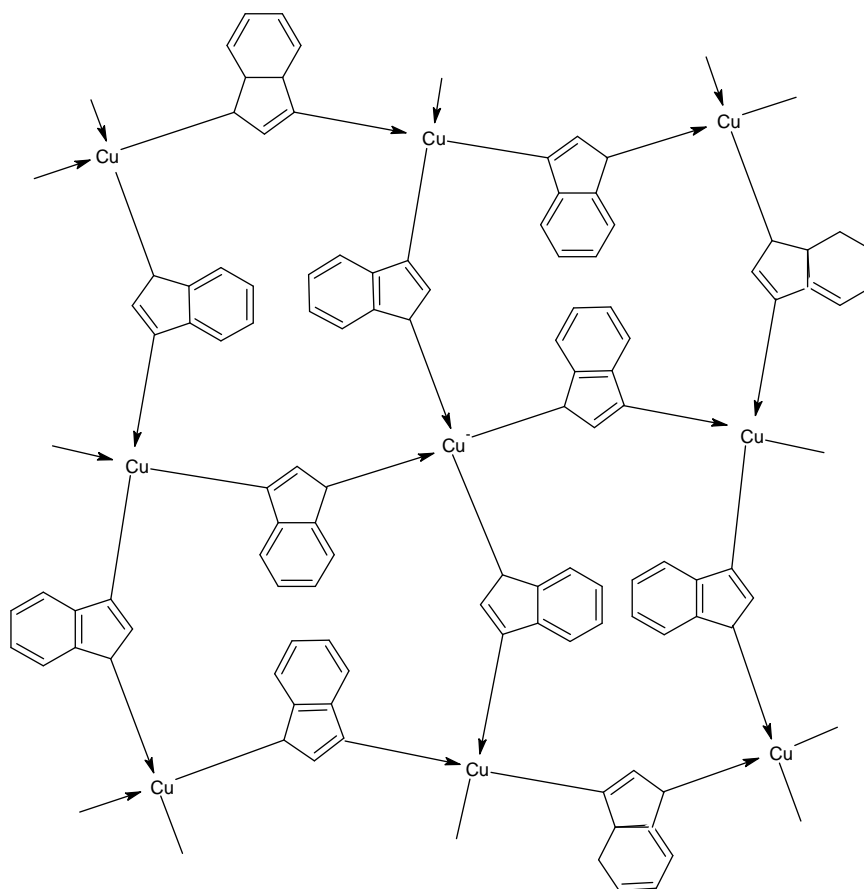


Figure 26 : Structure du réseau de complexes cuivriques Cu(II)-(BTA)₂ [97]

Souvent associé à une cire microcristalline, ces inhibiteurs apportent une très bonne protection contre la corrosion notamment sur le cuivre et ses alliages [98–100].

Il a été montré cependant que l'efficacité du benzotriazole et de ses dérivés était fortement diminuée lorsqu'il était utilisé sur des alliages cuivreux par rapport à une utilisation sur du cuivre pur. La décomposition irréversible des dérivés azolés au-dessus de 60°C rend son utilisation inadaptée pour le traitement d'objets exposés en extérieur soumis à des hausses de températures liées au soleil, inadaptée [98,101].

Peu d'études ont porté sur l'action du benzotriazole sur des surfaces corrodées. En 1997 Brostoff a cependant travaillé sur les effets de l'immersion de produits de corrosion dans le benzotriazole et a mis en avant la formation de complexes Cu-BTA. Les caractéristiques du film qui se forme à la surface des couches de corrosion (composition chimique, épaisseur) semblent dépendre des conditions de traitement comme le pH de la solution et le solvant utilisé [102].

Plusieurs études mettent en avant les effets toxiques du benzotriazole pour l'environnement ainsi que son effet cancérigène sur les utilisateurs [103–105]. La toxicité du benzotriazole est résumée par les différentes phrases de risque dans le Tableau 2.

Tableau 2 : Toxicité du benzotriazole

Phrases de risque	R20	Nocif par inhalation
	R21	Nocif par contact avec la peau
	R22	Nocif en cas d'ingestion
	R36	Irritant pour les yeux
	R37	Irritant pour les voies respiratoires
	R38	Irritant pour la peau
	R40	Effet cancérigène suspecté : preuves insuffisantes
	R52	Nocif pour les organismes aquatiques

IV. Les carboxylates comme traitement de protection

Les dérivés d'acides carboxyliques linéaires saturés sont des inhibiteurs organiques anodiques non oxydants et qui agissent par précipitation d'un film tridimensionnel à la surface du métal. Dérivés d'acides gras extraits d'huiles végétales (ricin, colza, palme, lin ou tournesol) ils ont l'avantage d'être non toxiques et non cancérigènes [15,89]. La formule chimique des acides carboxyliques est CH₃-

$(\text{CH}_2)_{n-2}\text{-COOH}$, généralement notée HC_n , avec n le nombre d'atomes de carbone composant la chaîne aliphatique.

Ces composés sont utilisés comme traitement de protection en raison de leurs propriétés tensioactives. Ils sont composés d'une partie polaire hydrophile, la fonction acide carboxylique, et d'une partie lipophile, la chaîne aliphatique. Les ions carboxylates étant assimilés à des tensioactifs leur Concentration Micellaire Critique définit la concentration à partir de laquelle les molécules vont s'organiser en micelles [106].

1. L'utilisation des carboxylates comme traitement de protection des objets métalliques

Dès 1980 Mercer présente les carboxylates comme des inhibiteurs de corrosion du fer et d'autres métaux en milieux aqueux neutres. Ces inhibiteurs sont tout d'abord utilisés dans l'industrie pour protéger temporairement des pièces métalliques durant le transport ou le stockage, et dans les circuits de refroidissement [107]. L'utilisation des sels d'acides carboxyliques se répand dans les années 90 et les études se multiplient [83,108–111]. A partir des années 2000, les premières études sur l'utilisation des traitements à base de carboxylates pour la protection des métaux dans le domaine du patrimoine apparaissent [90,91,106,112–118].

La nature non toxique et non cancérigène des dérivés de carboxylates rend leur utilisation adaptée à la protection d'objets du patrimoine métallique.

Quelques études ont été menées sur la protection d'alliages de magnésium par des solutions à base de carboxylates. Daloz & al. en 1998 ont montré l'effet protecteur de l'undécanoate de sodium à 0,05M et pH8 sur un alliage de magnésium avec 15% m d'aluminium et 3% m de zinc [109].

De la même façon Hefter & al. en 1997 mettent en avant l'effet protecteur des carboxylates de sodium à une concentration de 0,005 M sur l'aluminium en milieu aéré [110].

Rapin & al ont étudié en 1998 la protection du zinc contre la corrosion aqueuse aérée à l'aide de plusieurs solutions de carboxylate de sodium et ont mis en avant l'efficacité de ces composés ayant une longueur de chaîne entre 7 et 11 carbones en solution à partir de 0,05M [119]. Suite à ces premiers travaux, plusieurs autres auteurs ont étudié l'utilisation d'acides carboxyliques pour protéger de la corrosion du zinc galvanisé. Jacques s'est intéressé en 2005 à l'inhibition du zinc par ajout de l'acide décanoïque mélangé à de l'eau oxygéné [106].

Une étude menée en 2001 par Rocca & al. sur l'utilisation du décanoate et l'undécanoate de sodium pour la protection du plomb a révélé de bons résultats pour ces deux solutions contre la corrosion

[112]. Des essais de traitement par une solution de décanoate de sodium ont par la suite été effectués dans le cadre de la protection d'objets du patrimoine en plomb [91,120].

Concernant la protection du fer contre la corrosion dès 1991 Kuznetsov & al a étudié l'effet des anions de carboxylates pour remplacer d'autres inhibiteurs comme les nitrites ou les chromates [111]. Par la suite d'autres travaux ont porté sur l'efficacité des carboxylates de sodium pour l'inhibition de la corrosion du fer [15,110,119,121]. Ces études mettent en avant un maximum d'efficacité pour des composés contenant entre 7 et 11 carbones dans leurs chaînes aliphatiques. En revanche lorsque ces chaînes dépassent 11 carbones la formation en micelles de ces molécules due à leur faible solubilité dans l'eau les rend plus difficiles à appliquer [15].

Dans le cadre de sa thèse, Stéphanie Hollner a étudié les effets inhibiteurs de corrosion de plusieurs solutions de carboxylates sur du fer sain et du fer corrodé (projet Promet). Des analyses électrochimiques ont mis en avant l'effet inhibiteur de corrosion du NaC₁₀, de l'HC₁₀ et de l'HC₁₄, à la fois sur le fer sain et corrodé. Il est cependant apparu que le NaC₁₀ offrait une protection moins efficace par rapport aux solutions en milieu acide. L'étude des films de carboxylates de fer formés en surface a permis de mettre en relation ces différences d'efficacité avec l'épaisseur du film. En effet, en milieu de traitement basique, le film de carboxylates formé ne dépasse pas un micron d'épaisseur tandis que le traitement par des solutions de carboxylates acides permet la croissance de couches passivantes relativement épaisses (plusieurs micromètres d'épaisseur). La croissance rapide d'une couche de carboxylates de fer facilite l'utilisation d'autres modes d'application comme l'application au pinceau ou par pulvérisation [113]. Cette étude a également mis en avant l'effet du pH de la solution de traitement sur l'aspect de surface. Il s'est en effet avéré qu'en solution très acide de décanoate (pH = 3,5), une coloration rouge du fer sain été observée. En revanche cette coloration n'a pas été observée lorsque le pH de la solution de décanoate était plus grand (pH = 6,5).

Des essais de traitements par une solution d'acide décanoïque ont également été menés sur un objet provenant de la collection du Musée National de la Marine à Paris. La surface de cet objet corrodé (une ancre maritime) a été nettoyée et la moitié a été traitée avec une solution de HC₁₀. Après 9 mois de vieillissement naturel (conditions de stockage sans atmosphère contrôlé) seule la partie non traitée de l'objet présentait des reprises de corrosion, confirmant l'efficacité du traitement à relatif court terme [114].

Faiz a étudié l'effet de différents traitements décanoate (acide décanoïque et décanoate de sodium) sur les phases présentes dans les couches de corrosion d'objets en fer [116]. La conversion de la ferrihydrite en décanoate de fer a été observée après immersion à la fois dans la solution basique et la solution acide. En revanche la goéthite ne semble pas réagir avec ces deux solutions. Des études

électrochimiques ont également mis en avant l'effet protecteur de ces deux traitements, la solution de décanoate de sodium étant néanmoins moins efficace que l'acide décanoïque. Faiz a également observé l'absence d'effet du temps d'immersion dans la solution de traitement sur l'efficacité contre la corrosion.

En 2012 Rocca & al. ont également testé des solutions de décanoate (NaC_{10} et HC_{10}) sur les couches de corrosion de semelles de chemins de fer en acier exposées dans un musée. Après un traitement par immersion pendant 5 jours, les échantillons ont été immergés dans un électrolyte corrosif (eau ASTM). Les analyses par spectroscopie d'impédance électrochimique ont mis en avant l'action d'inhibiteur anodique des carboxylates puisqu'ils augmentent les modules d'impédance des couches de corrosion et donc la résistance au transfert de charge et à la diffusion à travers les couches (Figure 27). Cette étude met également en évidence l'effet moins protecteur du décanoate de sodium par rapport à l'acide décanoïque, la réaction pour former des carboxylates de fer étant plus limitée dans le cas d'une solution basique [122].

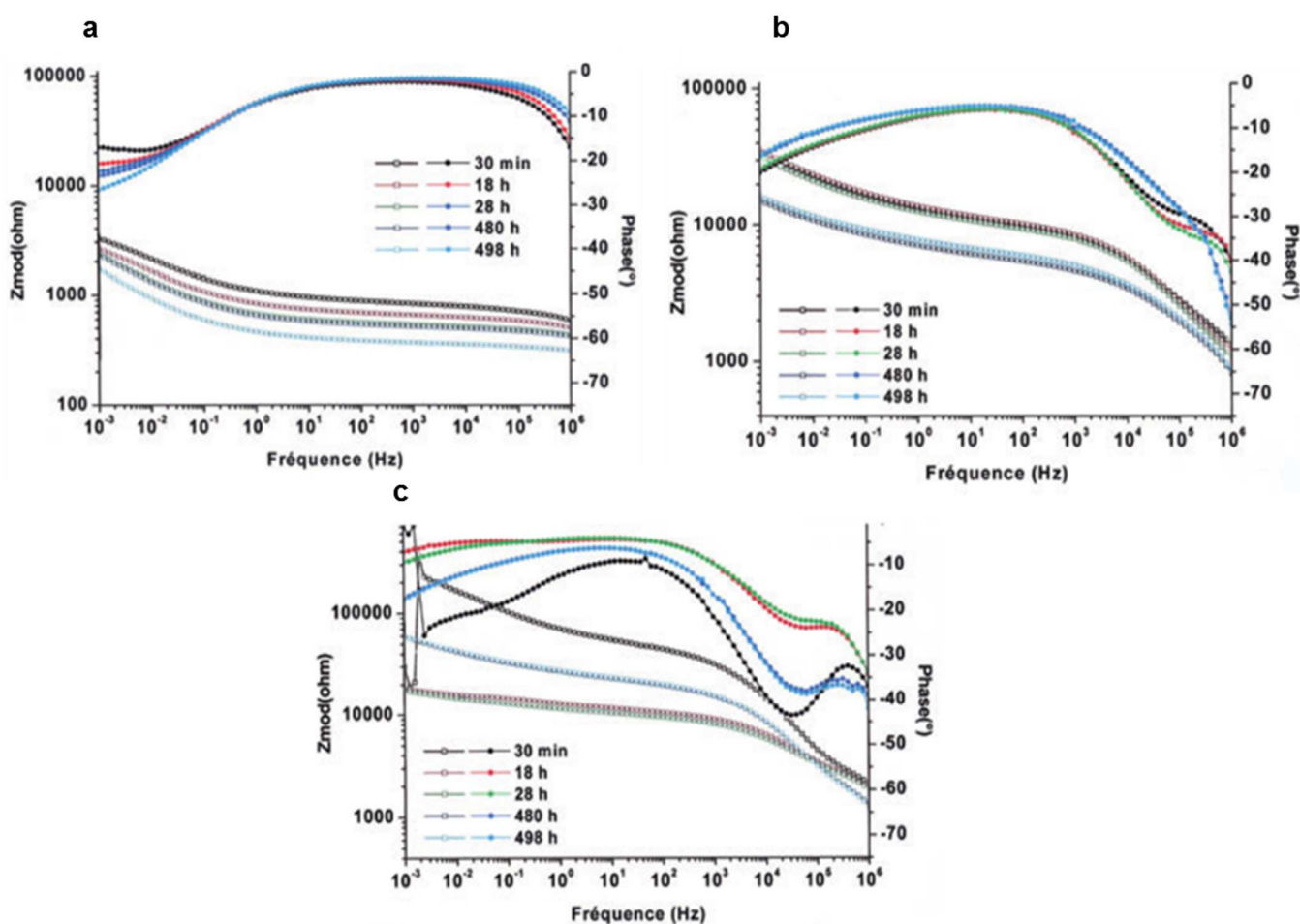


Figure 27 : Représentation de Bode des diagrammes d'impédances électrochimiques après 20 jours d'immersion dans l'eau ASTM des échantillons non traités (a) et traités par NaC_{10} (b) et HC_{10} (c) [122]

En plus des différences d'efficacité, cette étude a montré des différences de morphologies des traitements en surface. Tandis que la surface immergée dans le décanoate de sodium est recouverte d'un film de feuillets de décanoate de fer non homogène et très poreux (Figure 28a), la surface traitée à l'acide décanoïque est couverte de fines plaquettes de décanoate de fer (Figure 28b).

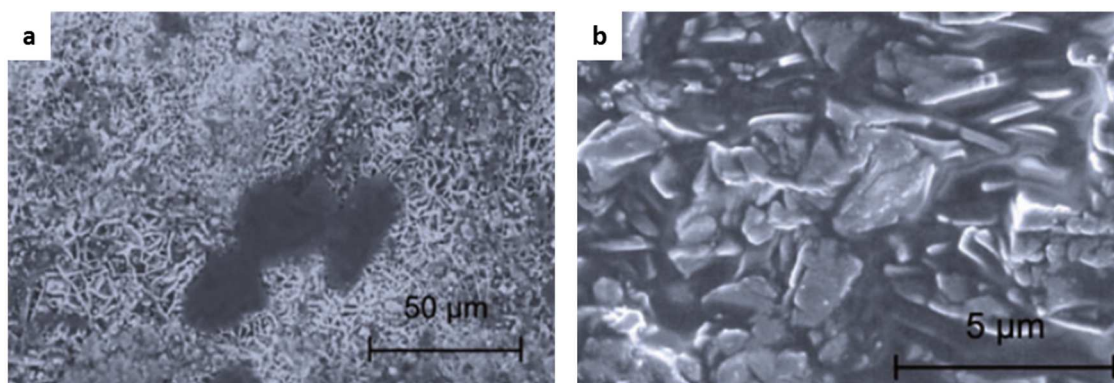
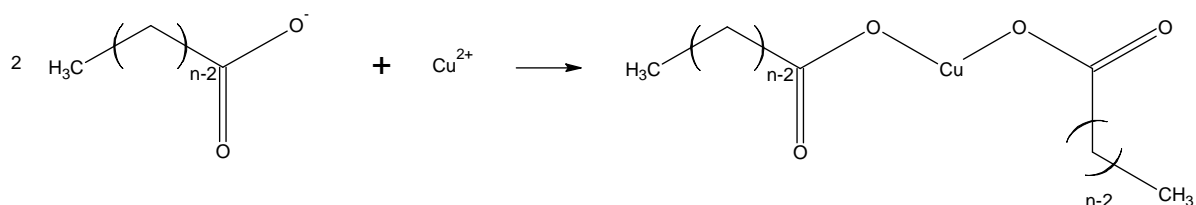


Figure 28 : Micrographies MEB des échantillons après immersion pendant 5 jours dans NaC₁₀ (a) et HC₁₀ (b)

Concernant les traitements carboxylates sur le cuivre plusieurs travaux ont montré l'efficacité de solutions de carboxylates de sodium pour la protection du cuivre non corrodé [90,108,123]. Quelques travaux ont également étudié l'effet protecteur de solutions de carboxylates sous forme acide [124]. Les modes d'actions de ces traitements sur le cuivre et ses alliages sont expliqués ci-après.

2. Effets des traitements carboxylates sur le cuivre

La propriété inhibitrice des solutions de carboxylates découle de la précipitation de carboxylates métalliques (ou savons métalliques) à la surface de la couche de produits de corrosion :



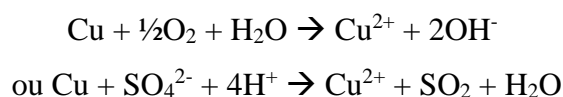
Ces savons métalliques agissent comme des surfactants (ou tensioactifs) avec une partie hydrophile et une partie hydrophobe correspondant à la chaîne aliphatique. La couche formée à la surface du métal nu ou de la couche de produits de corrosions va, de par la nature hydrophobe des chaînes aliphatiques

qui la composent, limiter la pénétration de l'eau jusqu'à l'interface avec le métal, mais également ralentir la diffusion des ions vers l'interface entre la couche protectrice et l'environnement corrosif.

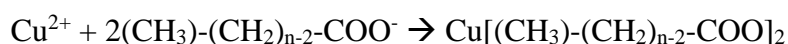
2.1. Protection du cuivre nu

Dans le cas de la protection du cuivre nu, deux étapes sont nécessaires pour la formation d'une couche de carboxylates de cuivre protectrice à la surface du métal :

1. Oxydation du cuivre par le dioxygène de l'air ou à l'aide d'un agent oxydant (par exemple Na_2SO_4)



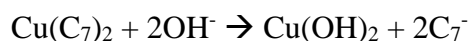
2. Réaction des cations Cu^{2+} avec les anions carboxylates



Rapin a étudié l'influence du pH de la solution d'heptanoate sur l'effet protecteur du traitement [123]. Pour cela un diagramme potentiel-pH a été tracé afin d'étudier les différentes phases formées à la surface du métal en fonction de l'acidité du traitement (Figure 29).

Lorsque la solution d'heptanoate est acide ($\text{pH} < 7$) on observe la formation d'heptanoate de cuivre (II) en grande quantité à la surface du métal.

Lorsque la solution d'heptanoate est basique ($\text{pH} > 7$) les seules phases formées sont la cuprite Cu_2O et l'hydroxyde de cuivre (II) $\text{Cu}(\text{OH})_2$:



Pour des valeurs de pH comprises entre 7 et 8 un mélange de $\text{Cu}(\text{OH})_2$ et de $\text{Cu}(\text{C}_7)_2$ peut être observé. Des analyses XPS associées à de la spectroscopie infrarouge ont en effet permis d'identifier la couche formée à la surface du cuivre nu comme étant formée d'hydroxyde de cuivre amorphe $\text{Cu}(\text{OH})_2$ et d'heptanoate de cuivre $\text{Cu}(\text{C}_7)_2$

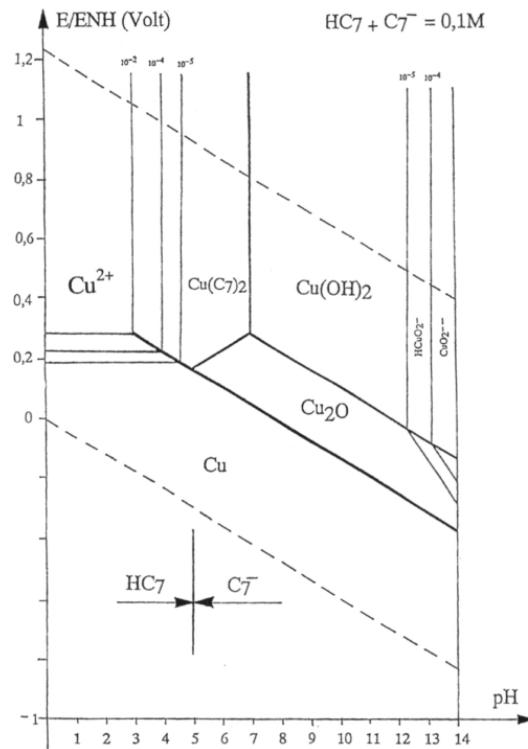
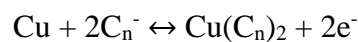


Figure 29 : Diagramme potentiel-pH du cuivre dans un milieu heptanoate (0,1M) [123]

Les analyses électrochimiques ont montré qu'un maximum d'efficacité contre la corrosion était atteint lorsque le cuivre était immergé dans une solution d'heptanoate de sodium à pH 8. Des analyses ECAFm menées par Rocca en 2001 aboutissent aux mêmes conclusions, à savoir une diminution de la vitesse de corrosion plus importante lorsque le film formé à la surface du métal nu était composé de $\text{Cu}(\text{C}_7)_2$ et de $\text{Cu}(\text{OH})_2$. L'auteur attribue cette meilleure efficacité de ce type de film protecteur à une meilleure adhérence au substrat métallique en comparaison d'un film composé uniquement de $\text{Cu}(\text{C}_7)_2$ [90]. Ces résultats amènent donc à penser que l'application de ce type de traitement sur des couches de corrosion entraînerait de bons résultats en termes d'efficacité et d'adhérence en raison de la formation d'une couche composée de carboxylates de cuivre et de phases habituellement formées naturellement.

La concentration en carboxylates dans la solution de traitement a également une influence sur la diminution du potentiel de corrosion et donc sur l'efficacité du traitement [108]. En effet la teneur en carboxylates va définir la variation du potentiel Redox du système $\text{Cu}(\text{II})/\text{Cu}$ suivant la réaction :



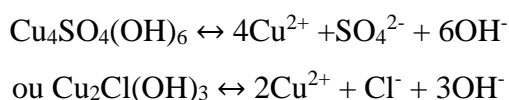
Dont le potentiel Redox est défini par :

$$E_{\text{Cu}(\text{Cn})_2/\text{Cu}} = E^\circ_{\text{Cu}(\text{Cn})_2/\text{Cu}} + 0,06 \text{ pC}_n^-$$

Dans le cas de l'heptanoate, il a été montré que la plus grande diminution du potentiel de corrosion était obtenue avec une concentration en NaC_7 de 0,08M.

2.2. Protection du cuivre corrodé

Pour ce qui est de la protection d'objets en cuivre ou en alliages cuivreux préalablement corrodés très peu de travaux ont été menés [82,115]. Dans ce cas il semble tout d'abord que la formation des carboxylates de cuivre va se faire plus rapidement que dans le cas du métal nu. L'étape d'oxydation n'étant pas nécessaire, c'est la dissolution des phases qui contrôle le processus :



Des travaux publiés en 2010 ont étudié l'effet de l'application d'une solution de NaC_{10} sur des objets archéologiques en alliage cuivreux présentant des couches de corrosion chlorées (paratacamite majoritairement). L'objectif de cette étude était d'évaluer l'efficacité de ce type de traitement pour la stabilisation de la corrosion réactivée des objets archéologiques. A la suite de ces traitements une coloration bleu-turquoise des couches de corrosion attribuée à la formation de décanoate de cuivre $\text{Cu}(\text{C}_{10})_2$ a été observées après 24h d'immersion [82].

Hollner & al. ont étudié l'efficacité de deux solutions de carboxylates de sodium (NaC_7 et NaC_{10}) sur des échantillons en cuivre naturellement corrodés dans le cadre du projet PROMET [115]. Ces échantillons ont été immergés dans les solutions de traitement pendant 3 heures puis remis en conditions de corrosion atmosphérique dans une armoire à condensat pendant 20 jours. Les observations visuelles des couches de corrosion traitées n'ont montré aucune modification de couleur que ce soit avant ou après la remise en corrosion. En revanche les tests de mouillabilité ont révélé une propriété hydrophobe des surfaces traitées. Cette hydrophobie s'est par ailleurs révélée accentuée lorsque la chaîne aliphatique du carboxylate était plus grande (NaC_{10}).

Nous avons également pu voir précédemment que l'utilisation d'une solution de carboxylate de sodium sur du fer corrodé, bien que n'entraînant pas de formation des carboxylates de fer, limitait tout de même la reprise de corrosion [116]. Cela peut s'expliquer par la présence de carboxylate de sodium adsorbé à la surface et éventuellement dans les couches de produits de corrosion. Les chaînes aliphatiques de ces molécules adsorbées apportent une propriété hydrophobe à la surface de la couche de produits de corrosion. En revanche les carboxylates de sodium, contrairement aux carboxylates métalliques, sont solubles dans l'eau : nous pouvons supposer que le film protecteur sera rapidement dissous et éliminé en conditions d'exposition en extérieur par le ruissellement des eaux de pluies.

3. Etude des carboxylates métalliques

3.1. Structures cristallographiques

Les carboxylates métalliques ou savons métalliques ont des structures en feuillets qui sont formées par les plans parallèles séparés par les chaînes carbonées du carboxylate et dans lequel le cation métallique est contenu.

Les chaînes carbonées ne sont pas perpendiculaires au plan qui contient le cation métallique mais sont inclinées par rapport à ce plan. La distance entre les plans est égale à deux fois la longueur des chaînes carbonées multipliées par le sinus de l'angle d'inclinaison [125]. Cette distance augmente donc lorsque le nombre de carbones de la chaîne aliphatique augmente [117].

Dans la littérature, les études cristallographiques des carboxylates métalliques faites par diffraction des rayons X sur monocristal montrent des structures similaires. Les diffractogrammes présentent deux séries de pics caractéristiques des carboxylates métalliques [126]. Une première série de pics entre 8 et 40 Å provient de la diffraction des plans contenant le cation métallique. Une deuxième série de pics est observée entre 3 et 5 Å est quant à elle associée à l'arrangement des chaînes aliphatiques à l'intérieur du feuillet [127].

Les carboxylates métalliques d'un même métal cristallisent dans un système du même groupe spatial. Seuls les paramètres de maille sont différents car ils dépendent de la longueur des chaînes aliphatiques.

Les carboxylates de cuivre cristallisent dans un même système triclinique de groupe spatial $P\bar{1}$. Les paramètres de maille de carboxylates de cuivre avec des longueurs de chaînes carbonées différentes (l'heptanoate de cuivre $\text{Cu}(\text{C}_7)_2$, l'octanoate de cuivre $\text{Cu}(\text{C}_8)_2$ et le décanoate de cuivre $\text{Cu}(\text{C}_{10})_2$), sont données dans le Tableau 3.

Dans la littérature plusieurs travaux ont porté sur l'étude de la structure de carboxylates de cuivre par diffraction des rayons X [126,128,129] mais très peu ont porté sur leur étude par spectroscopie infrarouge [128,129] ou d'absorption des rayons X [129]. Par ailleurs aucune étude de ces savons de cuivre (II) par spectroscopie Raman n'a été trouvée.

Des analyses de diffraction des rayons X sur poudres ont été effectuées sur plusieurs carboxylates de cuivre avec des longueurs de chaînes carbonées comprises entre 7 et 10 [126]. Les diffractogrammes représentés sur la Figure 30 présentent tous deux séries de pics caractéristiques des savons métalliques comme vu précédemment :

- à l'intérieur des plans réticulaires [127,129].
- La deuxième série de pic entre 5 et 15 Å est obtenue par diffraction des plans qui contiennent le cation Cu^{2+} . On remarque par ailleurs que la distance entre ces pics est d'autant plus grande que le nombre de carbones de la chaîne aliphatique est grand.

Tableau 3 : Systèmes cristallins et paramètres de maille de l'heptanoate de cuivre [126], de l'octanoate de cuivre [130] et du décanoate de cuivre [131]

	$\text{Cu}(\text{C}_7)_2$		$\text{Cu}(\text{C}_8)_2$		$\text{Cu}(\text{C}_{10})_2$	
Système	triclinique		triclinique		triclinique	
Groupe spatial	$\text{P}\bar{1}$		$\text{P}\bar{1}$		$\text{P}\bar{1}$	
Paramètres de maille (Å)	a = 5,17	$\alpha = 86,7^\circ$	a = 8,80	$\alpha = 95,1^\circ$	a = 7,94	$\alpha = 94,6^\circ$
	b = 8,52	$\beta = 83,6^\circ$	b = 5,20	$\beta = 92,4^\circ$	b = 5,28	$\beta = 97,1^\circ$
	c = 19,22	$\gamma = 75,5^\circ$	c = 22,06	$\gamma = 110,5^\circ$	c = 28,13	$\gamma = 98,6^\circ$

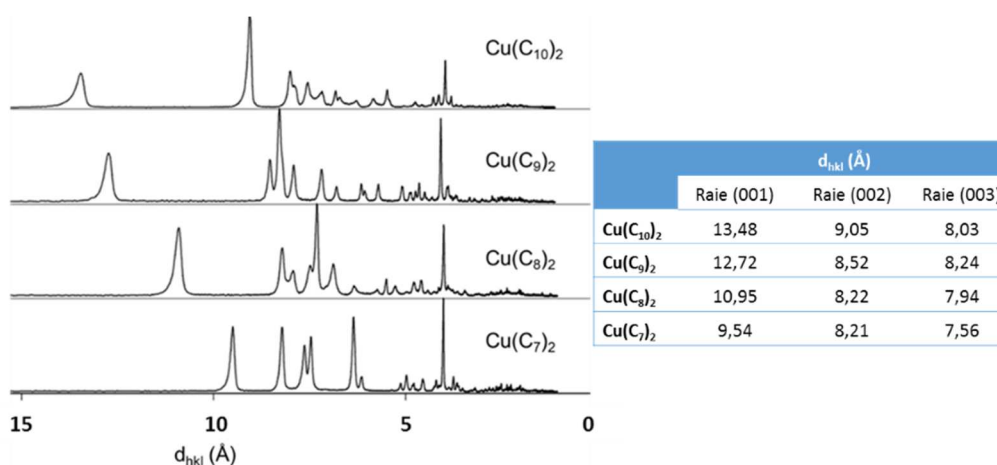


Figure 30 : Diffractogramme des carboxylates de cuivre $\text{Cu}(\text{C}_n)_2$ pour n entre 7 et 10, et distances interarticulaires [126]

A partir de ces études cristallographiques la structure des carboxylates de cuivre a pu être déterminée : il s'agit de celle d'un complexe bimétallique ponté (Figure 31a) comme indiqué par plusieurs auteurs [83,129,130,132,133]. Ces complexes bimétalliques sont reliés entre eux en formant des structures en colonnes où les dimères sont agencés en zigzag [134,135] comme représenté sur la Figure 31b. Le polyèdre de coordination de l'atome de cuivre est un octaèdre déformé dont la base carrée contient un atome d'oxygène de chaque anion heptanoate du dimère.

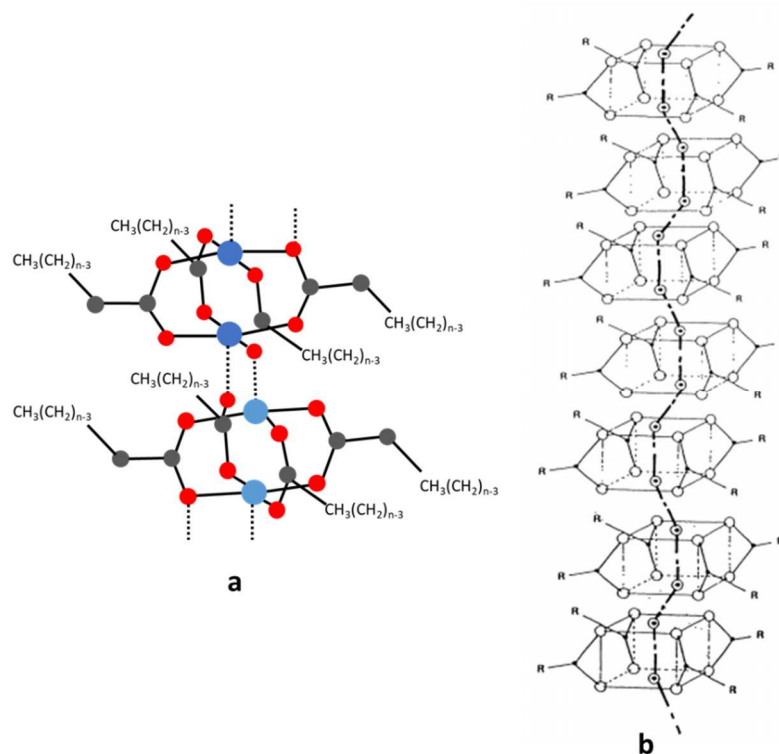


Figure 31 : Structure des carboxylates de cuivre avec les atomes de cuivre en bleu, les atomes d'oxygène en rouge et les atomes de carbone en gris; chaîne de dimères en créneau avec décalage alternatif des dimères [135]

3.2. Etudes colorimétriques

Au cours de plusieurs études la synthèse de carboxylates de cuivre aux longueurs de chaînes plus ou moins grande a montré que tous ces composés étaient bleus plus ou moins intense [126,129]. Cette coloration est due à la présence du groupe chromophore CuO_4 au sein de la structure cristalline.

Dans le cadre de l'étude de pigments à base de cuivre utilisés dans la peinture, Santoro a effectué une étude colorimétrique de plusieurs carboxylates de cuivre préalablement synthétisés. La comparaison des coordonnées L^* , a^* , b^* pour chaque carboxylates (Figure 32) de cuivre aboutie à des valeurs de composante chromatique rouge-vert (a^*) et de composante chromatique jaune-bleu (b^*)

semblables, quel que soit le nombre de carbones des chaînes aliphatiques. Les valeurs fortement négatives en b^* traduisent une couleur bleue des composés tandis que les valeurs un peu moins négatives en a^* expliquent la tendance de ces différents composés à aller vers le vert. Ces deux composantes expliquent la coloration bleu-vert à turquoise des poudres de carboxylates synthétisés (Figure 33) [129].

Les coordonnées L^* définissant la clarté sont en revanche différents selon les composés analysés. Il apparaît en effet que la valeur de L^* est d'autant plus grande, et donc que la couleur du composé est d'autant plus proche du blanc, que le nombre de carbones de la chaîne aliphatique est grand. On observe cette différence de clarté visuellement : le décanoate de cuivre paraît plus turquoise, et donc plus sombre, que le stéarate de cuivre bleu clair.

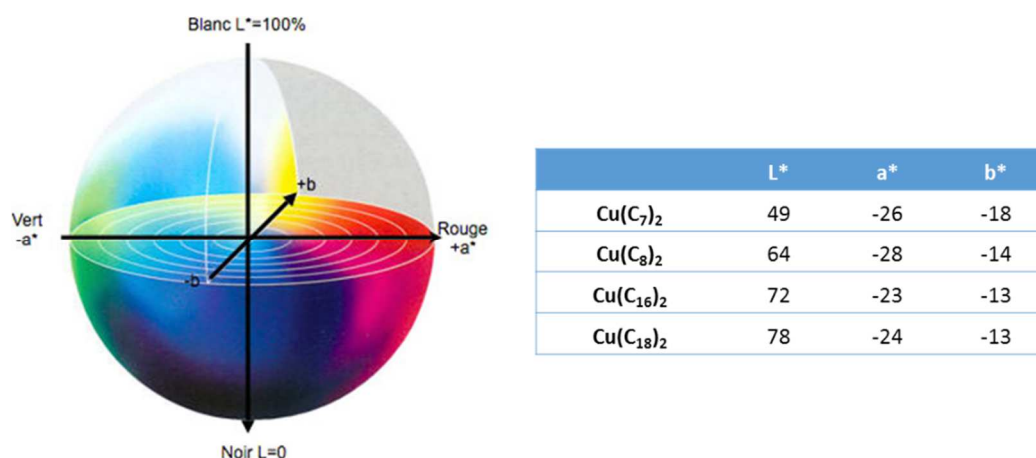


Figure 32 : Coordonnées L^* , a^* et b^* dans l'espace CIELab des différents carboxylates de cuivre étudiés, l'heptanoate, l'octanoate, le palmitate et le stéarate de cuivre=

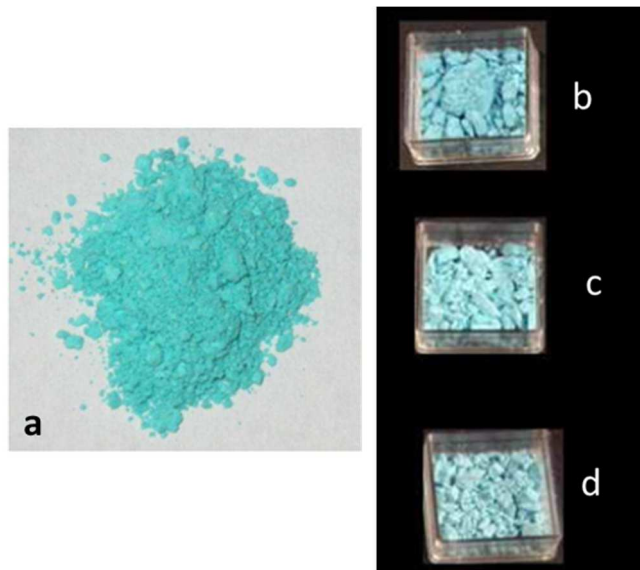


Figure 33 : Décanoate de cuivre synthétisé par Mauchauffee [126] (a) ; octanoate de cuivre (b), palmitate de cuivre (c) et stéarate de cuivre (d) synthétisés par Santoro [129]

V. Bilan – Problématique

Cette étude a permis de faire un bilan des connaissances dans le domaine de la corrosion atmosphérique du cuivre et de ses alliages, mais également en ce qui concerne les différents traitements de protection utilisés pour les objets cuivreux exposés en extérieur et leur efficacité.

Les mécanismes de corrosion atmosphérique du cuivre sont connus depuis longtemps. La corrosion atmosphérique du cuivre exposé en extérieur se traduit visuellement par une coloration progressive du métal allant du brun dès les premiers jours d'exposition jusqu'au vert. La première étape du processus de corrosion du cuivre dans des conditions atmosphériques est la formation d'une couche d'oxyde de cuivre(I), la cuprite Cu_2O , à la surface du métal. Cette couche d'oxyde est considérée par de nombreux auteurs comme protectrice en raison de ses propriétés semi-conductrices et de son absence de porosité. La seconde étape du processus de corrosion atmosphérique est la dissolution de la couche de cuprite, parallèlement à sa croissance vers le métal, et l'incorporation de composés atmosphériques pour former des phases de cuivre(II) sulfurées (posnjakite, brochantite, antlérite) et/ou chlorées (atacamite, clinoatacamite). La nature de la couche externe de produits de corrosion ainsi que son épaisseur vont être directement liées aux conditions d'exposition du métal (abrité des pluies ou non, géométrie de la surface, milieu urbain ou côtier) et à la nature des polluants présents dans l'air. La vitesse de croissance de la couche de corrosion suit une loi logarithmique linéaire dont l'étape limitante est l'oxydation de la cuprite à la surface du métal. Bien que l'épaisseur

de la couche de cuprite se stabilise au cours du temps, la nature du substrat métallique, et notamment la présence d'inclusions, influe cependant sur l'épaisseur de cette couche d'oxyde au sein d'un même échantillon. En moyenne, les épaisseurs de couches de produits de corrosion d'objets en cuivre exposés plusieurs dizaines d'années en conditions atmosphériques sont de l'ordre de 5 à 10 microns pour la couche interne de cuprite, et de quelques dizaines de microns pour la couche externe.

En ce qui concerne la corrosion atmosphérique du bronze, elle est souvent assimilée à celle du cuivre cependant ; nous avons pu voir que pour les alliages, le mécanisme de corrosion était plus complexe. Lorsque le bronze est un alliage binaire Cu-Sn, le mécanisme de corrosion repose sur l'oxydation du cuivre et de l'étain. Des composés d'étain amorphes vont se former en interne à l'interface entre le métal et la couche de produits de corrosion. Lorsque le métal est abrité, ces phases d'étain vont rester localisées en interne. En revanche une surface non abritée va subir des processus de précipitation/dissolution des phases formées en externe et donc voir ses phases d'étain migrer plus en surface. Lorsque le bronze qui se corrode est quaternaire (Cu-Sn-Zn-Pb) une même structure en deux couches est observée : une couche interne riche en composés d'étain amorphes et insolubles, et une couche externe constituée de phases de cuivre et de plomb. Les phases de zinc sont quant à elles rapidement dissoutes et éliminées.

La deuxième partie de cette étude bibliographique concerne les différents traitements de protection du cuivre et de ses alliages.

Les vernis et les cires appliqués à la surface du métal ou de la couche de produits de corrosion agissent comme une barrière mécanique. Les vernis, lorsqu'ils sont appliqués seuls montrent toutefois des problèmes d'adhérence et une faible tenue à l'humidité et aux UV. Les cires sont initialement des esters d'acides gras d'origines végétales mais ont ensuite été remplacées par des cires microcristallines synthétiques dont la microstructure leur concède une faible perméabilité. Pourtant la tenue de ces cires microcristallines se révèle relativement temporaire et des problèmes d'empoussièrement des surfaces cirées sont souvent observés.

D'autres traitements de protection, les inhibiteurs de corrosion, peuvent être utilisés. Ces substances chimiques, appliquées par immersion ou au pinceau, agissent en ralentissant le processus de corrosion du métal. Les inhibiteurs peuvent être utilisés seuls ou associés à un vernis ou une cire microcristalline. Cependant certains travaux ont mis en avant le caractère nocifs de certains inhibiteurs, notamment le benzotriazole. Des inhibiteurs non toxiques et non cancérigènes ont donc été développés, les carboxylates.

Les carboxylates sont des dérivés d'acides gras extraits huiles végétales pouvant être utilisés en solution basique NaC_n ou acide HC_n . Ces composés agissent comme des inhibiteurs en formant à la

surface du métal ou de la couche de produits de corrosion des savons métalliques jouant le rôle de surfactant et empêchant donc la pénétration de l'électrolyte. Plusieurs études ont été menées pour évaluer l'efficacité de ces traitements par des analyses électrochimiques sur les métaux nus presque essentiellement. Seuls quelques travaux ont étudiés l'application de ces traitements sur des métaux corrodés. Ces composés sont extraits d'huiles naturelles et ont l'avantage de pouvoir s'appliquer facilement (pinceau, immersion, spray) sur des métaux nus comme corrodés. Cependant certaines études ont montré des modifications de la couleur du substrat (métal nu ou corrodé) après application d'une solution de carboxylate. Cette coloration va être plus ou moins intense en fonction de la nature de la solution de traitement, de son pH et de la durée du traitement.

Cette revue bibliographique a mis en avant des faciès de corrosion présentant toujours une couche interfaciale (cuprite ou composés d'oxydes d'étain dans le cas de substrats en bronze) qui semble peu poreuse. Sur cette couche interfaciale croit une couche relativement poreuse et peu protectrice. Des questions se posent quant aux interactions qui peuvent avoir lieu entre les traitements de protection appliqués et la couche de corrosion, relatives d'une part à la pénétration des traitements dans les couches de corrosion et d'autre part à leur réactivité avec les phases constitutives de ces couches.

La question de l'efficacité des traitements de protection et de leur tenue en fonction de du temps et des paramètres environnementaux se pose également. En effet nous avons pu voir que beaucoup d'études avaient été menées sur les différents traitements de protection et leur efficacité, mais elles considèrent des paramètres différents, rendant une éventuelle étude comparative hasardeuse.

Ces questionnements nous ont amenés à orienter ce travail de thèse de la manière suivante :

- Etudier les comportements de deux traitements depuis leur application jusqu'à leur altération et via leurs interactions avec le support et l'environnement : le premier couramment employé en conservation, les cires microcristallines, le second était plus original : les carboxylates. Cette étude passe par la caractérisation des systèmes couches de produits de corrosion/traitement de protection.
- Travailler sur des systèmes corrodés simples formés sur du cuivre non allié. Pour cela des échantillons en cuivre naturellement corrodés provenant de toiture ont été caractérisés et serviront pour les études de l'efficacité des traitements. Ce travail sera complété par l'étude du comportement de phases de références représentatives des phases constitutives des couches.

- Etudier l'influence des méthodes d'application sur l'efficacité des deux traitements.
- Etudier la tenue de ces deux traitements faces à différentes sollicitations liées à la corrosion atmosphérique en extérieur en les soumettant à des vieillissements artificiels (cycle HR, lixiviation, UV).

Chapitre 2

Corpus, méthodologie et techniques expérimentales

Chapitre 2 : Corpus, méthodologie et techniques expérimentales

Dans ce chapitre seront décrits les différents aspects de la méthodologie établie au cours de cette étude. La première partie consiste à présenter la démarche analytique développée pour l'étude des couches de corrosion naturelles et des différents types de traitements de protection appliqués sur celles-ci. Cette méthodologie analytique vise également à déterminer l'efficacité de ces traitements de protection en conditions de remise en corrosion. La deuxième partie de ce chapitre présente les différents échantillons étudiés (phases de référence, cuivre naturellement corrodé, couches de corrosion protégées) ainsi que les protocoles de préparation qui ont été développés et adaptés à chaque étude. Enfin la troisième partie présente les différentes techniques expérimentales utilisées pour l'analyse physico-chimique des échantillons ainsi que pour les analyses isotopiques.

I. Méthodologie

Dans ce travail nous avons voulu répondre à la question de la pénétration dans les couches de corrosion des deux types de traitements considérés (cire microcristalline et traitement à base de carboxylates) mais également comparer leur efficacité et enfin leur tenue face à plusieurs facteurs de dégradation. La méthodologie analytique qui a été mise en place pour répondre à ces questions est détaillée sur la Figure 34.

La première étape consiste en l'étude de plusieurs échantillons en cuivre dont la couche de produits de corrosion a été formée naturellement suite à une exposition en milieu extérieur durant des durées longues (> 100 ans). Ces échantillons ont été prélevés sur les toitures de la cathédrale de Metz, de la cathédrale de Chartres, de l'église Ste Anne de Dijon et d'un immeuble situé à Strasbourg. Ils sont caractérisés en surface et sur coupe transverse à l'aide de techniques d'observation (microscopie

optique ou MO, microscopie électronique à balayage ou MEB), d'analyses élémentaires (spectroscopie en dispersion d'énergie couplé au MEB) et structurales (microSpectroscopie Raman ou μ Raman, diffraction des rayons X ou DRX). En complément de ces analyses élémentaires et structurales une étude de la porosité des produits de corrosion a été faite par porosimétrie mercure sur certains échantillons.

Dans un second temps la même méthodologie analytique a été suivie pour des échantillons en cuivre sur lesquels des traitements de protection ont été appliqués : une cire microcristalline (Cosmolloïd) et deux solutions de carboxylates (décanoate de sodium NaC_{10} et acide décanoïque HC_{10}). Afin de localiser la profondeur de pénétration des traitements dans les couches de produits de corrosion, des analyses par Spectroscopie Raman et par MEB-EDS ont été menées sur les échantillons traités et préparés en coupes transverses. Cette étude de la pénétration des traitements a été complétée par une analyse par réactions nucléaires permettant de différencier les isotopes du carbone à l'aide d'une microsonde nucléaire sur des échantillons traités par carboxylate dopé au carbone-13 ($\text{H}^{13}\text{C}_{10}$).

La troisième partie de cette étude a été une étape de remise en corrosion des échantillons en utilisant des traceurs isotopiques, le deutérium et l'oxygène-18, dans différentes conditions (immersion complète ou cyclage d'HR reproduisant les conditions atmosphériques). La remise en corrosion par immersion ne considère que le premier isotope. Il vise à tracer la pénétration de l'eau dans le système (avant et après l'application du traitement de protection), le second à marquer un des composés oxydants. Des échantillons traités avant et après traitement d'une part et simulations d'altération par rayonnement UV et lixiviation de ces traitements d'autre part, sont plongés dans l'eau lourde (D_2O). La pénétration de cette eau est ensuite mesurée au sein de la couche, sur coupe transverse, par spectrométrie de masse à ions secondaires avec analyse à temps de vol (ToF-SIMS) ce qui a permis d'évaluer et de comparer l'efficacité des traitements de protection. La remise en corrosion en conditions d'HR cyclées a été réalisée en milieu doublement marqué (D_2O et atmosphère gazeuse contenant de ^{18}O). La détection de l'oxygène-18 grâce aux analyses par réaction nucléaire à la microsonde et celle du deutérium par ToF-SIMS, a également permis d'étudier l'efficacité des traitements de protection.

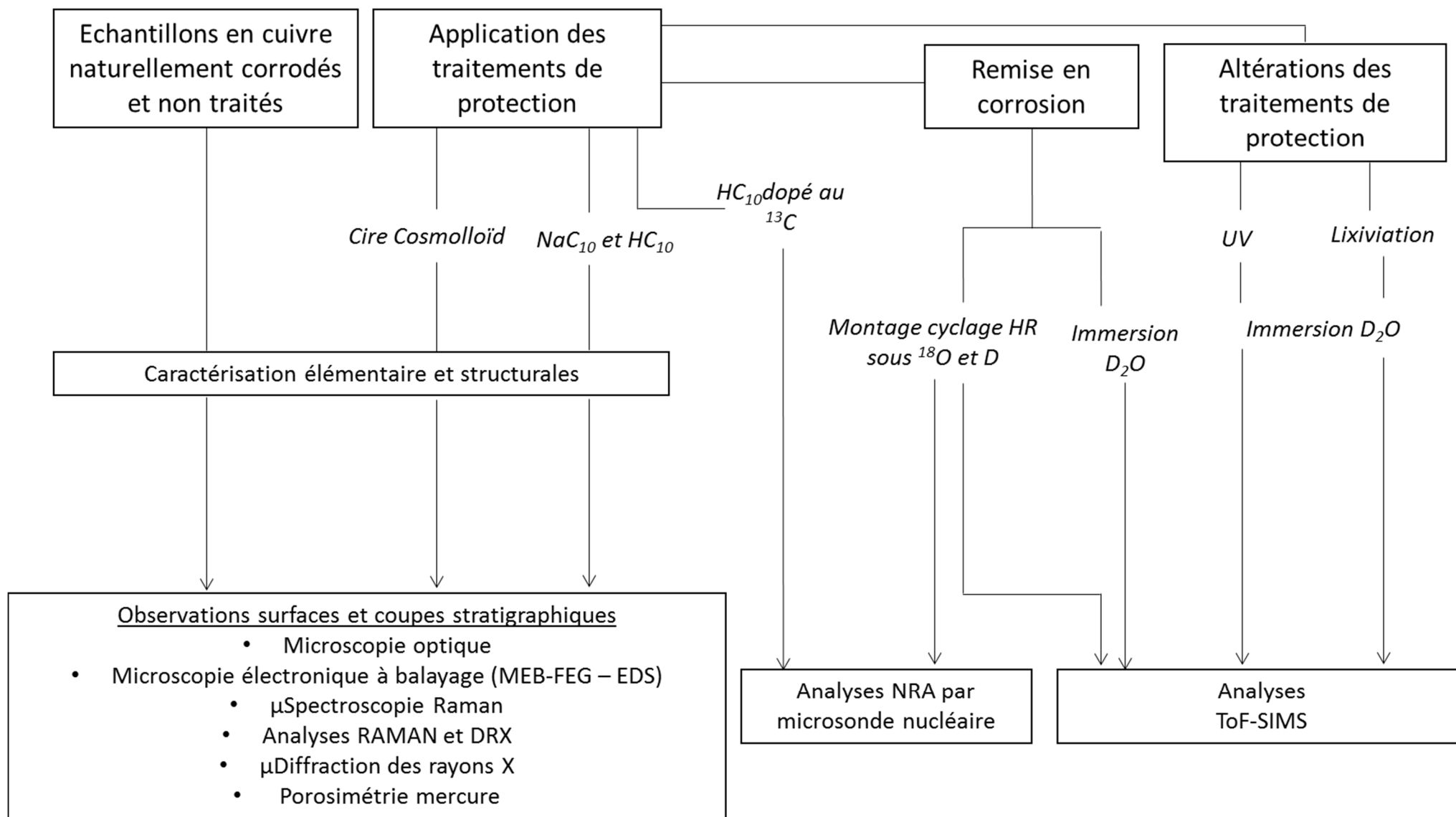


Figure 34 : Schéma de la méthodologie analytique

II. Corpus expérimental

Le corpus expérimental de cette étude est composé de phases de référence achetées dans le commerce ou synthétisées, d'échantillons de cuivre naturellement corrodés sans traitement de protection et issus de différents sites, et ces mêmes échantillons sur lesquels des traitements à la cire microcristalline et aux carboxylates ont été appliqués.

1. Phases de référence

Des phases de références, représentatives des différents constituants potentiels de la couche de produits de corrosion, sont nécessaires pour l'exploitation des données expérimentales de plusieurs des méthodes d'analyse présentées dans cette étude. Le choix des phases à étudier a été fait par rapport à celles majoritairement mentionnées dans la littérature pour les couche de produits de corrosions naturelles (cf Chapitre 1) : la cuprite Cu_2O (Sigma Aldrich), la brochantite $\text{Cu}_4\text{SO}_4(\text{OH})_6$ (synthétisée), la paratacamite $\text{Cu}_2\text{Cl}(\text{OH})_3$ (synthétisée) et la nantokite CuCl (Sigma Aldrich). La cire Cosmolloïd a également été analysée avant application ainsi que le décanoate de sodium NaC_{10} et l'acide décanoïque HC_{10} . Enfin le décanoate de cuivre $\text{Cu}(\text{C}_{10})_2$ a été synthétisé et analysé puisque c'est ce savon métallique qui est susceptible de se former lors de la réaction de la couche de corrosion avec le traitement décanoate. Les analyses sur ces phases de référence ont été faites par DRX et μ Spectroscopie Raman.

1.1.Synthèse de la brochantite

La synthèse de la brochantite a été faite d'après le mode opératoire décrit par Kratschmer & al. dans la littérature [16]. L'équation de la réaction de synthèse est la suivante :



Dans un premier temps une solution de Na_2CO_3 à 0,1M est préparée en dissolvant 0,53 g de Na_2CO_3 dans 50 mL d'eau et une solution de $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ à 0,1 M est préparée en dissolvant 5 g de $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ dans 200 mL d'eau.

Dans un second temps la solution de Na_2CO_3 est ajoutée très lentement (4mL/min) à la solution de $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ sous agitation vive. Le précipité bleu/vert formé, la brochantite $\text{Cu}_4\text{SO}_4(\text{OH})_6$, est ensuite récupéré par centrifugation, rincé trois fois à l'eau puis séché à l'étuve à 60°C pendant 24h.

1.2.Synthèse de la paratacamite

La synthèse suivante a menée non pas à la formation de l'atacamite comme attendu mais à la formation de paratacamite. Ces deux phases étant polymorphes il a été choisi de continuer l'étude des phases de référence avec la paratacamite.

La synthèse de la paratacamite a été faite d'après un mode opératoire également décrit par Kratschmer & al. dans la littérature [16]. L'équation de la réaction de synthèse est la suivante :

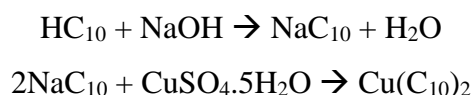


Une solution de NaOH à 1M a été préparée en dissolvant 1,2 g de NaOH dans 30 mL d'eau et une solution de $\text{CuCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ à 0,1M a été préparée en dissolvant 3,4 g de $\text{CuCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ dans 200 mL d'eau.

La paratacamite $\text{Cu}_2\text{Cl}(\text{OH})_3$ est ensuite formée en ajoutant très lentement (2mL/min) la solution de NaOH (1M) à la solution de $\text{CuCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (0,1M). Le précipité ainsi formé est récupéré par centrifugation, rincé trois fois à l'eau puis séché à l'étuve à 60°C pendant 24h.

1.3.Synthèse du décanoate de cuivre

La synthèse du décanoate de cuivre a été faite d'après un mode opératoire décrit dans la littérature par Robinet & al. [128]. Les équations de la réaction de synthèse sont les suivantes :



Dans un premier temps une solution de NaC_{10} à 1M a été préparée en dissolvant 1,723 g de HC_{10} dans 10 mL de NaOH (1M). Une solution $\text{CuSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ à 0,1M a ensuite été préparée par dissolution de 1,248 g de $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ dans 50 mL d'eau.

La solution de NaC_{10} (1M) a ensuite été ajoutée goutte à goutte à la solution de $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ (0,1M). Le précipité turquoise formé, le décanoate de cuivre $\text{Cu}(\text{C}_{10})_2$, est récupéré par centrifugation, rincé trois fois à l'eau et séché à l'étuve à 60°C pendant 24h.

Les poudres des phases de référence ont ensuite été conditionnées en pastille à l'aide d'une presse hydraulique manuelle SPECAC® et d'un moule à pastiller de diamètre 10 mm utilisé avec une pression de 5 tonnes, afin de faciliter leur manipulation et leur analyse.

Toutes les analyses ont ensuite été menées sur ces pastilles.

2. Corpus d'échantillons naturellement patinés

Les échantillons étudiés ont été fournis par le Laboratoire de Recherche des Monuments Historiques (LRMH) et proviennent de toitures en cuivre de plusieurs édifices : la cathédrale de Metz (Figure 35), la cathédrale de Chartres (Figure 36) et l'église Ste Anne de Dijon (Figure 37), ainsi que d'un immeuble d'habitation situé à Strasbourg. Ces échantillons ont été choisis car leur couche de produits de corrosion s'est formée naturellement sur une longue durée en milieu extérieur et aucun traitement de protection n'a été appliqué sur leur surface.

Les toitures en cuivre des trois premiers monuments datent toutes du 19^e siècle, celle de Chartres ayant été mise en place en premier suite à l'incendie de 1838 qui détruisit l'ancienne toiture [6]. C'est ensuite l'église Ste Anne de Dijon qui voit son ancienne toiture remplacée par une toiture en cuivre en 1848. Enfin un incendie survenu en 1877 à la cathédrale de Metz entraîna le remplacement de la toiture en 1878 [7].

Les cathédrales de Metz et de Chartres ont toutes les deux une toiture inclinée à environ 60° par rapport au plan horizontal tandis que l'église Ste Anne de Dijon est surmontée d'un dôme en cuivre pour lequel il n'a pas été possible de déterminer précisément l'angle de la tangente avec la verticale à l'endroit du prélèvement. Ces différences dans la morphologie des toitures pourraient être à l'origine de différences dans les faciès d'altération.

Concernant l'immeuble de Strasbourg sur la toiture duquel des échantillons ont été prélevés, nous ne disposons pas d'informations concernant la durée d'exposition ou l'inclinaison de la toiture, mais l'épaisseur de la couche de corrosion suggère une durée largement supérieure à la dizaine d'années.



Figure 35 : Cathédrale de Metz et sa toiture en cuivre



Figure 36 : Cathédrale de Chartres et sa toiture en cuivre (avant restauration)

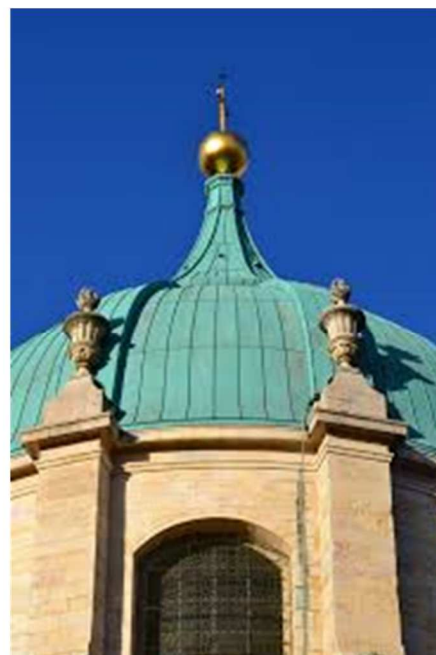
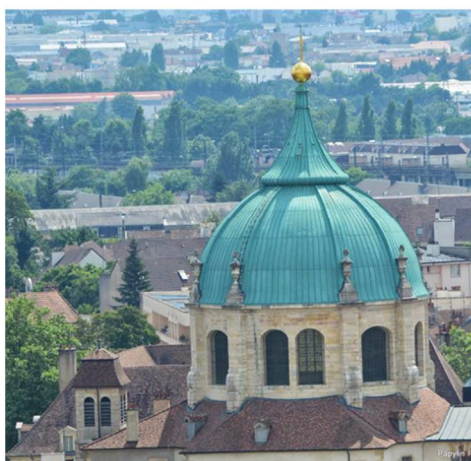


Figure 37 : Eglise Ste Anne de Dijon et son dôme en cuivre (après restauration)

Les sites de provenance de ces échantillons en cuivre se situent tous les quatre dans le nord de la France (Figure 38). Les conditions climatiques de ces quatre sites (précipitations, ensoleillement) sont très similaires (Tableau 4) pour les quatre sites. En revanche la distance à la mer pour la cathédrale de Chartres est presque trois fois moins grande que pour les trois autres sites ce qui laisserait suggérer une quantité plus importante de chlore dans les couches de corrosion des échantillons provenant de ce site. Enfin les relevés d'humidité relative sur une semaine montrent des cyclages humidité basse / humidité haute relativement semblables aussi bien en hiver (Figure 39a) qu'en été (Figure 39b).

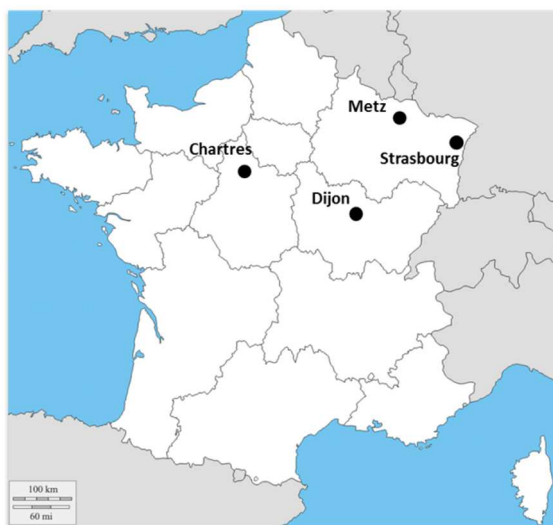


Figure 38 : Localisation de la cathédrale des différents monuments sur lesquels ont été prélevés les échantillons Metz, de la cathédrale de Chartres, de l'église Ste Anne de Dijon et de Strasbourg en France

Tableau 4 : Données climatiques moyennes annuelles de Metz, Chartres, Dijon et Strasbourg relevées entre 1981 et 2010 (données Météo France)

	Metz	Chartres	Dijon	Strasbourg
Température minimale	6,4 °C	6,7 °C	6,5 °C	6,6 °C
Température maximale	15 °C	15,3 °C	15,4 °C	15,3 °C
Hauteur de précipitations	757,8 mm	598,9 mm	760,5 mm	665,0 mm
Nombre de jours avec précipitations	123,0 j	109,1 j	115,3 j	114,9 j
Durée d'ensoleillement	1640,4 h	1758,0 h	1848,8 h	1692,7 h
Nombre de jours bon ensoleillement	51,7 j	57,85 j	71,1 j	59,75 j
Distance à la mer	350 km	130 km	410 km	470 km

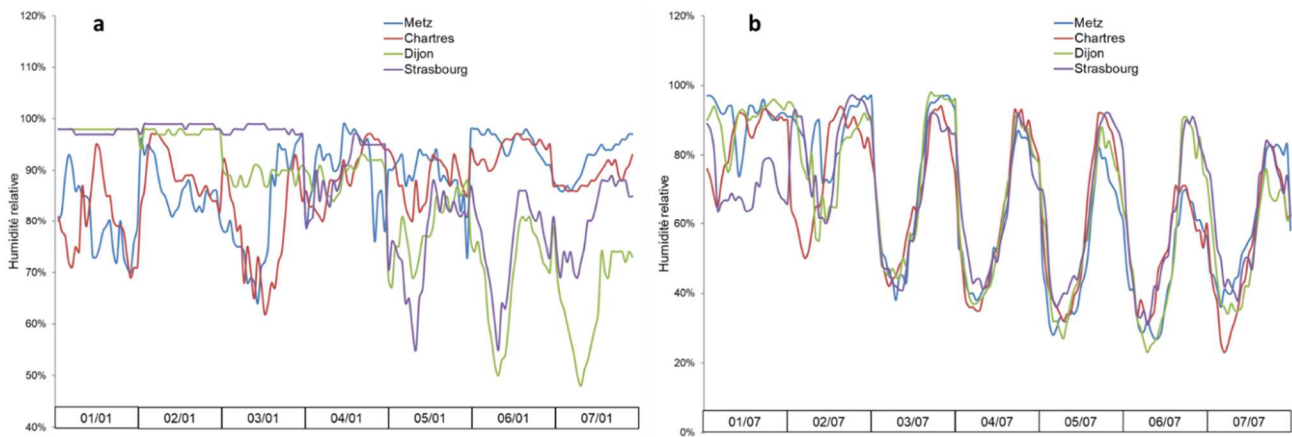


Figure 39 : Relevés d’humidité relatives sur une semaine en janvier (a) et juillet (b) 2017 sur les quatre sites étudiés (données Météo France)

3. Préparation des échantillons non traités

Pour chaque site étudié et chaque traitement deux échantillons seront découpés en plaques de 1 x 1 cm² (Figure 40) dont l’une sera analysée en surface et l’autre sera enrobée à froid dans une résine époxy puis polie mécaniquement. L’éthanol est utilisé comme lubrifiant plutôt que l’eau afin d’éviter toute modification chimique des phases qui composent la couche de produits de corrosion. Le polissage se fait à l’aide de papiers abrasifs au carbure de silicium (SiC, grades 320 à 4000) puis à l’aide de suspensions diamantées (3 et 1 µm).

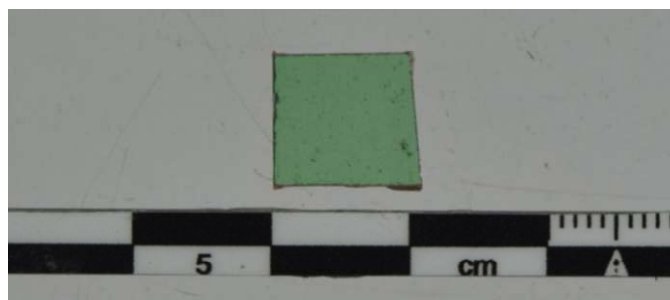


Figure 40 : Echantillon en cuivre de la toiture de la cathédrale de Metz de 1x1 cm²

Après l’étude du métal non attaqué et des couches de produits de corrosion une attaque chimique est réalisée à l’aide d’une solution de perchlorure de fer (III)³ afin d’étudier la microstructure du métal.

³ Solution de FeCl₃ : 120 mL d’eau distillée, 30 mL d’acide chlorhydrique à 37% et 10g de perchlorure de fer anhydre.

4. Application des traitements de protection

4.1. *Cire microcristalline*

La cire microcristalline étudiée est la cire Cosmolloïd car elle est plus couramment utilisée par les restaurateurs. La qualité du traitement à la cire microcristalline est tributaire de la qualité de son application. Aussi, dans ce travail, il a été choisi de sélectionner les échantillons de Strasbourg pour étudier l'efficacité de la cire. En effet, ces derniers, préparés par une restauratrice expérimentée du LRMH, ont fait l'objet des mêmes gestes de préparation. Il sera donc possible de comparer les résultats obtenus lors de notre travail avec ceux de la précédente étude qui a été faite sur ces échantillons [58,63]. La cire Cosmolloïd en solution dans du White Spirit a été appliquée sur les échantillons en cuivre de Strasbourg de deux façons différentes :

- **Une application dite en « une passe » à chaud** qui consiste à appliquer la cire au pinceau sur l'échantillon chauffé à environ 60°C jusqu'à saturation de la couche de produits de corrosion. La cire est ensuite laissée à sécher pendant 24h et lustrée à la brosse douce.
- **Une application dite en « deux passes » à froid** consistant à chauffer l'échantillon à environ 60°C pour sécher la surface, puis à arrêter le chauffage et à appliquer au pinceau une première passe de cire à froid. La deuxième passe de cire à froid est ensuite appliquée après 24h de séchage. Après une dernière étape de séchage durant 24h la cire est lustrée à la brosse douce.

4.2. *Traitement décanoate*

Comme il a été montré dans l'étude bibliographique la solution de décanoate semble la plus efficace parmi les différentes longueurs de chaînes de carbone insaturées possibles. En effet ces chaînes sont suffisamment longues pour fournir une bonne protection mais ne sont toutefois pas assez longues pour entraîner la formation de micelles empêchant la dissolution du carboxylate et donc la préparation d'une solution de traitement utilisable. De plus le transport du traitement dans les pores des couches de corrosion ne pourrait se faire.

Deux solutions de décanoate ont été préparées : une solution basique de décanoate de sodium NaC_{10} (0,1M) et une solution d'acide décanoïque HC_{10} (30g/L).

- La solution de décanoate de sodium est préparée par dissolution de HC₁₀ solide dans une solution de soude NaOH à 0,1M. La solution obtenue a un pH basique (8,5).
- La solution d'acide décanoïque est préparée par dissolution d'acide décanoïque (30g/L) dans un milieu hydro-organique (50% eau – 50% éthanol). Le pH de la solution d'acide décanoïque ainsi préparée est de 3.

Deux modes d'application sont utilisés pour traiter les échantillons :

- **Au pinceau** en deux passes et quatre passes : entre chaque passe un séchage à l'air libre d'environ 1h est effectué [89]. Ce mode d'application est adapté pour l'application des traitements de protection sur les statues.
- **Par immersion** dans la solution de traitement : les échantillons sont laissés dans la solution de traitement durant 1 min, 5 min, 30 min, 1h, 2h et 3h. Ce mode d'application a été choisi car il permet d'éviter le paramètre d'efficacité inhérent à l'applicateur.

Pour certaines techniques analytiques une solution d'acide décanoïque dopé au carbone 13 à 10% (Figure 41) a été utilisée afin de différencier le carbone provenant du traitement et le carbone provenant de la résine d'enrobage.

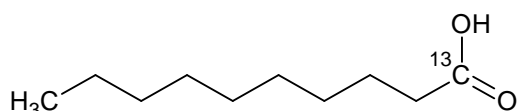


Figure 41 : Acide décanoïque dopé au carbone-13 (10%)

Après application du traitement HC₁₀ les échantillons sont séchés pendant 12h à l'étuve à 80°C. Ensuite, afin de limiter le contact entre la résine d'enrobage et la couche de traitement de protection, les échantillons sont enroulés dans une feuille d'étain de 12 µm d'épaisseur avant enrobage dans cette résine époxy (Figure 42). Les coupes transverses sont ensuite réalisées et polies à l'eau, les traitements étant solubles dans l'éthanol, au papier abrasif carbure de silicium (SiC, de 320 à 4000) dans un premier temps puis aux suspensions diamantées (3 et 1 µm).

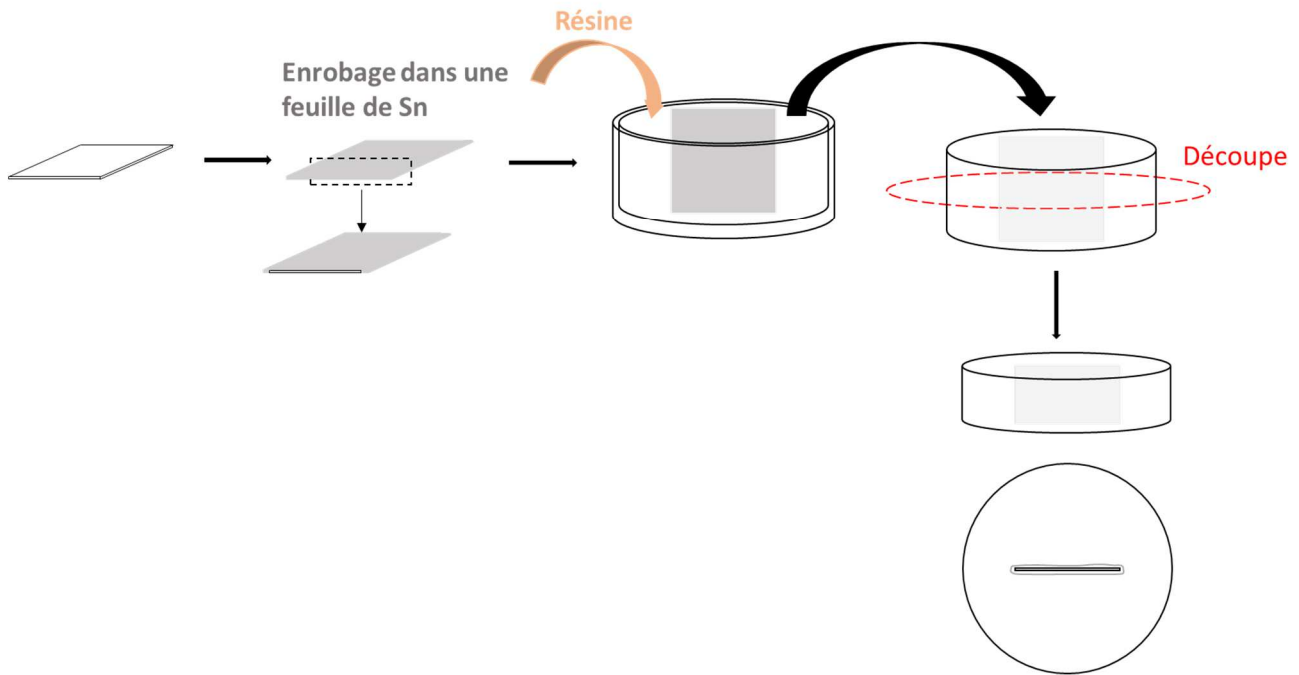


Figure 42 : Schéma de la préparation des échantillons en coupe transverse

III. Remise en corrosion

1. Immersion dans l'eau deutérée

Afin d'évaluer l'efficacité des différents traitements de protection les échantillons sont immergés dans du D_2O . L'utilisation de l'eau deutérée permettra par la suite d'étudier la pénétration de l'eau dans les échantillons par détection de la quantité de deutérium résiduel dans la couche, qui pourra être aisément distingué des autres phases initialement présentes et contenant de l'hydrogène. Les surfaces de coupe des échantillons sont enrobées, avant d'être immergés, dans une résine polyuréthane⁴ de façon à isoler de la solution ces surfaces dont les porosités latérales ont été ouvertes par la coupe. Lors de cette opération on prend soin de ne pas couvrir la surface de la couche de produits de corrosion. Cette opération permet de garantir que l'eau deutérée ne puisse pénétrer dans la couche de produits de corrosion que par la surface extérieure de l'échantillon (Figure 43).

Les échantillons ainsi préparés sont ensuite immergés dans le D_2O durant 1 mois et 4 mois, puis séchés à l'air libre. La résine polyuréthane est découpée à l'aide d'une scie diamant et l'échantillon est enrobé dans une résine époxy, découpé et polie afin d'obtenir une section transverse (Figure 44).

⁴ Le temps de séchage de la résine polyuréthane étant très court (environ 30 minutes) l'éventualité d'une pénétration de la résine dans les couches de corrosion est donc relativement faible et limitée aux bords de l'échantillon.

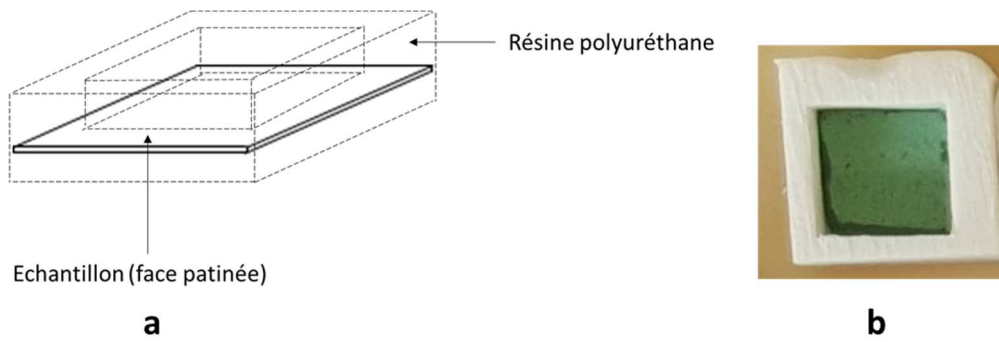


Figure 43 : Schéma de l'enrobage d'un échantillon dans une résine polyuréthane (a) et échantillon de Metz protégé par une résine polyuréthane (b)

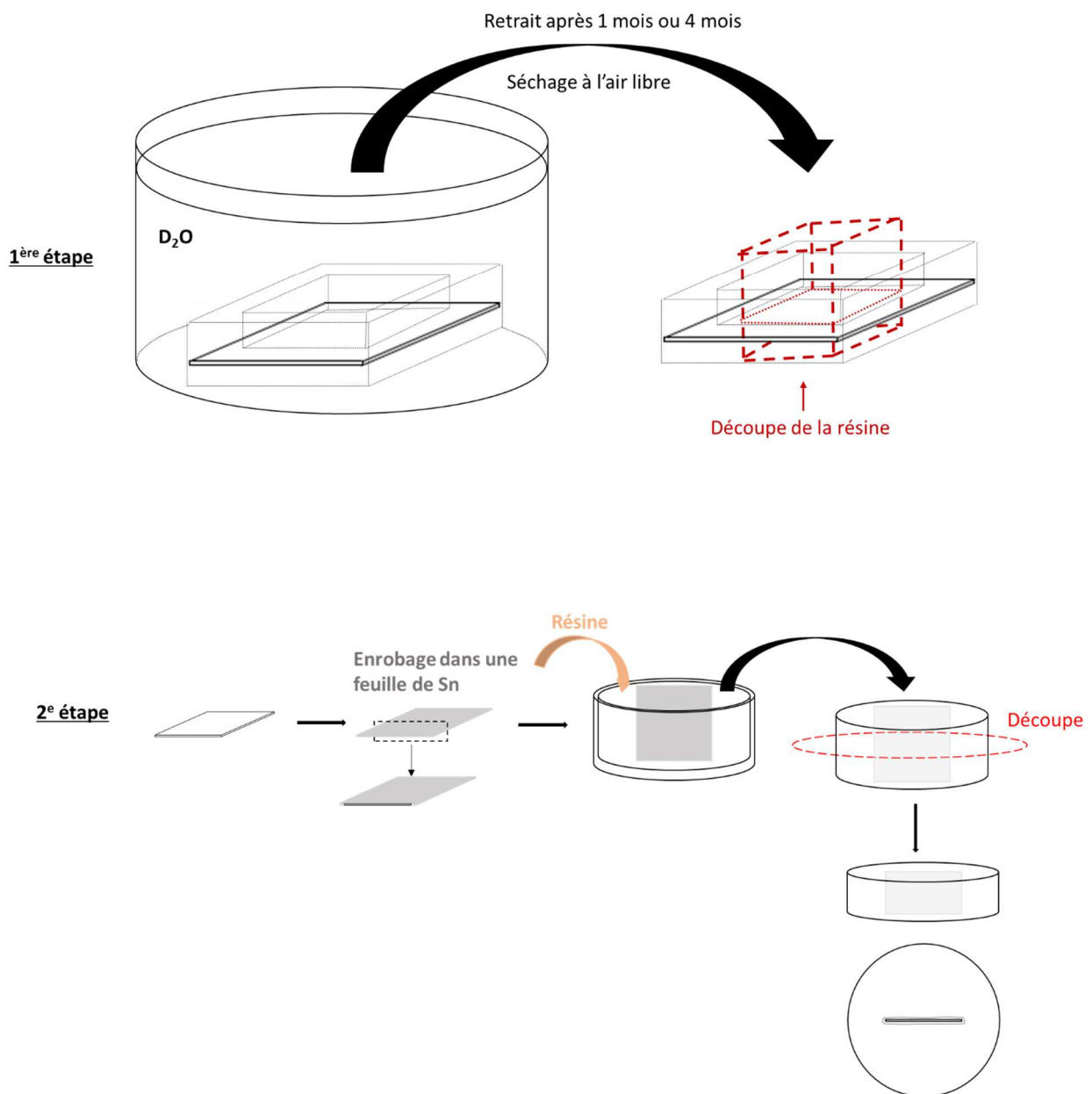


Figure 44 : Schéma récapitulatif de l'immersion des échantillons dans le D_2O et de leur préparation en coupe transverse

2. Montage de remise en corrosion sous ^{18}O et D

La remise en corrosion des échantillons a été faite à l'aide d'un montage étanche permettant de simuler les cycles d'humidité relative sous atmosphère dopée en oxygène 18 et en présence de D_2O (Figure 45). Un gaz composé d'un mélange de 75 % de diazote et de 25 % d' $^{18}\text{O}_2$ a été utilisé pour reproduire l'air atmosphérique [136]. Ainsi, l'oxygène 18 qui sera détecté par la suite dans les échantillons proviendra uniquement des phases formées au cours de cette remise en corrosion sous atmosphère dopée.

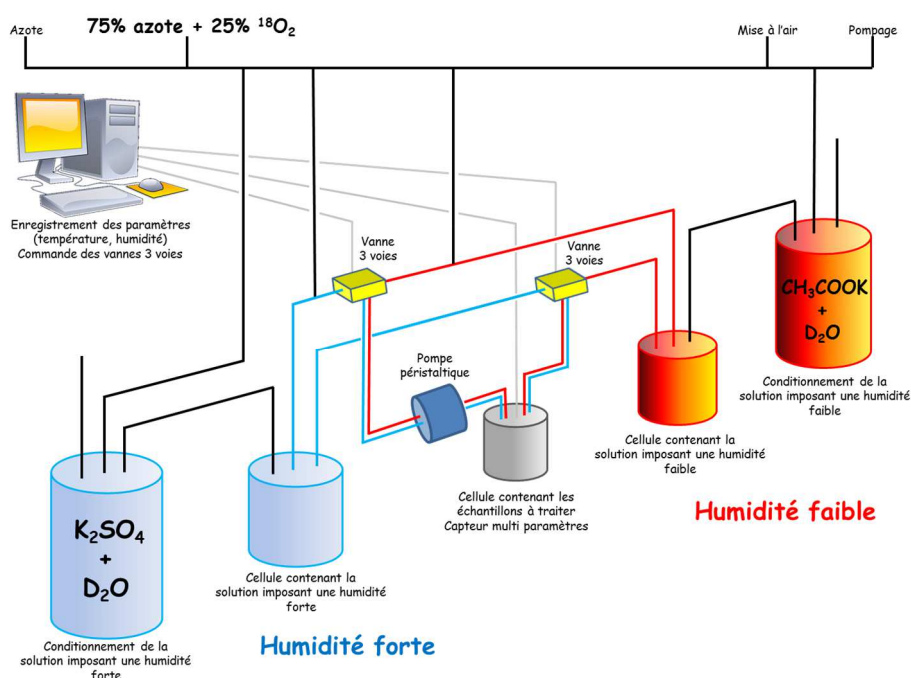


Figure 45 : Schéma du montage de remise en corrosion sous atmosphère dopé en D et en ^{18}O

Cinq cellules contenant les mêmes échantillons préparés dans la résine polyuréthane (cf page 100) sont connectées en parallèle au montage (Figure 46a et Figure 46b). Elles seront connectées pendant différentes durées. Les cellules sont toutes équipées d'un capteur d'humidité relative et de température afin de suivre ces paramètres tout au long de l'expérience. Le gaz est transmis aux cellules grâce à une pompe péristaltique et de chaque côté du montage sont disposées deux cellules contenant les solutions saturées permettant d'imposer une humidité haute et une humidité basse.

L'humidité basse est imposée par une solution d'acétate de potassium CH_3COOK saturée (22,8 % à 25°C) et l'humidité haute par une solution de sulfate de potassium K_2SO_4 saturée (97,4 % à 25°C). Ces deux solutions saturées sont préparées dans le D_2O ce qui permettra, par détection du deutérium dans les couches de corrosion, de détecter la pénétration de l'eau dans le système. Deux électrovannes

à commande automatique permettent de connecter le réacteur expérimental alternativement à la cellule « humidité basse » et à la cellule « humidité haute ». Les températures et les humidités relatives à l'intérieur de chaque cellule sont recueillies à l'aide de capteurs (Figure 46c) et transmises à un ordinateur qui va contrôler le cyclage. Lorsque les humidités relatives atteignent le seuil haut (75%) le logiciel contrôlant la pompe péristaltique va imposer une baisse de ces humidités relatives jusqu'à atteindre le seuil bas (50%). Les paramètres de cyclage sont détaillés sur la Figure 47.

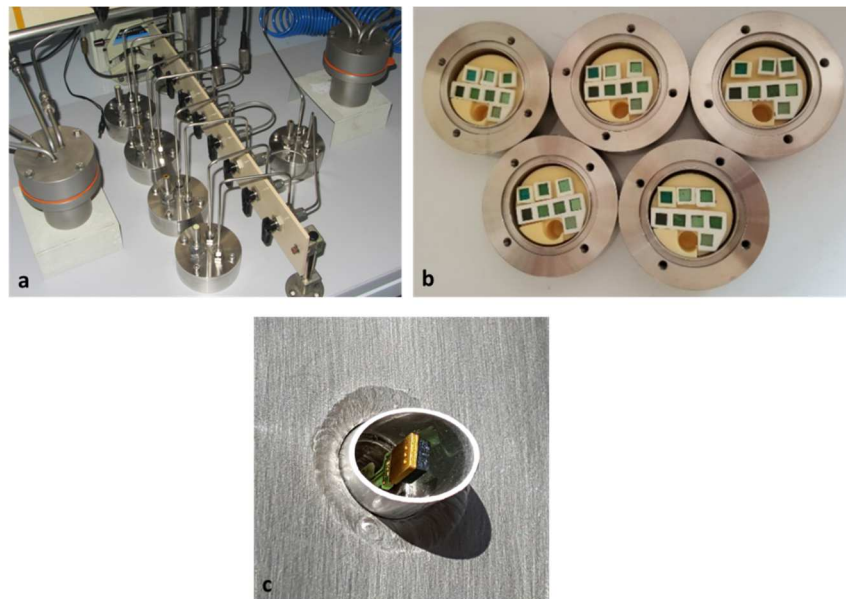


Figure 46 : Cellules du montage en parallèle (a), échantillons avec résine polyuréthane placés dans les cellules (b), capteurs d'humidité et de température sur les couvercles des cellules (c)

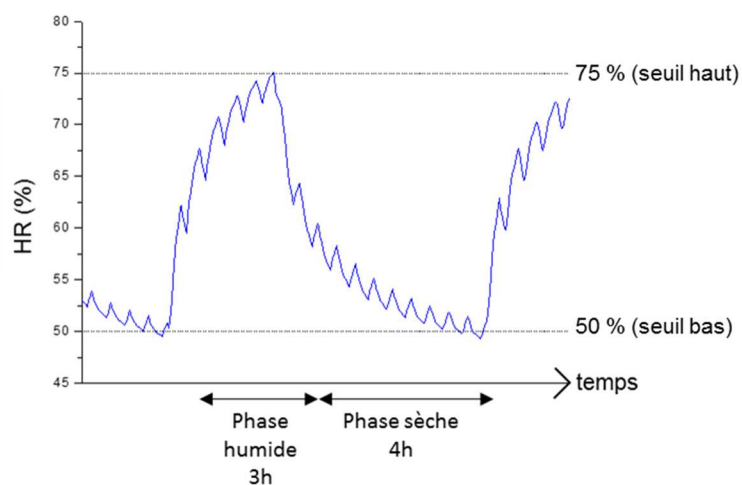


Figure 47 : Exemple de cyclage humidité haute/humidité basse dans une cellule du montage

IV. Altération artificielle

L'altération des surfaces traitées permet d'évaluer la tenue des différents traitements de protection dans le temps.

1. Altération par rayonnement UV

L'une des causes de la dégradation des traitements de protection appliqués sur les statues exposées en extérieur est le rayonnement UV. En Europe la dose moyenne annuelle de rayonnement UV est d'environ 1100 kJ/m^2 [137]. Afin de simuler en accéléré l'altération par rayonnement UV une lampe mercure équipée d'un filtre 320-390 nm (filtre UVB) est utilisée (Figure 48). Les échantillons de 1 cm^2 vont recevoir en quelques minutes une dose équivalente à deux ans d'exposition (la dose exprimée pour une surface de 1 m^2 est ramenée à une surface de 1 cm^2) soit $0,2 \text{ kJ/cm}^2$.

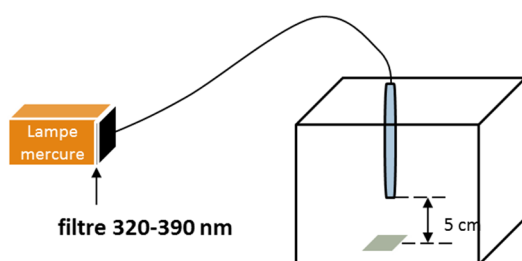


Figure 48 : Schéma du montage d'altération par UVB

Les échantillons ainsi altérés sont ensuite protégés sur la face inférieure et sur les quatre côtés par la résine polyuréthane et immergés dans l'eau deutérée (cf page 100). Après un mois d'immersion ils sont séchés, la résine polyuréthane est retirée, les échantillons enrobés dans une résine époxy et préparés en sections polies.

2. Altération par lixiviation

Une autre cause de la dégradation des traitements de protection en milieu extérieur est la lixiviation par les eaux de précipitations. Pour simuler l'exposition à la pluie un montage a été développé (Figure 49) afin de faire tomber la solution en goutte à goutte à la surface des échantillons inclinés à 45° . Le débit d'écoulement est fixé afin de simuler l'équivalent de la quantité de pluie relevée sur une année en France (données Météo France, voir Annexes). La même quantité d'eau a été versée sur chaque

échantillon, soit 20,16 L d'eau, avec un débit de 0,034 mL/s (ou 0,12 L/h). La simulation de deux ans de pluie a été effectuée sur une semaine.



Figure 49 : Montage de lixiviation

Après une simulation de deux ans d'exposition⁵ les échantillons sont découpés pour ne considérer que la partie où les gouttes d'eau sont tombées et se sont écoulées (Figure 50). Ces échantillons sont immergés dans le deutérium en suivant le protocole détaillé précédemment (cf page 100).

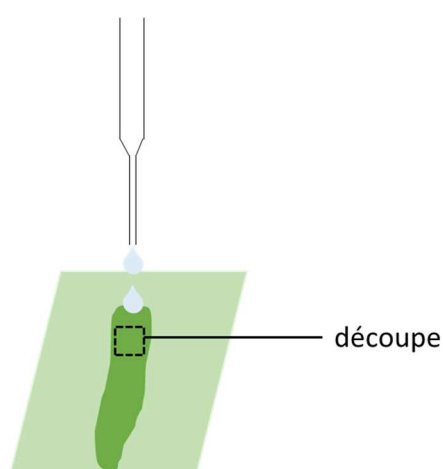


Figure 50 : Schéma de la découpe des échantillons lixiviés

Le Tableau 5 regroupe les expériences de remise en corrosion ainsi que les dégradations artificielles qui ont été effectuées sur les différents traitements de protection. Le Tableau 6 quant à lui regroupe tous les échantillons étudiés ainsi que les techniques d'analyses utilisées.

⁵ A noter que l'expérience n'inclut pas de phase de séchage entre les pluies, la simulation de deux ans n'est donc à considérer qu'en terme de quantité d'eau vue par l'échantillon et les résultats obtenues pour les différents échantillons seront seulement comparés entre eux et n'apporteront pas d'informations quant aux durées précises de tenue des traitements.

Tableau 5 : Récapitulatif des expériences de remise en corrosion et de dégradation

Echantillons	Traitements			Dégradation	Remise en corrosion	
Metz (témoin)					Immersion D ₂ O	1 mois
						4 mois
					Montage HR (¹⁸ O et D ₂ O)	6 mois
Metz	Acide décanoïque	Pinceau	2 passes	UV Lixiviation	Immersion D ₂ O	1 mois
						4 mois
						1 mois
		Immersion	1 minute	UV Lixiviation	Immersion D ₂ O	1 mois
						4 mois
					Montage HR (¹⁸ O et D ₂ O)	6 mois
			30 minutes	UV Lixiviation	Immersion D ₂ O	1 mois
						4 mois
					Montage HR (¹⁸ O et D ₂ O)	6 mois
		2 heures	UV Lixiviation	Immersion D ₂ O	1 mois	
					4 mois	
				Montage HR (¹⁸ O et D ₂ O)	6 mois	
Strasbourg (témoin)					Immersion D ₂ O	1 mois
Strasbourg	Cire Cosmolloid	Pinceau	1 passe à chaud	UV Lixiviation	Immersion D ₂ O	1 mois
						4 mois
					Montage HR (¹⁸ O et D ₂ O)	6 mois
					Immersion D ₂ O	1 mois
		2 passes à froid	UV Lixiviation	Immersion D ₂ O	1 mois	
					4 mois	
				Immersion D ₂ O	1 mois	

V. Techniques de caractérisation élémentaires et structurales

1. Porosimétrie mercure

La porosimétrie mercure est une technique qui permet d'étudier la porosité globale ouverte ainsi que la distribution des tailles de pores au sein d'un échantillon. Elle consiste à injecter un liquide non mouillant, le mercure, dans le réseau poral d'un échantillon et de suivre la quantité de liquide introduit en fonction de la pression appliquée [138].

Dans un premier temps les échantillons d'environ 1cm² doivent être séchés afin de permettre au mercure d'avoir accès à tout le réseau poral. Pour cela une lyophilisation est faite sous vide après un premier refroidissement à l'azote liquide. Environ dix échantillons de 1 x 1cm sont introduits (environ 5g d'échantillon) dans le porosimètre afin d'avoir suffisamment de masse d'échantillon pour permettre une analyse statistique. Le mercure est ensuite injecté progressivement en augmentant la pression graduellement. En mesurant le volume cumulé de mercure à chaque incrément de pression (jusqu'à 414 MPa) un diamètre poral équivalent peut être calculé à partir de la formule de Washburn [139] :

$$D = - \frac{4\sigma_{Hg} \cos\theta_{Hg}}{P_{Hg}}$$

avec D le diamètre équivalent de pores, σ_{Hg} la tension superficielle du mercure (0,475 N/m), θ_{Hg} l'angle de contact entre le mercure et l'échantillon solide et P_{Hg} la pression appliquée au mercure.

Les tailles de pores mesurées par cette technique peuvent être à l'échelle nanométrique et micrométrique [140].

2. Test de mouillabilité

Pour évaluer l'hydrophobicité des surfaces protégées à la cire Cosmolloïd et aux traitements décanoate des tests de mouillabilité ont été menés. Ce test repose sur la mesure de l'étalement d'une goutte d'eau sur une surface [141]. Cet étalement est décrit par la loi de Young-Dupré et illustré sur la Figure 51 :

$$\cos\theta = \frac{\gamma_{sv} - \gamma_{sl}}{\gamma_{lv}}$$

avec θ l'angle de contact exprimé en $^{\circ}$, γ_{sv} la tension superficielle de l'interface solide/air, γ_{sl} la tension superficielle de l'interface solide/eau liquide et γ_{lv} la tension superficielle de l'interface eau liquide/air

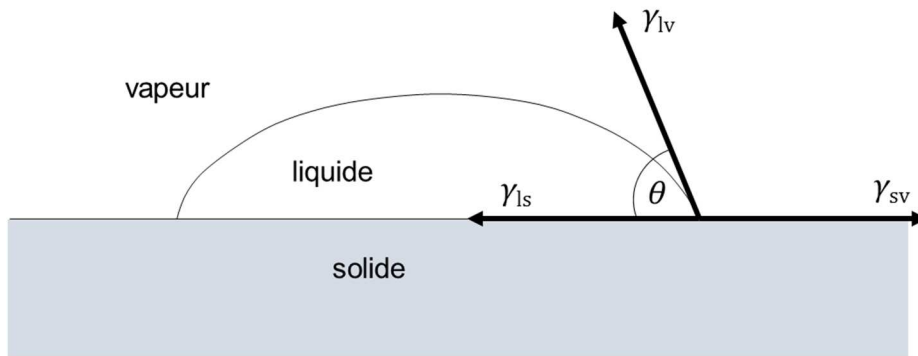


Figure 51 : Schéma de la mesure de l'angle de contact θ entre une goutte d'eau et une surface

L'angle de contact θ entre la goutte d'eau et la surface dépend de la tension superficielle de l'interface liquide/solide et donc, dans le cas où le liquide est l'eau, de la propriété hydrophobe de la surface du solide. Les valeurs de $\cos\theta$ sont comprises entre +1 et -1, avec des valeurs d'autant plus grandes que la surface étudiée est perméable à l'eau.

Pour ce test plusieurs paramètres doivent être fixés pour tous les échantillons [142] :

- La température, la pression et l'humidité relative : les tests ont été faits au même moment pour tous les échantillons afin de limiter des variations liées aux conditions ambiantes (température, humidité relative de l'atmosphère).
- La quantité d'eau déposée : l'angle de contact variant selon la taille de la goutte la quantité d'eau déposée à la surface de l'échantillon a été fixée à 1 μ L.
- La durée d'attente entre le dépôt de la goutte et l'acquisition de la photo a été fixée à 10 secondes (défini lors de l'expérimentation pour permettre la mise au point et la prise de la photo). Ceci permet d'avoir un même temps d'étalement de la goutte à la surface de tous les échantillons.

Les mesures d'angle de contact ont ensuite été faites à l'aide du logiciel Image J sur les différentes photographies obtenues (Figure 52). La comparaison des valeurs des angles de contact

mesurées pour chaque échantillon permettra d'évaluer les différences de mouillabilité, et donc d'hydrophobicité, entre les différents traitements de protection utilisés.

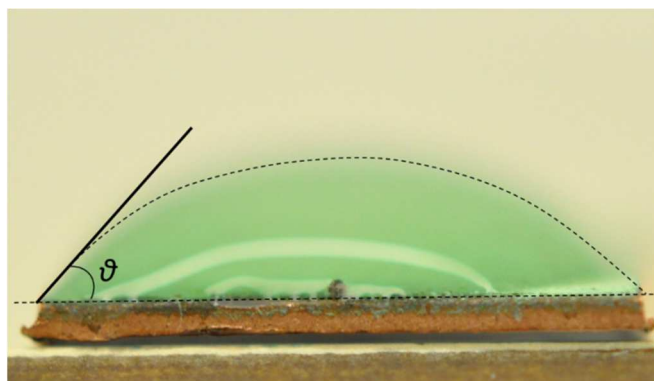


Figure 52 : Photographie d'une goutte d'eau déposée à la surface d'un échantillon en cuivre naturellement patiné (Metz)

3. Techniques de microscopie

3.1. *Microscopie optique*

La microscopie optique permet d'observer la couche de produits de corrosion des échantillons à l'échelle microscopique et donc d'avoir une première information quant à la morphologie de celle-ci ainsi qu'aux épaisseurs des différentes couches qui la composent. Cette technique permet également de visualiser une partie de la porosité des couches d'altération ainsi que d'éventuelles fissures. Les échantillons sont observés en mode réflexion en champ clair à l'aide d'un microscope Olympus BX51 doté de différents objectifs (x5, x10, x20, x50 et x100). Le système d'acquisition est un appareil photo Nikon D600 géré par les logiciels NK-Remote et Micro-Manager.

3.2. *Microscopie électronique à balayage – spectrométrie en dispersion d'énergie (MEB-EDS)*

La microscopie électronique à balayage permet une information complémentaire à l'observation par microscopie optique. Son principe de fonctionnement est largement expliqué dans plusieurs ouvrages [143]. Par couplage avec une détection des rayons X émis par les effets de fluorescence dus aux interactions entre les électrons et l'échantillon cette technique permet également une analyse de composition. On parle alors de spectrométrie en dispersion d'énergie EDS

Avant les analyses en MEB-EDS une métallisation des échantillons est faite par pulvérisation d'une couche de carbone nanométrique (environ 15-20 nm d'épaisseur) afin de rendre leur surface conductrice et d'évacuer les charges.

Le microscope électronique à balayage utilisé est un MEB-FEG JEOL-LSM-7001F dont la source d'électrons est un canon à effet de champ. A partir d'une pointe de tungstène le faisceau d'électrons est généré par émission thermo-ionique et accéléré par une tension de 5 keV à 15 keV. Dans cette étude la tension d'accélération utilisée est de 15 keV pour un courant de sonde de 5 nA afin d'exciter les raies K_{α} et K_{β} caractéristiques des éléments généralement présents dans les couche de produits de corrosions naturelles du cuivre. Concernant l'élément cuivre une tension d'accélération de 20 keV est habituellement choisie pour observer les raies K_{α} et K_{β} , cependant la grande quantité de cuivre dans nos échantillons nous permet de détecter ces raies en ne travaillant qu'à 15 keV et donc de limiter la dégradation des traitements de protection qui sont des composés organiques.

Un détecteur d'électrons rétrodiffusés permet d'obtenir des images en contraste chimique tandis qu'un détecteur d'électrons secondaires nous informe sur la topographie de l'échantillon. Enfin un détecteur SDD (Silicon Drift Detector) et un spectromètre EDS couplés au microscope permettent d'obtenir la composition élémentaire des échantillons. Des analyses par pointés et par zones avec des temps d'acquisition de 60s (pour un nombre de coups d'environ 100 000 coups/s par spectre) ont été effectuées sur les échantillons préparés en coupe transverse. Des cartographies hyperspectrales de taille 256 x 256 pixels avec un temps d'acquisition de 20 ms par pixel, ont été réalisées sur les zones d'intérêt.

Les images et spectres EDS ont ensuite été traitées à l'aide du logiciel AztecTM de Oxford Instruments[®].

Les spectres sont traités par le logiciel AztecTM en utilisant un filtre de type « Top-Hat » pour la déconvolution des pics avant d'appliquer la méthode PhiRoZ. Les quantités ainsi calculées pour chaque teneur considérée sont exprimées en pourcentages élémentaires massiques et normalisées à 100% en considérant tous les éléments présents afin d'obtenir une semi-quantification. La précision de ces pourcentages massiques est de l'ordre de 1% pour les teneurs supérieures à 1% et de 10 % pour les teneurs comprises entre 0,5 % (limite de détection) et 1 %.

4. μSpectroscopie Raman

4.1. *Mode opératoire*

La spectroscopie Raman informe sur la structure cristalline des phases qui constituent l'échantillon, grâce à l'étude des photons émis lors de l'interaction entre le matériau étudié et un rayonnement monochromatique. Son principe de fonctionnement est expliqué dans plusieurs ouvrages [144,145].

Le matériel utilisé lors de cette étude est un spectromètre Raman Renishaw équipé d'un laser Nd-YAG doublé de longueur d'onde 532 nm (laser vert). Le laser est focalisé sur l'échantillon à l'aide d'un microscope optique Leica DMLM doté de 5 objectifs (x5, x20, x50, x50 longue distance et x100). Pour les microanalyses l'objectif x50 est utilisé, permettant ainsi d'avoir un diamètre de faisceau de l'ordre de 1,5 micromètre. La résolution spectrale est de l'ordre de 2 cm^{-1} et la puissance du laser utilisée ne dépasse pas la centaine de microwatts afin d'éviter la transformation des phases analysées par échauffement sous le faisceau.

La calibration du spectromètre est effectuée à l'aide d'un cristal de silicium dont le pic principal est identifié à $520,5 \text{ cm}^{-1}$. Dans le cadre de cette étude l'analyse des échantillons en coupe transverse est faite à l'aide de cartographies en mode point avec un pas de $1,5 \mu\text{m}$. Afin d'interpréter les données expérimentales, des spectres ont été acquis pendant 120 secondes sur des phases de références (cf paragraphe suivant)

Le logiciel Wire de Renishaw® a été utilisé pour l'acquisition des spectres Raman et des cartographies. L'analyse des spectres des différentes phases de référence présentée par la suite permettra de mettre en évidence un pic de forte intensité caractéristique de chaque phase. Pour chaque point de la cartographie l'intensité des pics caractéristiques est reportée sous forme de niveaux de couleurs.

4.2. *Caractérisation des phases de référence*

Pour chaque phase dix spectres ont été enregistrés et un spectre Raman moyen a ensuite été calculé. Ces mesures visent à connaître pour chaque phase les pics caractéristiques permettant de les identifier dans un mélange de phases et de réaliser des cartographies de répartition en considérant les pics significatifs de chaque phase et non sujet au recouvrement par le signal d'autres phases.

4.2.1. Brochantite

Le spectre Raman moyen obtenu sur la brochantite synthétisée est représenté sur la Figure 53. Les nombres d'ondes associés à chaque pic du spectre obtenus sont cohérents avec ceux de la littérature (Tableau 7). Le spectre Raman de la brochantite présente un pic à forte intensité vers 973 cm⁻¹ correspondant à l'élongation symétrique de la liaison S-O.

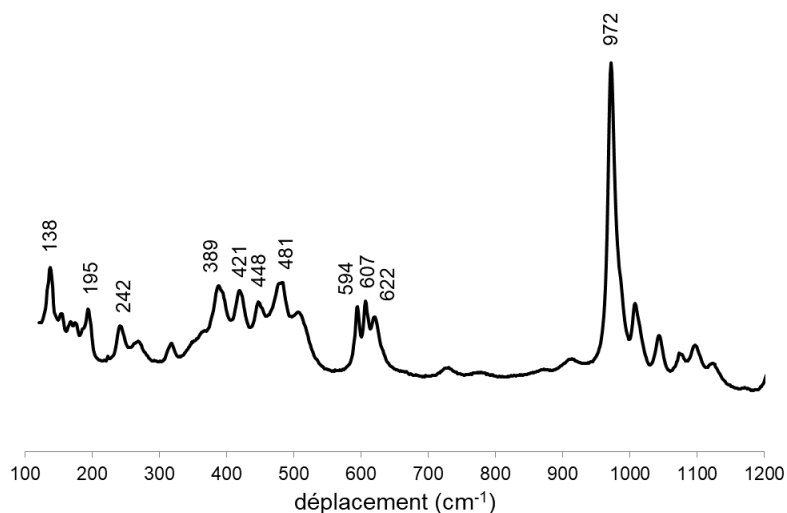


Figure 53 : Spectre μRaman de la brochantite synthétisée

Tableau 7 : Pics Raman (cm⁻¹) de la brochantite synthétisée

Brochantite synthétisée	Brochantite		
	[146]	[147]	[148]
137	139	141	143
195	196		198
242	242	238	243
389	390		387
421	421	415	424
478	481	482	483
594	595	600	597
608	609	608	611
635			
972	973	974	973

4.2.2. Cuprite

Le spectre moyen de 10 acquisitions faites sur la cuprite synthétique est représenté sur la Figure 54. Les positions des quatre pics du spectre sont similaires à celles mentionnées dans la littérature (Tableau 8). Le pic de plus grande intensité à 216 cm⁻¹ et attribué à la liaison Cu-O.

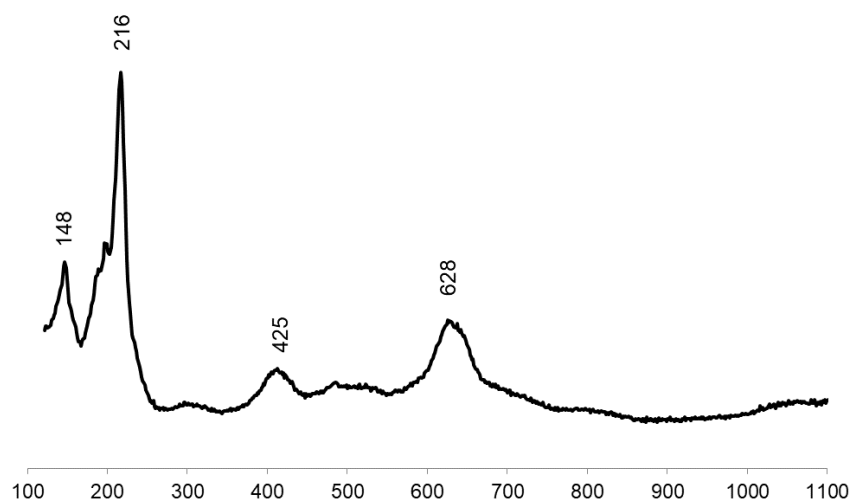


Figure 54 : Spectre μ Raman de la cuprite synthétique

Tableau 8 : Pics Raman (cm^{-1}) de la cuprite synthétique

Cuprite (Sigma Aldrich)	Cuprite		
	[146]	[149]	[150]
148	146	148	153
216	217	218	218
	242		
425			436
628			

4.2.3. Phases chlorées

Les phases chlorées, la paratacamite et la nantokite, ont été étudiées par Spectroscopie Raman de la même manière.

a. Paratacamite

La comparaison du spectre Raman obtenu sur la paratacamite synthétisée (Figure 55) avec les spectres issus de la littérature révèle des pics similaires à l'atacamite et à la paratacamite (Tableau 9). On retrouve une série de pics entre 3300 et 3400 cm^{-1} correspondant aux vibrations des liaisons O-H, tandis que les pics visibles dans la première partie du spectre sont attribuables aux liaisons avec le chlore.

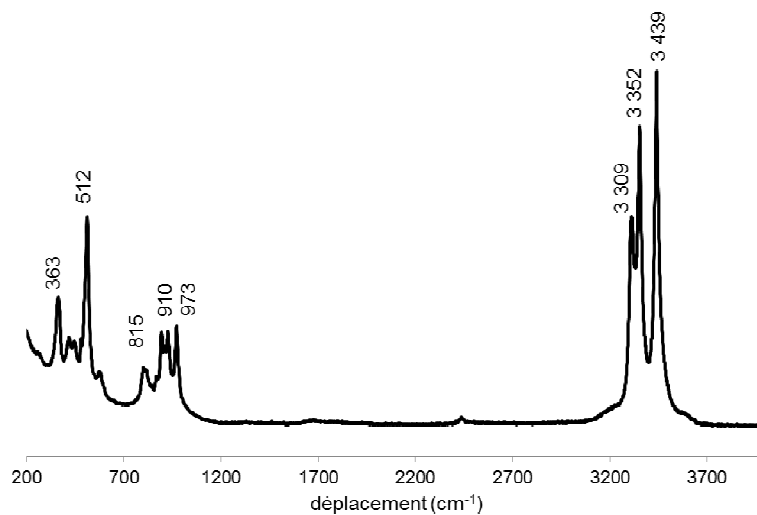


Figure 55 : Spectre μ Raman de la paratacamite synthétisée

Tableau 9 : Pics Raman (cm^{-1}) de la paratacamite synthétisée

Paratacamite synthétisée	Atacamite	Paratacamite
	[146]	[147]
363	361	364
512	511	511
815	818	
	846	
910	912	
973	975	970
3309		3311
3352		3355
3439		3441

b. Nantokite

Le spectre Raman enregistré sur la nantokite de référence (Figure 56) montre une série de pics entre 120 et 900 cm^{-1} de très faible intensités ainsi que la présence d'un effet de fluorescence entre 120 et 200 cm^{-1} . Le signal de la nantokite semble donc très difficile à détecter et d'autant plus dans le cas d'un mélange de phases comme cela est le cas dans les couches de corrosion.

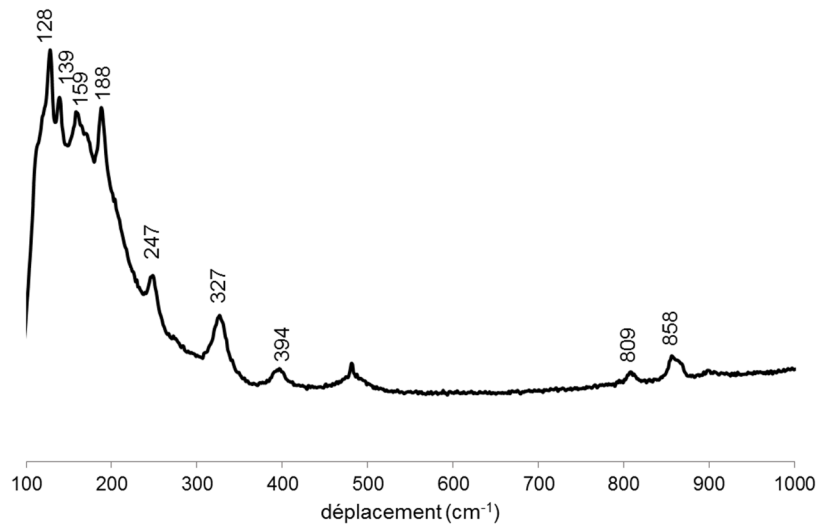


Figure 56 : Spectre μ Raman de la nantokite synthétique

4.2.4. Cire Cosmolloïd

Le spectre de la cire Cosmolloïd (Figure 57) présente une série de pics entre 1300 et 3000 cm^{-1} attribués aux déformations des liaisons CH_2 , tandis que des pics à 1131 et 1061 cm^{-1} sont attribués respectivement aux élongations des liaisons C-C et C-O. En plus d'être cohérents avec la structure des cires microcristallines ces pics correspondent à ceux relevés dans la littérature (Tableau 10).

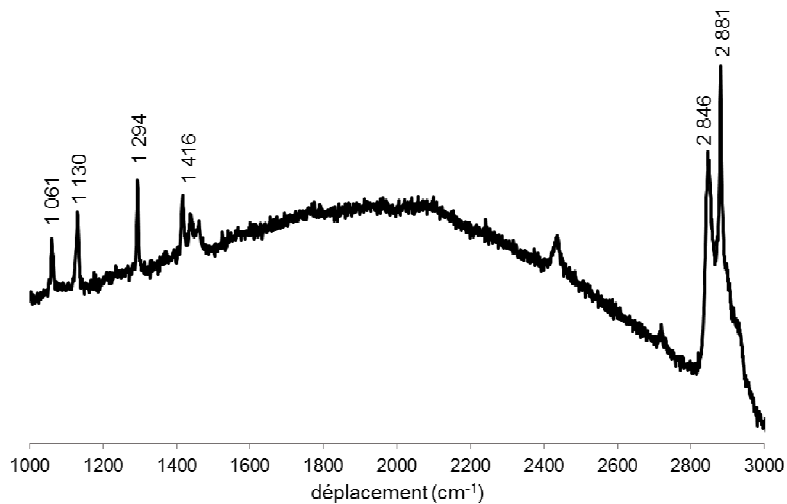


Figure 57 : Spectre μ Raman de la cire Cosmolloïd

Tableau 10 : Pics Raman (cm^{-1}) de la cire Cosmolloïd

Cosmolloïd	[151]	
1061	1062	$\nu(\text{C-O})$
1130	1130	$\nu(\text{C-C})$
1294	1296	$\delta(\text{CH}_2)$
1416	1419	$\delta(\text{CH}_2)$
	1440	$\delta(\text{CH}_2)$ asymétrique
2846	2847	$\nu(\text{CH}_2)$ asymétrique
2881	2882	$\nu(\text{CH}_2)$ asymétrique

4.2.5. Phases décanoate

L'observation des spectres Raman de l'acide décanoïque (Figure 59) et du décanoate de sodium (Figure 58) montre une série de pics communs aux deux phases. Entre 1200 cm^{-1} et 3000 cm^{-1} les pics correspondent aux déformations des liaisons CH_2 tandis que les pics observés sur les deux spectres entre 800 cm^{-1} et 1200 cm^{-1} sont attribués aux déformations des liaisons C-C. Le spectre du décanoate de sodium présente également un pic à 217 cm^{-1} tandis que sur le spectre de l'acide décanoïque ce pic est observé à 229 cm^{-1} .

Le spectre Raman du décanoate de cuivre (Figure 60) présente également une série de pics entre 1200 cm^{-1} et 3000 cm^{-1} attribués aux déformations des liaisons CH_2 et une autre entre 1000 cm^{-1} et 1200 cm^{-1} correspondant aux déformations des liaisons C-C. Enfin les pics observés entre 230 cm^{-1} et 400 cm^{-1} sont attribués aux déformations des liaisons Cu-O.

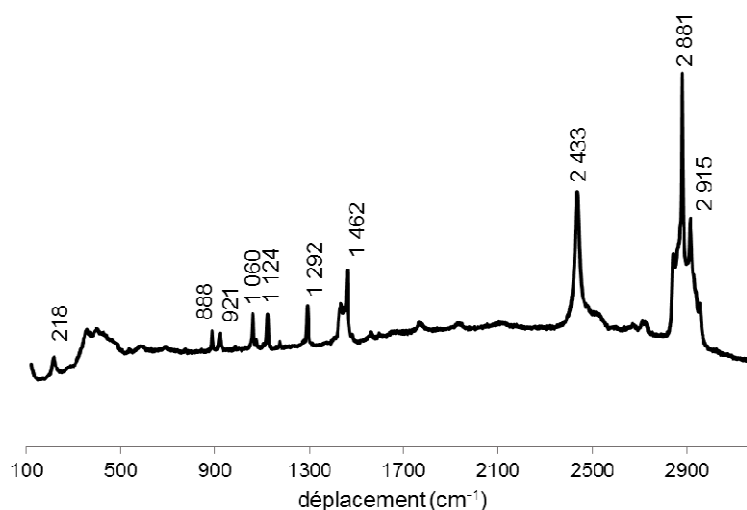


Figure 58 : Spectre μ Raman du décanoate de sodium

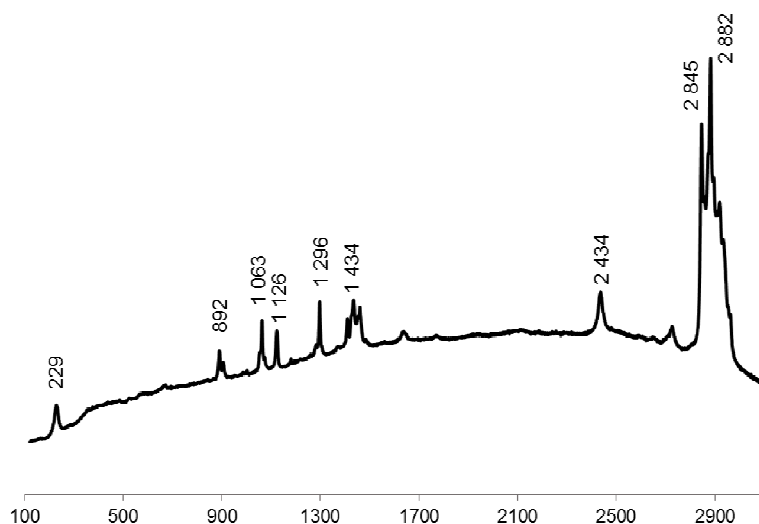


Figure 59 : Spectre μ Raman de l'acide d cannoique

Tableau 11 : Pics Raman (cm^{-1}) du décanoate de sodium et de l'acide d cannoique

Décanoate de sodium	Acide d�cannoique	Acide palmitique [128]	
218			
	229		
888	892	891	$\delta\text{CH}_3 + \nu(\text{C-C})$
1060	1063	1062	$\nu(\text{C-C}) + \delta(\text{C-C-C})$
1124	1126	1128	$\nu(\text{C-C}) + \delta(\text{C-C-C})$
		1172	δCH_2
1292	1296	1294	δCH_2
1462	1434	1437	δCH_2
2433	2434		
	2845		$\nu(\text{CH}_2)$ symétrique
2881	2882		$\nu(\text{CH}_2)$ asymétrique

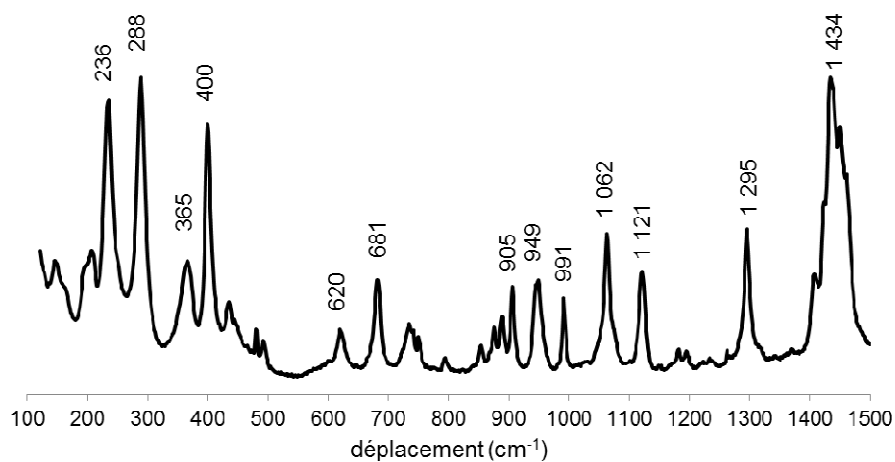


Figure 60 : Spectre μ Raman du décanoate de cuivre

Tableau 12 : Pics Raman (cm^{-1}) du décanoate de cuivre

Décanoate de cuivre	
236	$\nu(\text{Cu-O})$
288	$\nu(\text{Cu-O})$
365	$\nu(\text{Cu-O})$
400	$\nu(\text{Cu-O})$
620	
681	
905	
949	
991	
1062	$\nu(\text{C-C}) + \delta(\text{C-C-C})$
1121	$\nu(\text{C-C}) + \delta(\text{C-C-C})$
1295	$\delta(\text{CH}_2)$
1434	$\delta(\text{CH}_2)$

4.2.6. Recouvrements entre les spectres des différentes phases

La superposition des spectres Raman de la brochantite et de la cuprite (Figure 61) permet d'identifier pour chaque phase des pics caractéristiques et distinctifs à 218 cm^{-1} pour la cuprite et à 972 cm^{-1} pour la brochantite, qui seront ciblés pour réaliser des cartographies sur les échantillons en coupe transverse. La comparaison de ces spectres avec celui de la résine permet également de voir que ces pics caractéristiques ne se superposent à aucun des pics de la résine. La limite couche de produits de corrosion/résine pourra donc bien être définie.

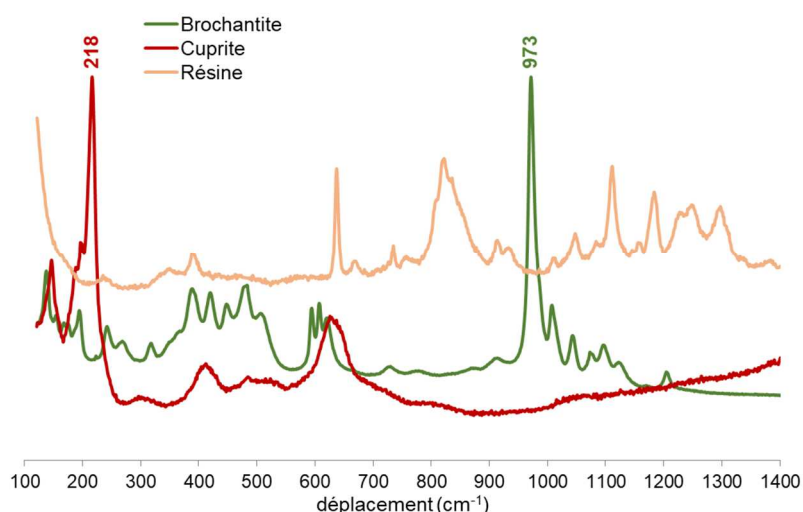


Figure 61: Spectres μ Raman de la brochantite (vert), de la cuprite (rouge) et de la résine époxy (jaune)

La superposition des spectres de la paratacamite et de la nantokite avec celui de la résine d'enrobage (Figure 62) met en évidence la présence de pics caractéristiques pour chacune des phases qui ne superposent pas : les pics à 128 et 188 cm^{-1} pour la nantokite et le pic à 512 cm^{-1} pour la paratacamite. La superposition des spectres de la paratacamite et de la nantokite aux spectres de la brochantite et de la cuprite révèle un pic à 512 cm^{-1} non superposé aux pics des autres phases (Figure 63)

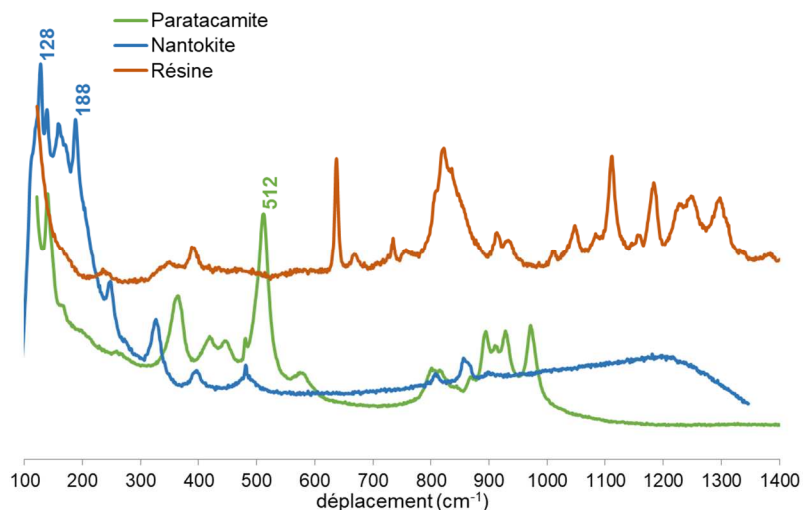


Figure 62 : Spectres μ Raman de la paratacamite (vert), de la nantokite (bleu) et de la résine époxy (jaune)

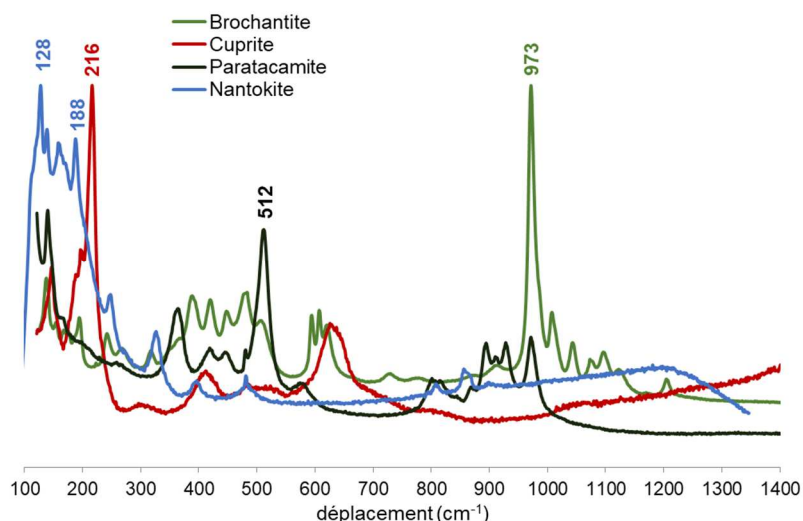


Figure 63 : Spectres μ Raman de la brochantite (vert), de la cuprite (rouge), de la paratacamite (vert foncé) et de la nantokite (bleu)

De la même façon la superposition du spectre de la cire Cosmolloïd et des spectres de la brochantite, de la cuprite et de la résine époxy (Figure 64) met en évidence deux pics caractéristiques de la cire à 1061 cm^{-1} et 1131 cm^{-1} et qui pourront être ciblés par la suite pour visualiser ce traitement dans la couche de produits de corrosion.

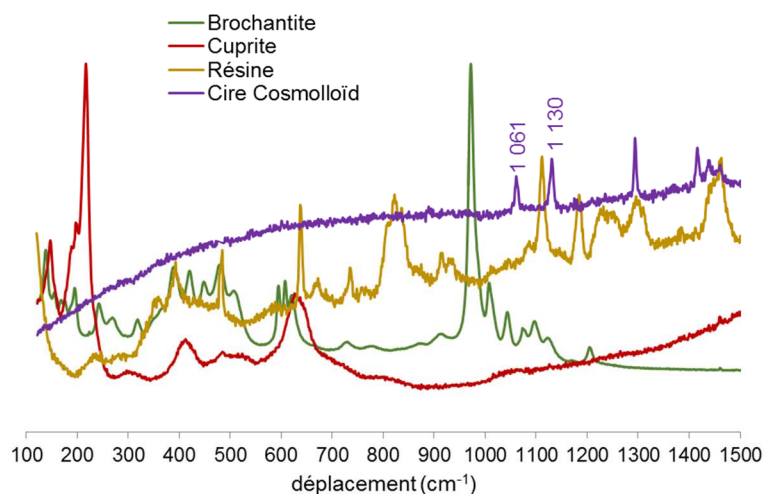


Figure 64 : Spectres μ Raman de la brochantite (vert), de la cuprite (rouge), de la cire Cosmolloïd (violet) et de la résine époxy (jaune)

Dans le cas des traitements carboxylates nous cherchons également un pic caractéristique du décanoate de cuivre $\text{Cu}(\text{C}_{10})_2$ qui nous permettrait de le différencier des phases présentes dans la couche de produits de corrosion. La superposition des spectres du $\text{Cu}(\text{C}_{10})_2$, de la brochantite et de la cuprite (Figure 65) met en évidence un pic à 288 cm^{-1} qui pourra être utilisé pour identifier le traitement à l'intérieur de la couche de produits de corrosion. De plus l'absence de pic à 288 cm^{-1} sur le spectre de la résine époxy permettra, comme dans le cas de la cire, de dissocier le traitement carboxylate de la résine. Dans un second temps, la comparaison des spectres de $\text{Cu}(\text{C}_{10})_2$, de l'acide décanoïque HC_{10} et du décanoate de sodium NaC_{10} valide l'utilisation du pic à 288 cm^{-1} pour confirmer la réaction du traitement carboxylate avec la couche de produits de corrosion (Figure 66). En effet celui-ci n'apparaît ni sur le spectre du NaC_{10} ni sur celui de l' HC_{10} .

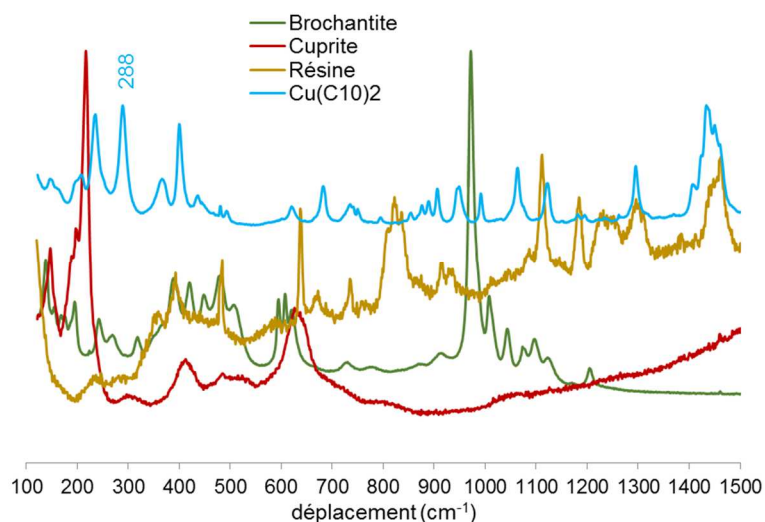


Figure 65 : Spectres μ Raman de la brochantite (vert), de la cuprite (rouge), du décanoate de cuivre (bleu) et de la résine époxy (jaune)

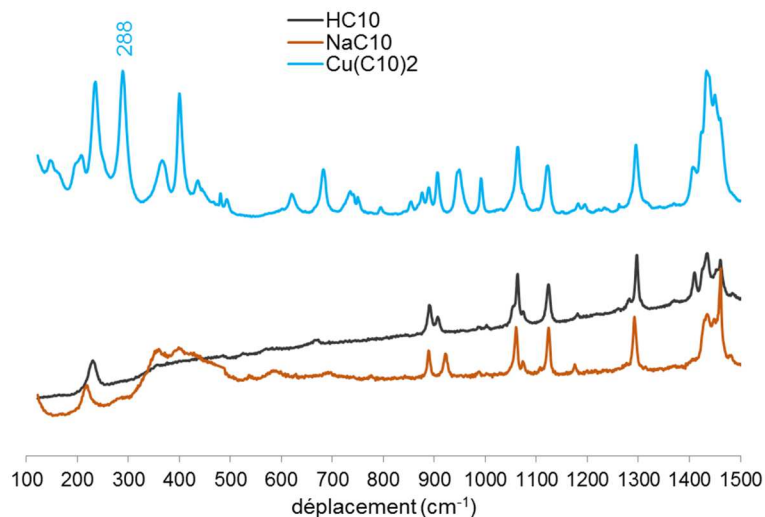


Figure 66 : Spectres μ Raman du décanoate de cuivre (bleu), de l'acide décanoïque (gris) et du décanoate de sodium (orange)

L'étude des phases de référence a permis d'identifier pour chacune d'elle les pics caractéristiques et distinctifs par spectroscopie Raman (Tableau 13) qui seront utilisés par la suite lors de l'étude des échantillons pour différencier les phases et les traitements de protection dans les cartographies.

Tableau 13 : Récapitulatif des pics Raman des phases présentes dans les couche de produits de corrosions naturelles du cuivre et des traitements de protection étudiés

Phases	Cuprite	Brochantite	Atacamite/ Paratacamite	Nantokite	Cu(C ₁₀) ₂	Cire Cosmolloïd
Pics Raman caractéristiques (cm⁻¹)	218	973	512	128 ou 188	288	1061 ou 1130

5. μDiffraction des rayons X

5.1. Mode opératoire

La diffraction des rayons est une technique de caractérisation des matériaux et elle permet d'étudier la structure cristalline. Elle repose sur l'interaction de rayons X avec les phases cristallines. Le faisceau de rayon X émis est diffracté par certaines familles de plans réticulaires (hkl) selon la loi de Bragg :

$$n\lambda = 2d_{hkl}\sin\theta$$

où n : ordre de diffraction, λ : longueur d'onde du rayon incident, d_{hkl} : distance entre deux plans réticulaires désignés par leurs indices de Miller (hkl), θ : angle de diffraction.

Le dispositif utilisé est un générateur X à anode tournante au Molybdène permettant de produire des rayons X avec une énergie moyenne $E_{k\alpha} = 17,480$ keV et une longueur d'onde associée de $0,70932\text{\AA}$. Le montage est équipé de deux sorties distinctes permettant de travailler avec deux tailles de faisceau. Le dispositif macro-faisceau, avec une taille de faisceau d'environ $100\ \mu\text{m}$ de diamètre a été utilisé en transmission essentiellement sur les poudres des phases de référence. Le dispositif micro-faisceau doté d'une taille d'environ $30 \times 30\ \mu\text{m}^2$ a permis d'effectuer des pointés et des profils sur les échantillons en coupe transverse à l'aide d'une configuration en incidence rasante du dispositif (avec un angle de coupure aux alentours de 1° en 2θ). Cette configuration permet au faisceau de s'étendre sur l'échantillon en un rectangle de $600 \times 30\ \mu\text{m}^2$ environ. Les repérages sur l'échantillon se font grâce à un microscope optique.

Les rayons X diffractés sont récupérés à l'aide d'un détecteur 2D « Image Plate » et l'image de diffraction obtenue est numérisée grâce à un scanner Molecular Dynamic. Le logiciel FIT2D permet ensuite d'intégrer les anneaux de diffraction et d'obtenir un diagramme de diffraction $I=f(2\theta)$.

Les diagrammes de diffraction obtenus sur les échantillons sont comparés aux références de la base de données JCPDS (Joint Committee on Powder Diffraction Standards édité par l'International Center for Diffraction Data).

5.2. Caractérisation des phases de référence

5.2.1. Brochantite

Le diffractogramme enregistré sur la brochantite de synthèse est cohérent avec celui de la base de données JCPDF (Figure 67) confirmant la nature de la phase synthétisée. Le pic observé vers $2,49 \text{ \AA}$ ($5,9$ en 2θ) peut être attribué à du $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ qui n'aurait pas réagi.

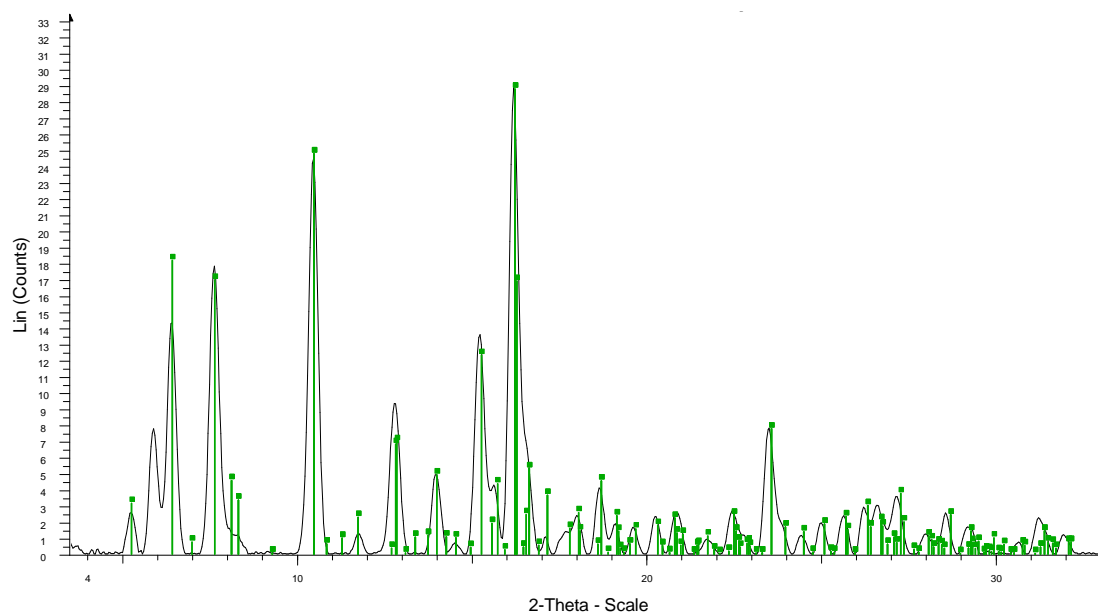


Figure 67 : Diffractogramme de la brochantite $\text{Cu}_4\text{SO}_4(\text{OH})_6$ synthétisée et positions des pics de la brochantite (JCPDF n°087-0454)

5.2.2. Cuprite

De la même façon que pour la brochantite synthétisée la cuprite synthétique de chez Sigma Aldrich a été analysée par diffraction des rayons X. Le diffractogramme obtenu sur poudre est en accord la base de données JCPDF (Figure 68).

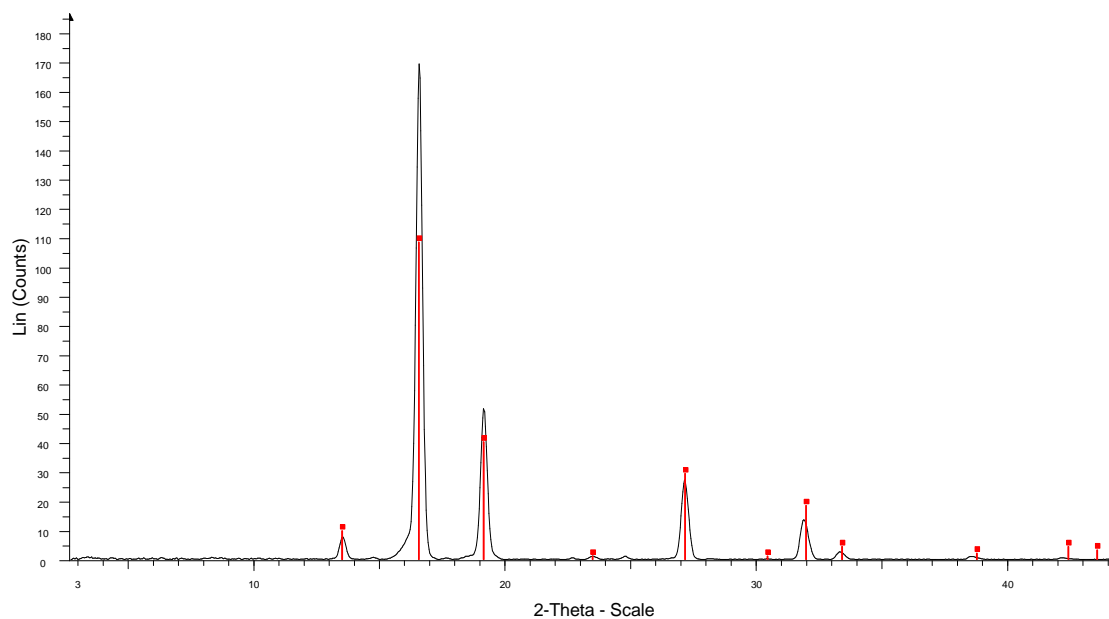


Figure 68 : Diffractogramme de la cuprite (Sigma Aldrich) et position des pics de la cuprite (JCPDF n°078-2076)

5.2.3. Phases chlorées

a. Paratacamite

Le diffractogramme enregistré sur la paratacamite synthétisée (Figure 69) est en bon accord avec celui de la paratacamite de la base de données JCPDS.

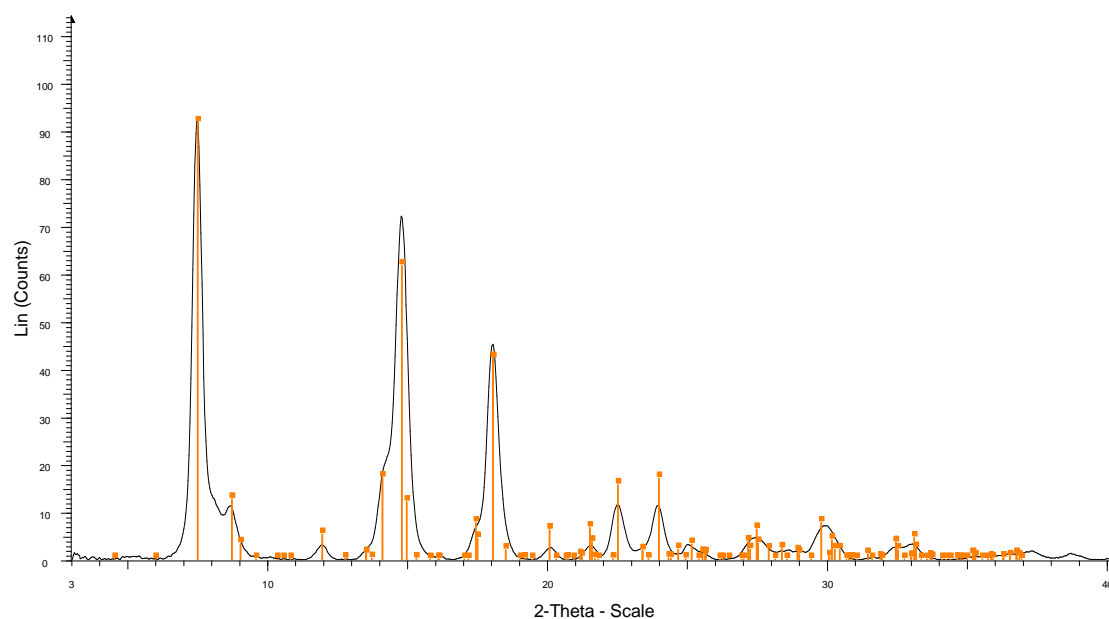


Figure 69 : Diffractogramme de la paratacamite synthétisée et positions des pics de la paratacamite (JCPDF n°087-0679)

b. Nantokite

La nantokite synthétique de chez Sigma Aldrich a de la même façon été analysée par diffraction des rayons X. Le diffractogramme obtenu est en bon accord avec la base de données JCPDF (Figure 70).

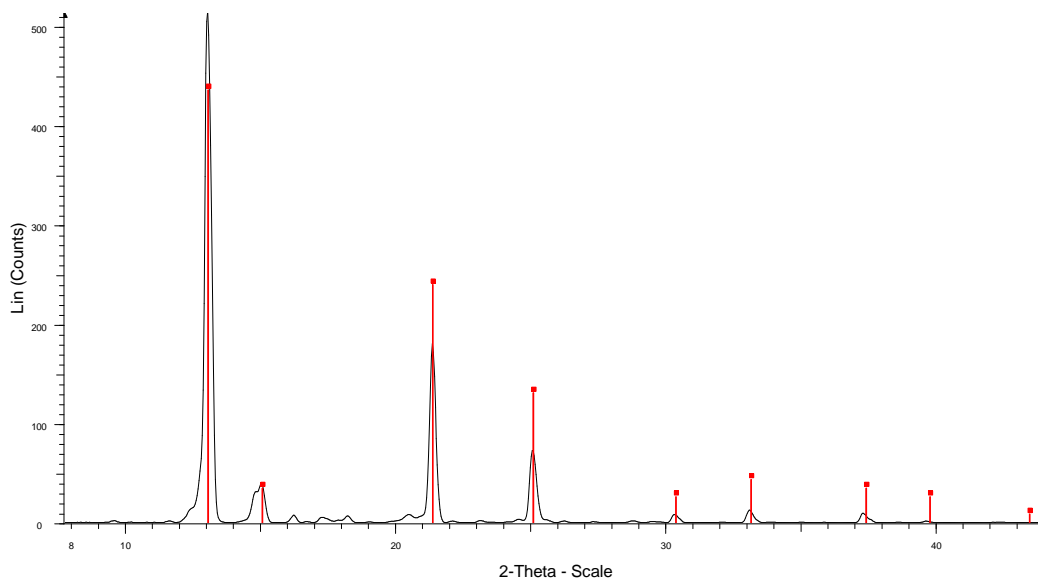


Figure 70 : Diffractogramme de la nantokite et positions des pics de la nantokite (JCPDF n°006-0344)

5.2.4. Cire Cosmolloïd

Pour la cire Cosmolloïd deux pics sont observés, le premier à $4,14 \text{ \AA}$ (9,8 en 2θ) et le second à $3,74 \text{ \AA}$ (10,9 en 2θ) (Figure 71 et Tableau 14).

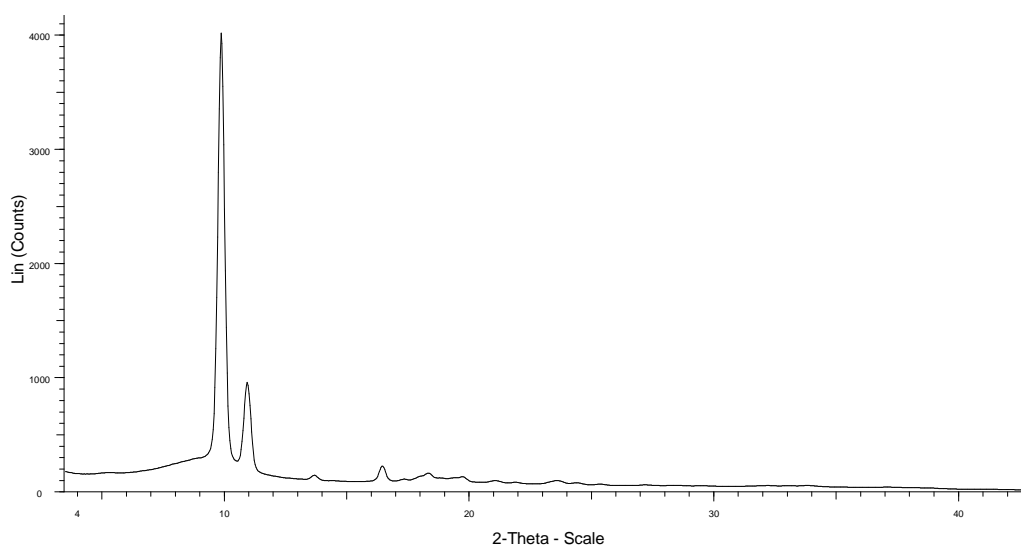


Figure 71 : Diffractogramme de la cire Cosmolloïd

Tableau 14 : Valeurs des distances interréticulaires de la cire Cosmolloïd déterminées à partir du diffractogramme et celles d'une cire microcristalline de la littérature

Cire Cosmolloïd		Cire microcristalline [152]
2θ (°)	d (Å)	d (Å)
9,83	4,14	4,13
10,90	3,74	3,73
16,46	2,48	

Les pics à 4,14 Å et à 3,74 Å sont caractéristiques de la structure orthorhombique des acides gras. Ces courtes distances interréticulaires correspondent en effet à un arrangement des chaînes carbonées relativement proches entre elles [152].

5.2.5. Décanoate de cuivre

Dans le cas du $\text{Cu}(\text{C}_{10})_2$ on observe une série de pics principalement aux faibles angles sur le diffractogramme de cette phase présentée sur la Figure 72. Les pics aux $2\theta = 2,94 ; 4,40 ; 5,04 ; 8,50$ et $9,76$ sont les plus intenses.

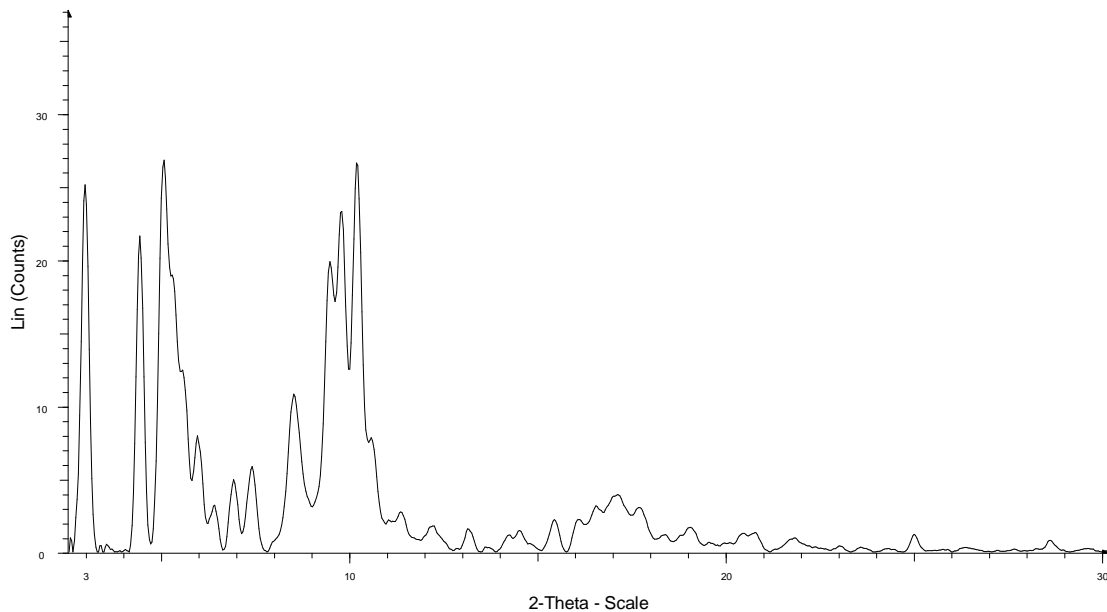


Figure 72 : Diffractogramme du décanoate de cuivre synthétisé

Tableau 15 : Valeurs des distances interréticulaires du décanoate de cuivre synthétisé déterminées à partir du diffractogramme

Cu(C ₁₀) ₂ synthétisée		Cu(C ₁₀) ₂ d'après Mauchauffee[126]
2θ (°)	d (Å)	d (Å)
2,94	13,83	13,44
4,40	9,24	9,05
5,04	8,06	8,01
		7,53
		7,16
5,95	6,83	6,78
6,40	6,36	
6,91	5,88	
7,39	5,50	5,46
8,50	4,79	
9,46	4,30	
9,76	4,17	
10,17	4,00	3,94

La structure cristallographique du décanoate de cuivre synthétisé est similaire à celle de la littérature. On retrouve les deux séries de pics observées lors de différents travaux sur les carboxylates de cuivre et caractéristiques d'une structure en feuillets [126,129]. Les trois premiers pics compris entre 8 Å et 14 Å (où entre 3 et 5 en 2θ sur le diffractogramme) correspondent à la diffraction des plans parallèles qui contiennent l'ion Cu²⁺. Les pics correspondant aux faibles distances interréticulaires entre 4 Å et 7 Å (entre 6 et 10 en 2θ sur le diffractogramme) sont quant à eux attribués au réarrangement des chaînes aliphatiques entre les feuillets.

5.2.6. Recouvrements entre les diagrammes de diffraction

La comparaison des diffractogrammes des différentes phases potentiellement présentes dans les couches de produits de corrosion avec les diffractogrammes des différents traitements de protection utilisé permet là-aussi d'étudier les éventuelles interférences entre les diffractogrammes et de repérer les pics caractéristiques et discriminants pour chaque traitement.

Lorsque l'on superpose le diffractogramme de la cire Cosmolloïd à celui de la brochantite synthétisée et de la cuprite, il apparaît qu'aucun de ces deux pics ne se superpose à ceux de la brochantite (Figure 73). Il en est de même pour les pics correspondant à la cuprite. Il sera donc possible, en ciblant ces deux pics à 4,14 Å (9,83 en 2θ) et à 3,74 Å (10,90 en 2θ), de différencier la cire Cosmolloïd des phases qui constituent la couche de produits de corrosion des échantillons lors des analyses sur coupe transverse.

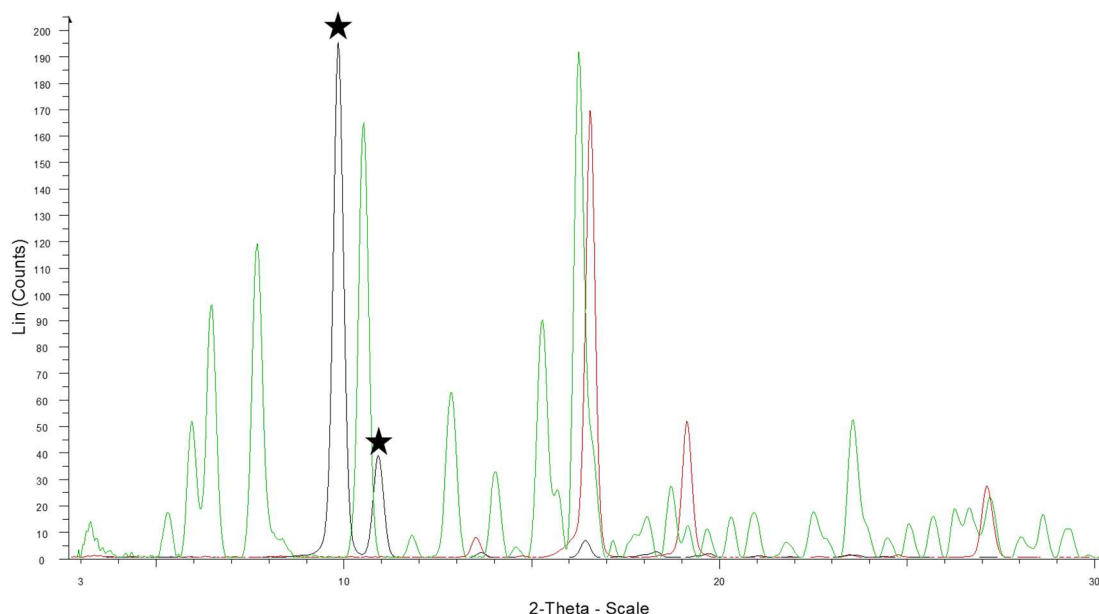


Figure 73 : Diffractogrammes de la cire Cosmolloïd (noir), de la brochantite (vert) et de la cuprite (rouge) ; les étoiles noires correspondent au pic caractéristique de la cire Cosmolloïd et sans interférence avec la brochantite et la cuprite

Concernant les traitements carboxylates il est important dans un premier temps d'identifier les pics caractéristiques du décanoate de cuivre permettant d'attester de la formation du savon métallique à partir du décanoate de sodium ou de l'acide décanoïque. Lorsque l'on superpose les diffractogrammes du décanoate de cuivre avec celui du décanoate de sodium et les positions des pics de l'acide décanoïque (Figure 74) on remarque plusieurs pics attribués au décanoate de cuivre et non interférés : $13,83\text{Å}$ (2,91 en 2θ), $9,24\text{Å}$ (4,40 en 2θ), $6,83\text{Å}$ (5,95 en 2θ), $6,36\text{Å}$ (6,91 en 2θ) et $5,50\text{Å}$ (7,39 en 2θ).

Dans un second temps la superposition des diffractogrammes du décanoate de cuivre, de la brochantite et de la cuprite (Figure 75) permet de mettre en évidence les pics qui permettront d'identifier le décanoate de cuivre parmi les différentes phases qui composent la couche de produits de corrosion des échantillons : $13,83\text{Å}$ (2,91 en 2θ), $9,24\text{Å}$ (4,40 en 2θ), $6,36\text{Å}$ (6,91 en 2θ), $4,74\text{Å}$ (8,5 en 2θ) et $4,3\text{Å}$ (9,46 en 2θ).

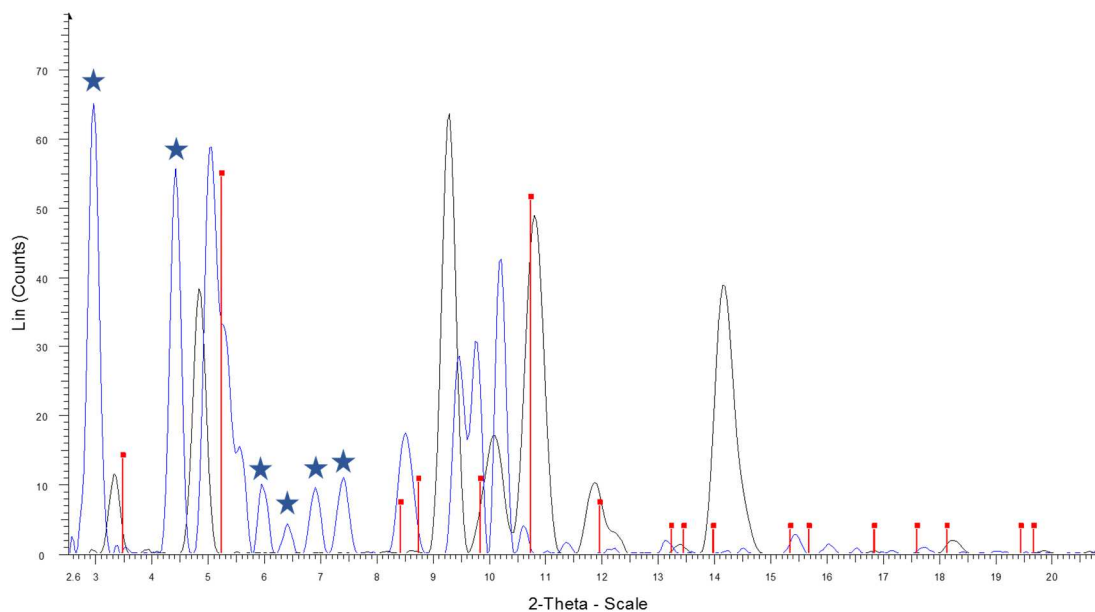


Figure 74 : Diffractogrammes du décanoate de cuivre $\text{Cu}(\text{C}_{10})_2$ synthétisée (bleu), du décanoate de sodium NaC_{10} et positions des pics de l'acide décanoïque HC_{10} (JCPDF n° 043-1698) : les étoiles bleues correspondent aux pics du décanoate de sodium sans interférence avec l'acide décanoïque et le décanoate de sodium

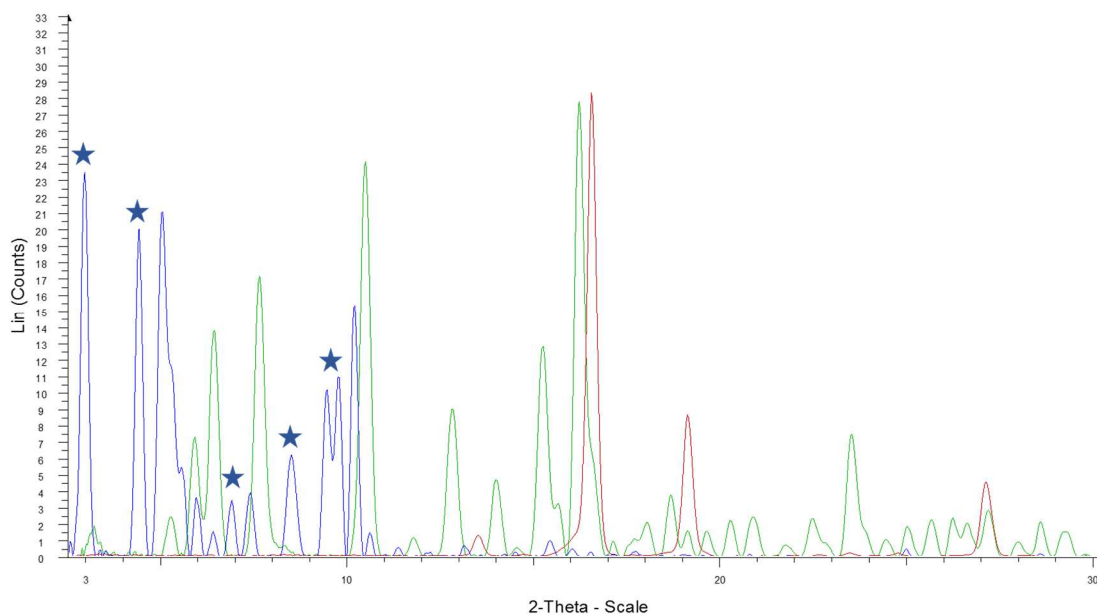


Figure 75 : Diffractogrammes du décanoate de cuivre $\text{Cu}(\text{C}_{10})_2$ synthétisée (bleu), de la brochantite synthétisée (vert) et de la cuprite (rouge) ; les étoiles bleues correspondent aux pics du décanoate de cuivre sans interférence avec la brochantite et la cuprite

En comparant les deux séries de pics on en retrouve trois ayant des positions communes : $13,83\text{\AA}$ (2,91 en 2θ), $9,24\text{\AA}$ (4,40 en 2θ) et $6,36\text{\AA}$ (6,91 en 2θ). Cependant par la suite les analyses par diffraction des rayons X sur les échantillons préparés en coupe transverse seront effectuées avec une

configuration en incidence rasante du dispositif ce qui ne permettra pas de visualiser les pics de diffraction en 2θ inférieurs à un angle de coupure qui est de 4° ou 5° en fonction des expériences. Par conséquent seul le pic à $6,36 \text{ \AA}$ ($6,91$ en 2θ) sera utilisé pour identifier de décanoate de cuivre dans les couches de produits de corrosion protégées par les solutions de carboxylates.

VI. Techniques d'analyses isotopiques

1. ToF-SIMS

La spectrométrie de masse à ionisation secondaire (Secondary Ion Mass Spectroscopy) est une technique d'analyse physico-chimique de surface reposant sur le principe d'interaction entre un faisceau d'ions primaires incidents et la surface d'un échantillon. Au cours de cette interaction les ions primaires vont transmettre une partie de leur énergie qui peut aller de $0,1 \text{ keV}$ à 50 keV . Cela entraîne une succession de collisions à la surface de l'échantillon (de 1 à quelques dizaines de nanomètres de profondeur). Ce processus appelé « pulvérisation » produit une énergie suffisante pour l'émission de particules. Dans le cas du ToF-SIMS (Time of Flight – Secondary Ion Mass Spectroscopy) les ions secondaires émis (élémentaires et moléculaires) de polarité négative et positive vont être extraits à l'aide d'un champ électrostatique puis transmis à l'analyseur à temps de vol [153].

L'analyseur utilisé est un analyseur à temps de vol. Le principe de cet analyseur repose sur le temps (t) que les ions secondaires vont mettre pour parcourir la distance (l) entre l'entrée de l'analyseur à temps de vol et le détecteur. Les électrons secondaires possédant la même énergie cinétique à l'entrée de l'analyseur à temps de vol, ce temps de parcours ne dépend que de leur masse : $\frac{m}{z} = 2 \times V_0 \times \frac{t^2}{l^2}$ où z est la charge de l'ion secondaire. Dans notre cas la compensation de la distribution en énergie des ions secondaires est faite par un « réflectron » placé avant l'analyseur (Figure 76).

La détection des ions émis est faite simultanément grâce à des multiplicateurs d'électrons. Une première dynode va convertir les ions émis en électrons tandis que les dynodes suivantes vont multiplier l'intensité de la gerbe d'électrons émise par cette première dynode jusqu'à obtenir un signal presque 10^7 fois plus intense.

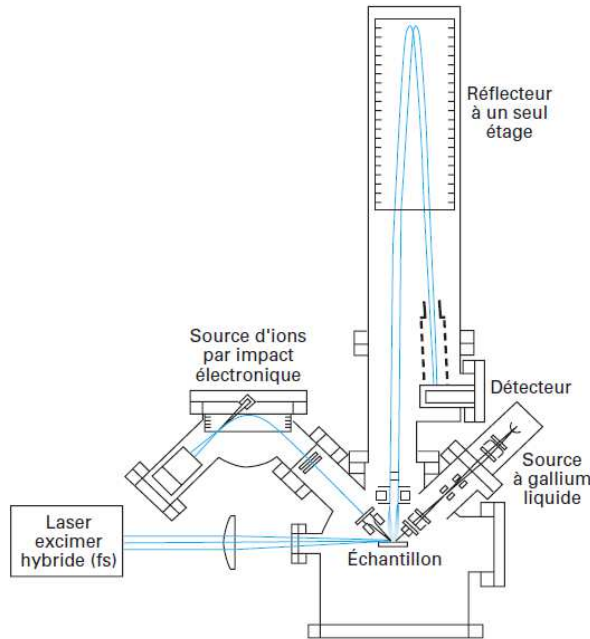


Figure 76 : Schéma général d'un analyseur à temps de vol à réflectron [153]

1.1.Mode opératoire

Les analyses ToF-SIMS sont menées sur un appareil TOF-SIMS 5 d'ION TOF® et l'acquisition est faite à l'aide du logiciel constructeur Surface Lab®. Deux modes d'analyse ont été utilisés : le mode bunch et le mode burst alignment dont les caractéristiques sont détaillées dans le Tableau 16.

Tableau 16 : Caractéristiques des deux modes disponibles avec le spectromètre de masse à ions secondaires à temps de vol

Mode	ToF-SIMS Mode bunch	ToF-SIMS Mode burst alignment
Rs (Résolution Spatiale)	2-10 µm	250-300 nm
Profondeur d'analyse	~ nm → µm	~ nm → µm
m/Δm maximum	~ 13 000	~ 200

Pour parvenir à distinguer le pic du deutérium et le pic du dihydrogène une résolution en masse minimum R_{\min} est nécessaire :

$$R_{\min} = \frac{\Delta m}{m} = \frac{m(D)}{m(D)-m(H_2)} \approx 1130$$

Le mode burst ($\Delta m/m \approx 200$) ne possède pas une résolution en masse suffisante pour permettre la séparation des deux pics. Cependant les premières analyses en mode bunch sur les échantillons montrent une saturation systématique en hydrogène ce qui entraîne une surévaluation du rapport D/H empêchant l'utilisation de ce mode dans notre cas.

La présence de dihydrogène sur les échantillons est principalement liée à la contamination en surface, le décapage au Cs^+ effectué tout au long de l'analyse permet d'éliminer ce dihydrogène et donc d'avoir un pic à $m/z = 2$ essentiellement associé au deutérium. Dans ces conditions le mode burst peut donc être utilisé. De plus compte tenu de la composition des différentes phases qui composent les échantillons la polarité négative est également préférée à la polarité positive.

La surface de l'échantillon est tout d'abord abrasé à l'aide d'un faisceau d'ions Cs^+ de 2 keV sur une zone de $800 \mu\text{m} \times 800 \mu\text{m}$ afin d'enlever les pollutions à la surface des échantillons et ainsi supprimer les interférences entre le deutérium à $m/z = 2$ et H_2^+ . Un faisceau d'ions primaires Bi^+ incident balaye ensuite une zone de $100 \mu\text{m} \times 100 \mu\text{m}$ à la surface de l'échantillon. Cette zone est choisie de façon à contenir la totalité de la couche de produits de corrosion et une partie du métal et de la résine. Pour chaque échantillon une acquisition de 200 scans est faite, chaque scan résultant d'un cycle de 512×512 pulses de Bismuth, une abrasion de 2 secondes et d'une pause de 0,5 seconde. Les phases analysées n'étant pas assez conductrices, pour faciliter l'évacuation des charges un canon à électrons, ou « floodgun », est utilisé durant l'acquisition.

1.2. Traitement des résultats

Pour le traitement des données le logiciel développé par le constructeur, Surface Lab® est utilisé. Les spectres de masse correspondant à la zone constituant la couche de produits de corrosion des échantillons sont reconstruits à partir des cartographies spectrales. Les intensités des pics correspondant au m/z du deutérium et au m/z de l'hydrogène sont ensuite relevées. A partir de ces intensités un rapport R_D peut être calculé :

$$R = \frac{I(D)}{I(H)}$$

avec $I(D)$ et $I(H)$ les intensités respectives des pics du deutérium et de l'hydrogène.

L'erreur sur la valeur du rapport R liée à la correction de Poisson est calculée à partir de la formule suivante [154] :

$$\text{err}(R) = R \times \sqrt{\left[\left(\frac{\text{err}(\text{ID})}{\text{ID}}\right)^2 + \left(\frac{\text{err}(\text{IH})}{\text{IH}}\right)^2\right]}$$

Afin de comparer les rapports R_D pour chaque échantillon immergé il a été décidé de normaliser par le rapport R_D d'un échantillon non immergé dans le D_2O et présentant le rapport naturel. Un écart à ce rapport peut-ainsi être évalué :

$$\delta_D = 100 \times \left\{ \left(\frac{\left(\frac{D}{H}\right)_n}{\left(\frac{D}{H}\right)_0} - 1 \right) \right\}$$

avec $\left(\frac{D}{H}\right)_n$ le rapport des intensités de D et H de l'échantillon immergé et $\left(\frac{D}{H}\right)_0$ le rapport des intensités de D et H de l'échantillon témoin considéré.

L'erreur sur les valeurs d'enrichissement est calculée à partir de la formule suivante :

$$\text{err}(\delta_D) = \delta_D \times \sqrt{\left[\left(\frac{\text{err}(\text{ID})}{\text{ID}}\right)_n^2 + \left(\frac{\text{err}(\text{IH})}{\text{IH}}\right)_n^2 + \left(\frac{\text{err}(\text{ID})}{\text{ID}}\right)_0^2 + \left(\frac{\text{err}(\text{IH})}{\text{IH}}\right)_0^2\right]}$$

où n désigne les valeurs de l'échantillon analysé et 0 les valeurs de l'échantillon témoin considéré.

2. Microsonde nucléaire

Les analyses du carbone -3 dans les traitements de protection et de l'oxygène 18 dans les phases formées lors de la reprise de corrosion sous atmosphère dopée ont été faites avec la microsonde nucléaire du NIMBE/LEEL [155,156] schématisée sur la Figure 77. Cette microsonde est équipée d'un accélérateur électrostatique de type Van de Graaf simple étage (KN-3750 de HVEC) permettant de délivrer des faisceaux d'ions $^1H^+$, $^2H^+$, $^3He^+$ et $^4He^+$, et d'obtenir une tension d'accélération pouvant aller de 500 kV jusqu'à 3,75 MV.

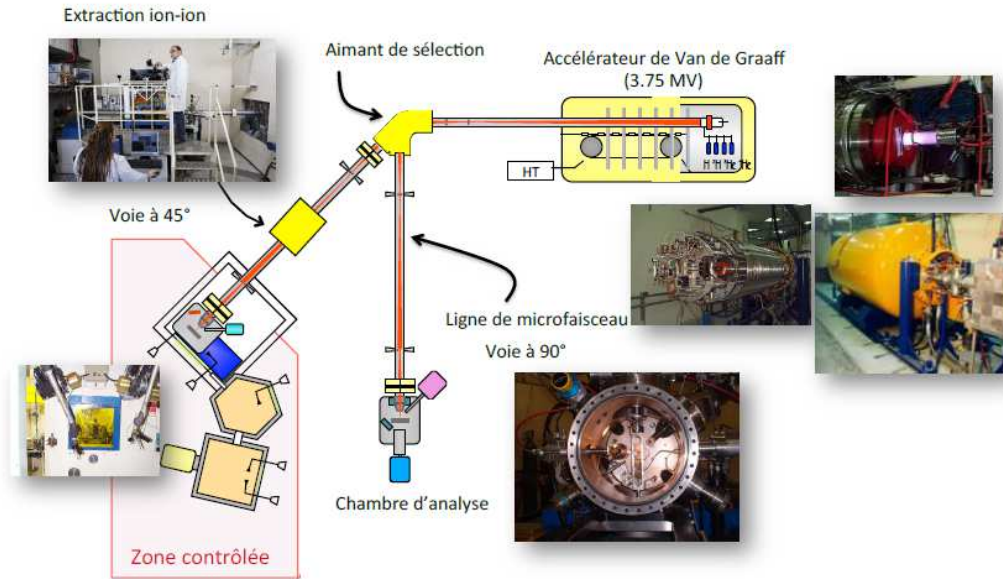


Figure 77 : Schéma de la microsonde nucléaire du LEEL [156]

2.1. Analyse du carbone-13

Le carbone-13 est un isotope stable du carbone dont les caractéristiques du noyau en permettent une détection précise [157]. Son analyse peut être basée sur la détection de la particule p émise lors de la réaction nucléaire $^{13}\text{C}(d,p_0)^{14}\text{C}$. Lorsqu'un deutéron interagit avec le noyau du carbone-13 il y a émission de carbone-14 et d'une particule signature (Figure 78). Cette réaction étant exoénergétique les particules émises sont donc plus énergétiques que les particules incidentes.

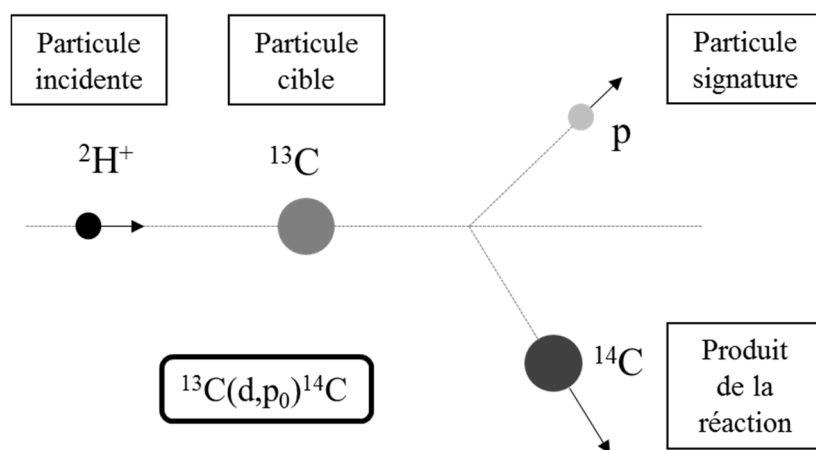


Figure 78 : Schéma de l'analyse par NRA du carbone 13

L'énergie est choisie par rapport à la résonance observée sur la section efficace de la réaction $^{13}\text{C}(d,p_0)^{14}\text{C}$ (Figure 79) afin que la probabilité de réaction avec le carbone-13 soit la plus grande.

L'énergie du faisceau incident de deutérons a donc été fixée à 1,40 MeV, et la focalisation du faisceau de deutérons à cette énergie a permis d'obtenir une taille de faisceau d'environ $3 \times 3 \mu\text{m}^2$. Le détecteur annulaire permettant de collecter les particules émises (deutérons rétrodiffusés et particules α) est fixé à 170° (Figure 80).

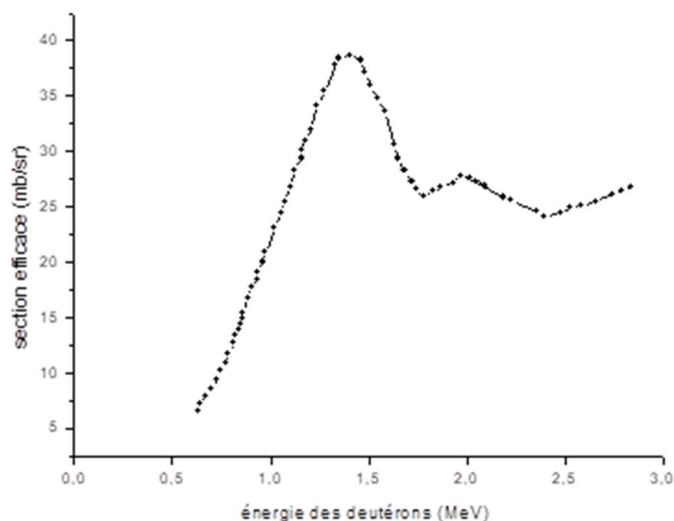


Figure 79 : Section efficace (en millibarn/stéradian) de la réaction $^{13}\text{C}(d,p_0)^{14}\text{C}$ en fonction de l'énergie du deuteron incident (pour un angle de détection de 170°) [157]

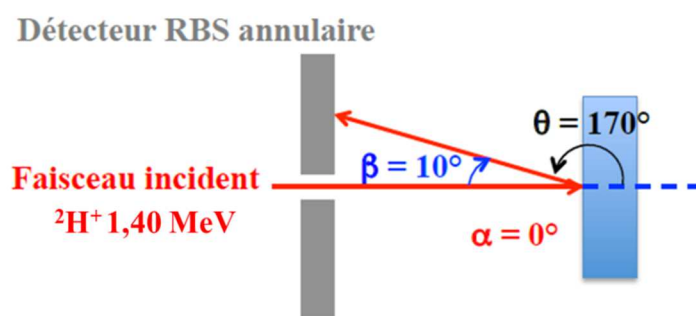


Figure 80 : Schéma du détecteur annulaire pour la détection du carbone-13, valeurs des angles α , β et θ [158]

Des cartographies de $100 \times 200 \mu\text{m}^2$ ont été acquises par balayage rapide du faisceau à la surface des échantillons.

2.2. Analyse de l'oxygène-18

De même que pour le carbone 13, l'oxygène possède un isotope stable, l'oxygène-18 facilement détectable par analyses des réactions nucléaires [159–162]. Son analyse est basée sur la détection des

particules α émises lors de la réaction nucléaire $^{18}\text{O}(p,\alpha)^{15}\text{N}$. Lors de l'interaction entre un proton et le noyau de l'oxygène-18 il y a émission d'azote-15 et d'un rayonnement α (Figure 81). Cette réaction étant, comme pour le carbone-13, exoénergétique, les particules émises sont donc plus énergétiques que les particules incidentes.

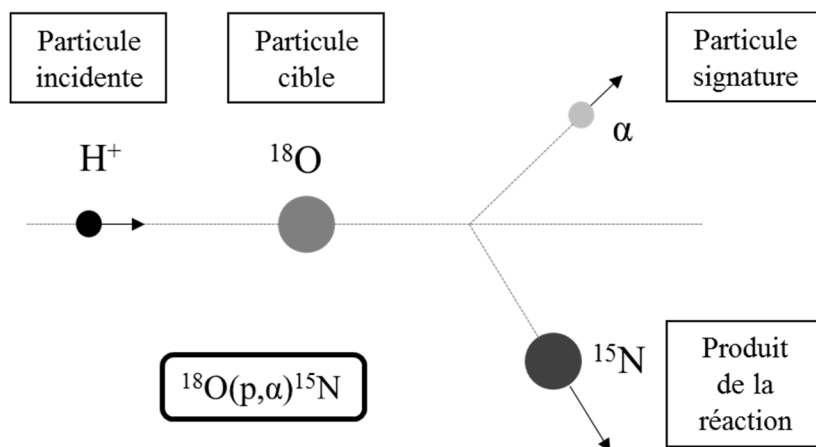


Figure 81 : Schéma de l'analyse par NRA de l'oxygène 18

L'énergie des protons incidents a été choisie de façon que la probabilité de la réaction avec l'oxygène-18 soit la plus grande. Une résonance est présente sur la section efficace de la réaction $^{18}\text{O}(p,\alpha)^{15}\text{N}$ à 850 keV (Figure 82). Il a donc été choisi d'envoyer un faisceau moléculaire $^1\text{H}_2^+$ avec une énergie de 1700 keV afin d'obtenir des protons dotés d'une énergie de 850 keV (en entrant dans la matière, la molécule se scinde en deux noyaux de même énergie) pour permettre de travailler à plus haute énergie et donc d'améliorer la focalisation du faisceau. La taille du faisceau incident est d'environ $3\ \mu\text{m} \times 3\ \mu\text{m}^2$. Le détecteur annulaire permettant de collecter les particules émises (protons rétrodiffusés et particules α) est fixé à 170° .

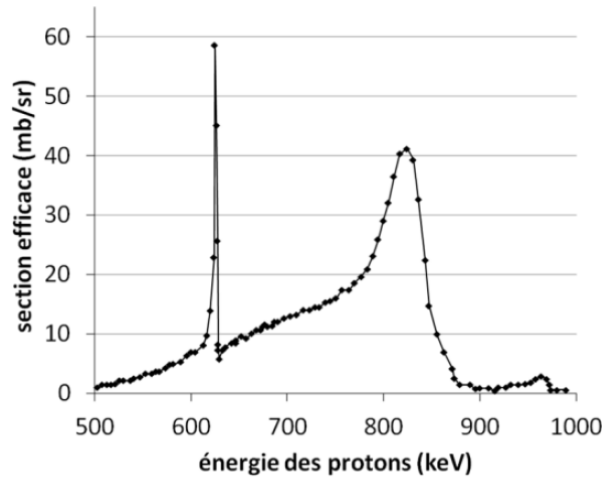


Figure 82 : Section efficace (en millibarn/stéradian) de la réaction $^{18}\text{O}(p, \alpha)^{15}\text{N}$ en fonction de l'énergie du proton incident (pour un angle de détection de 170°) [162]

Des cartographies de $100 \times 200 \mu\text{m}^2$ ont été acquises par balayage rapide du faisceau à la surface des échantillons.

2.3. Traitement des résultats

Le spectre en énergie des particules détectées sur la zone de couche de produits de corrosion des échantillons est obtenu à partir de ces cartographies à l'aide du logiciel Rismin [163] et la simulation du spectre est faite avec le logiciel SIMNRA 6.06 [164].

2.3.1. Traitements des résultats ^{13}C

Un échantillon témoin en cuivre de Metz n'ayant pas été protégé par le traitement HC_{10} dopé au carbone-13 a dans un premier temps été analysé. On observe deux régions sur le spectre expérimental obtenu : la région des basses énergies correspond au signal RBS des deutérons (Rutherford Back Scattering), soit la rétrodiffusion élastique des particules) tandis que la région associée aux hautes énergies correspond au signal des réactions $^{12}\text{C}(d,p)^{13}\text{C}$ et $^{13}\text{C}(d,p)^{14}\text{C}$ (Figure 83). La simulation du spectre expérimental obtenu est ensuite effectuée à l'aide du logiciel SIMNRA après intégration des données expérimentales (énergie du faisceau et angles incidents, stœchiométrie de la zone étudiée, épaisseur...). L'échantillon étant considéré comme un empilement de couches homogènes en composition, le logiciel calcule le ralentissement des particules, avant et après

interaction avec le matériau et intègre les sections efficaces des différentes réactions pour calculer les probabilités d'interaction nucléaire le long du parcours des particules.

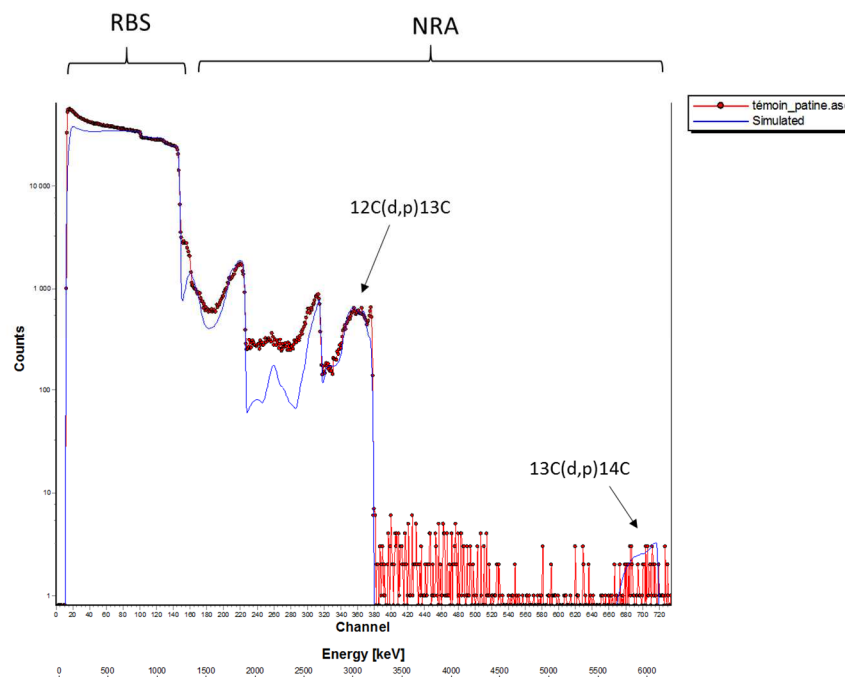


Figure 83 : Spectre expérimental et spectre simulé acquis sur la couche de produits de corrosion de l'échantillon de Metz sans traitement HC₁₀ dopé au carbone 13

Afin d'obtenir la quantité de carbone-13 présent dans l'échantillon par rapport au carbone-12 on ajuste le spectre simulé sur la partie NRA en fixant les quantités de carbone-12 et de carbone-13 pour qu'elles correspondent au spectre expérimental (Figure 84).

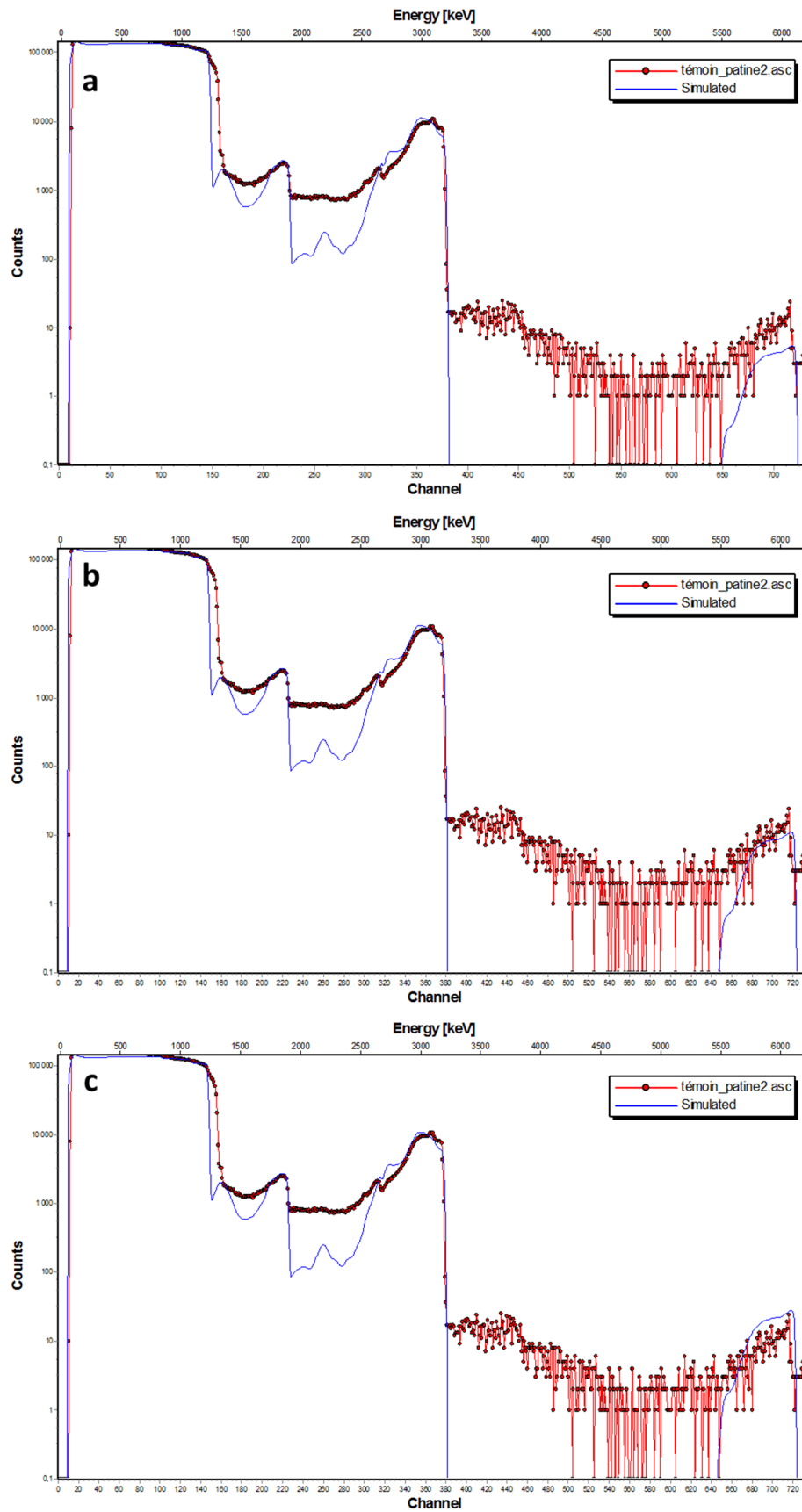


Figure 84 : Zone NRA du spectre expérimental et du spectre simulé de la couche de produits de corrosion de l'échantillon sans traitement au carbone-13, avec une quantité simulée en carbone-13 de 0,83% (a), de 1,14% (b) et 2,10% (c)

Le rapport isotopique $^{13}\text{C}/^{12}\text{C}$ obtenu après simulation sur le spectre de l'échantillon témoin non traité est d'environ 1,14 % pour une abondance naturelle du carbone-13 d'environ 1,1%. L'erreur sur les mesures est une erreur statistique liée au nombre de coups dans la zone NRA. Un nombre N de coups dans cette zone conduit à une erreur relative de \sqrt{N}/N [165].

Afin d'évaluer l'apport en carbone-13 provenant du traitement $\text{H}^{13}\text{C}_{10}$ par la suite les valeurs d'enrichissement seront calculées par rapport au rapport isotopique obtenu pour l'échantillon témoin à l'aide de la formule suivante :

$$\delta^{13}\text{C} = 100 \times \left\{ \frac{\left(\frac{^{13}\text{C}}{^{12}\text{C}} \right)_n}{\left(\frac{^{13}\text{C}}{^{12}\text{C}} \right)_0} - 1 \right\}$$

où 0 correspond à l'échantillon témoin sans traitement de protection et non immergé dans le deutérium, et n l'échantillon étudié.

2.3.2. Traitement des résultats ^{18}O

Un échantillon témoin qui n'a pas été exposé à l'oxygène-18 a été analysé. Entre la région RBS (basses énergies) et la région correspondant au signal de la réaction $^{18}\text{O}(p,\alpha)^{15}\text{N}$, on observe une zone d'« empilements » (Figure 85). Ces empilements correspondent à la détection de deux particules rétrodiffusées qui ont été émises dans un intervalle de temps trop court pour que le détecteur puisse les assimiler à deux évènements différents. L'évènement enregistré aura donc une énergie correspondant à la somme des énergies des deux particules. On s'affranchit donc de ces empilements en définissant la zone d'intérêt (RBS et NRA) à partir de l'énergie équivalente à deux fois l'énergie maximale de la diffusion élastique.

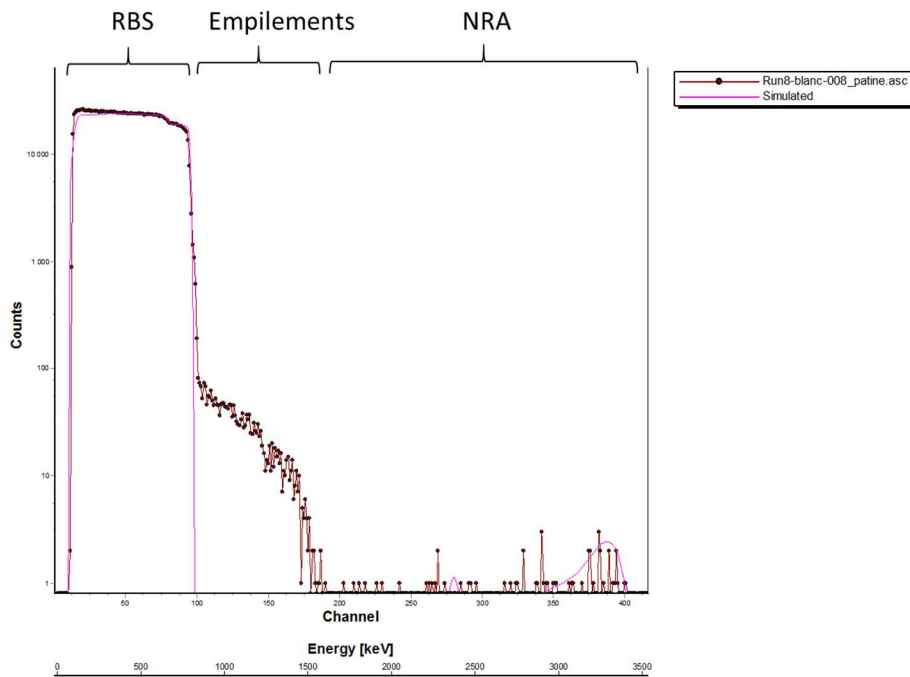


Figure 85 : Spectre expérimental et spectre simulé acquis sur la couche de produits de corrosion de l'échantillon de Metz non exposé à l'oxygène-18

A partir des spectres expérimentaux correspondant aux zones de couche de produits de corrosion des spectres simulés ont été obtenus, en ajustant dans un premier temps sur la région RBS la stœchiométrie attendue de la zone analysée (Figure 86) puis dans un second temps sur la région NRA du spectre en ajustant l'intensité du signal d'oxygène-18 par la variation du rapport isotopique $^{18}\text{O}/^{16}\text{O}$.

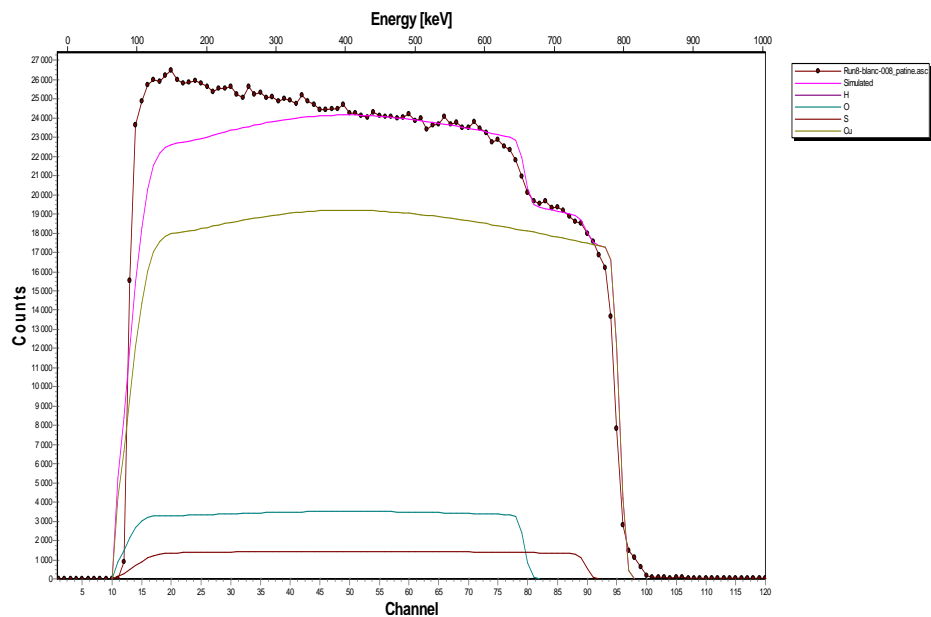


Figure 86 : Région RBS du spectre acquis sur la brochantite avec les contributions de l'oxygène, du soufre et du cuivre au spectre simulé

Le rapport isotopique $^{18}\text{O}/^{16}\text{O}$ évalué sur l'échantillon témoin est d'environ 2,3 ‰ tandis que l'abondance naturelle de l'oxygène 18 est de l'ordre de 2,2 ‰. Comme pour le traitement des résultats ^{13}C l'erreur sur les mesures est une erreur statistique liée au nombre de coups dans la zone NRA. Un nombre N de coups dans cette zone conduit à une erreur relative de \sqrt{N}/N .

Afin d'évaluer l'enrichissement en oxygène-18 provenant de la remise en corrosion des échantillons les calculs ont été faits relativement au rapport isotopique évalué dans l'échantillon témoin d'après cette formule :

$$\delta 18\text{O} = 1000 \times \left\{ \frac{\left(\frac{18\text{O}}{16\text{O}}\right)_n}{\left(\frac{18\text{O}}{16\text{O}}\right)_0} - 1 \right\}$$

où 0 correspond à l'échantillon témoin sans traitement de protection et non immergé dans le deutérium, et n l'échantillon étudié.

Chapitre 3

Caractérisation des systèmes avant et après traitement

Chapitre 3 : Caractérisation des systèmes avant et après traitement

Dans ce chapitre les résultats des observations par microscopie optique et électronique ainsi que des analyses élémentaires et structurales effectuées sur les échantillons avant et après application, des traitements de protection sont présentés. Ces résultats permettront de décrire les faciès d'altération du cuivre exposé en milieu extérieur et donc sujets à la corrosion atmosphérique, mais également à étudier à l'échelle microscopique la pénétration des différents traitements de protection dans les couches de produits de corrosion.

I. Caractérisation des systèmes avant traitement

1. Substrat métallique

1.1. Microstructure du métal

Afin de visualiser la microstructure métallique des échantillons des observations ont été effectuées au microscope optique après attaque chimique au perchlorure de fer⁶. On observe pour tous les échantillons une même structure polycristalline qui est celle du cuivre non allié et recristallisé. On constate également la présence de quelques macles et d'inclusions (voir paragraphe suivant). Par ailleurs, des différences en terme de tailles de grains sont à noter : tandis que les cuivres de Metz (Figure 87a), Chartres (Figure 87b) et Dijon (Figure 87c) présentent des tailles de grains de l'ordre de plusieurs dizaines de microns, le cuivre de Strasbourg (Figure 87d) est formé de grains plus fins, de

⁶ Solution de FeCl₃ : 120 mL d'eau distillée, 30 mL d'acide chlorhydrique à 37% et 10g de perchlorure de fer anhydre.

seulement quelques microns. Cette observation est confirmée par le nombre moyen de grains pour une surface de $200 \times 200 \mu\text{m}^2$ pour chaque site.

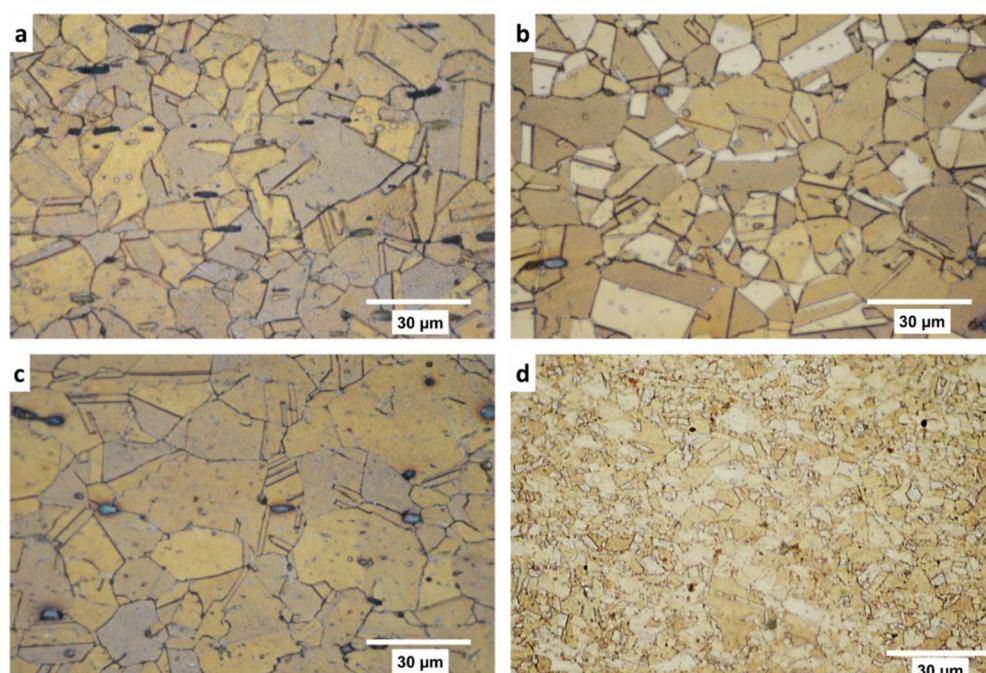


Figure 87 : Micrographies du métal des échantillons de Metz (a), Chartres (b), Dijon (c) et Strasbourg (d) (grossissement x50) après attaque chimique au perchlorure de fer

1.2. Etude des inclusions

L'étude du substrat métallique des quatre échantillons par microscopie électronique à balayage révèle la présence de deux types d'inclusions (Figure 88) : celles qui apparaissent plus claires en électrons rétrodiffusées et celles plus sombres. Ces dernières semblent donc composées d'éléments de numéros atomiques plus importants. Dans le cas de l'échantillon de Strasbourg les inclusions du premier type sont très minoritaires.

Les analyses EDS montrent des familles d'inclusions similaires pour les quatre échantillons :

- Les inclusions sombres sont des inclusions d'oxydes de cuivre dont la stœchiométrie correspond à la cuprite Cu_2O (89%wt de Cu et 11%wt de O) (Tableau 17).
- Les inclusions claires sont composées majoritairement de cuivre et de plomb, et également en plus faibles quantités (< 10%wt) d'arsenic, d'antimoine, de nickel et de bismuth. Comme pour

les inclusions de cuprite, les stœchiométries de ces inclusions sont très similaires pour tous les échantillons. (Tableau 18).

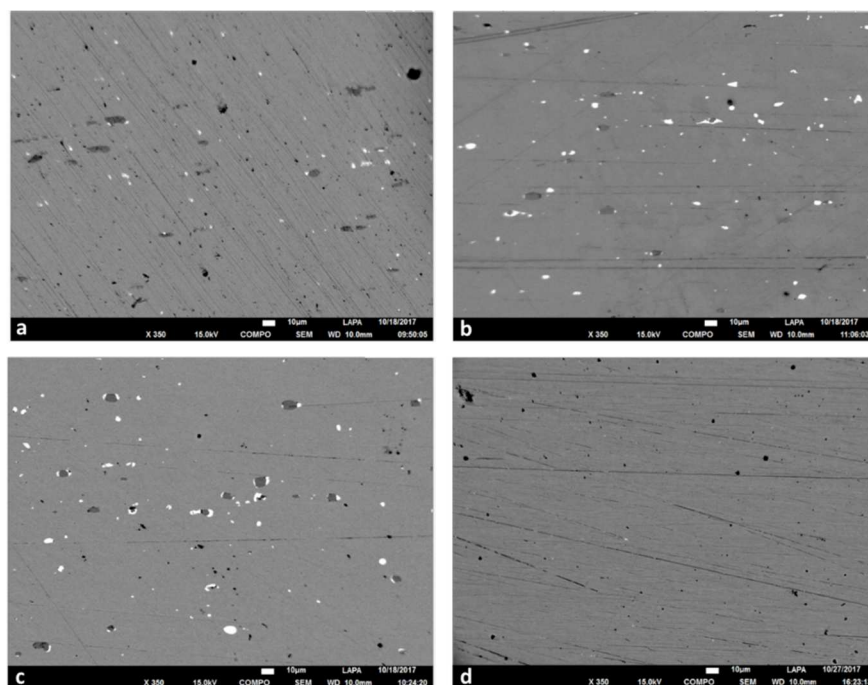


Figure 88 : Micrographies MEB en BSE des substrats métalliques des échantillons de Metz (a), Chartres (b), Dijon (c) et Strasbourg (d)

Tableau 17 : Compositions élémentaires des inclusions « grises/noires » dans le substrat métallique des échantillons de Metz, Chartres, Dijon et Strasbourg

	Metz	Chartres	Dijon	Strasbourg
	% massique			
Cu	91	89	90	91
O	9	11	10	9

Tableau 18 : Compositions élémentaires des inclusions « blanches » dans le substrat métallique des échantillons de Metz, Chartres et Dijon

	Metz	Chartres	Dijon	Strasbourg
	% massique			
Cu	62	57	60	58
Pb	23	27	23	25
As	6	9	7	6
O	6	4	6	8
Sb	2	2	2	1
Ni	1	1	1	<1
Bi	2	3	4	3

2. Couches de corrosion

2.1. Porosité

Des analyses de porosimétrie mercure ont été menées sur dix échantillons provenant de la toiture de la cathédrale de Metz afin d'étudier la porosité ouverte globale dans la couche de produits de corrosion. Le mode opératoire de ces analyses est détaillé dans le chapitre méthodologie (cf page 108). La Figure 89 représente la quantité de pores présents dans la couche de produits de corrosion de l'échantillon en fonction du diamètre d'accès des pores mesuré par porosimétrie mercure. Sur cette figure on remarque dans un premier temps la bonne superposition des deux courbes illustrant la reproductibilité des analyses. Dans un second temps on peut noter la présence de pores micrométriques en très faible quantité par rapport aux pores de tailles nanométriques (entre 1 nm et 10^3 nm de diamètre) beaucoup plus abondants. Quelques pores de tailles micrométriques, entre 10^3 et 10^6 nm de diamètre, sont également observés sur ce graphique. Malheureusement, avec cette méthode, il ne nous est pas possible de localiser les différentes porosités dans la couche.

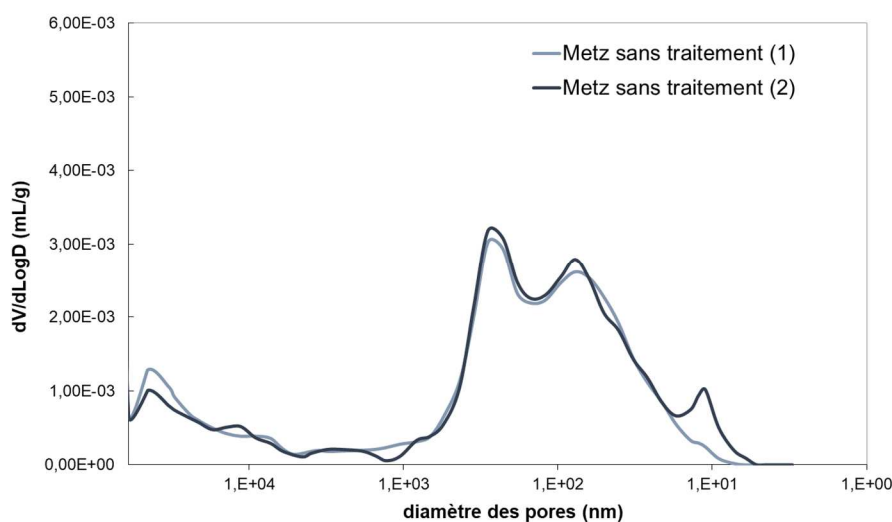


Figure 89 : Distribution de la taille de pores dans les produits de corrosion de deux échantillons de la cathédrale de Metz sans traitement de protection obtenue par porosimétrie mercure

2.2. Morphologie des couches de produits de corrosion

Sur les coupes transverses des échantillons provenant de tous les monuments, on observe la même morphologie, constituée de deux couches (Figure 90). La couche interne apparaît gris-bleue en lumière non polarisée. Elle est plus fine et semble plus compacte que la couche externe qui apparaît en vert foncé et qui présente un aspect plus poreux. Des différences peuvent cependant être observées entre les différents monuments : l'échantillon provenant de la toiture de la cathédrale de Chartres (Figure

90b) semble plus poreux que l'échantillon de Metz (Figure 90a). Sur l'échantillon provenant de la toiture de l'église Ste Anne de Dijon (Figure 90c), la couche externe semble moins compacte que sur les échantillons de Metz et de Chartres et on observe la présence de nombreuses fissures. De plus certaines zones présentent une couche interne très fine. La couche externe de l'échantillon de Strasbourg (Figure 90d) semble relativement compacte.

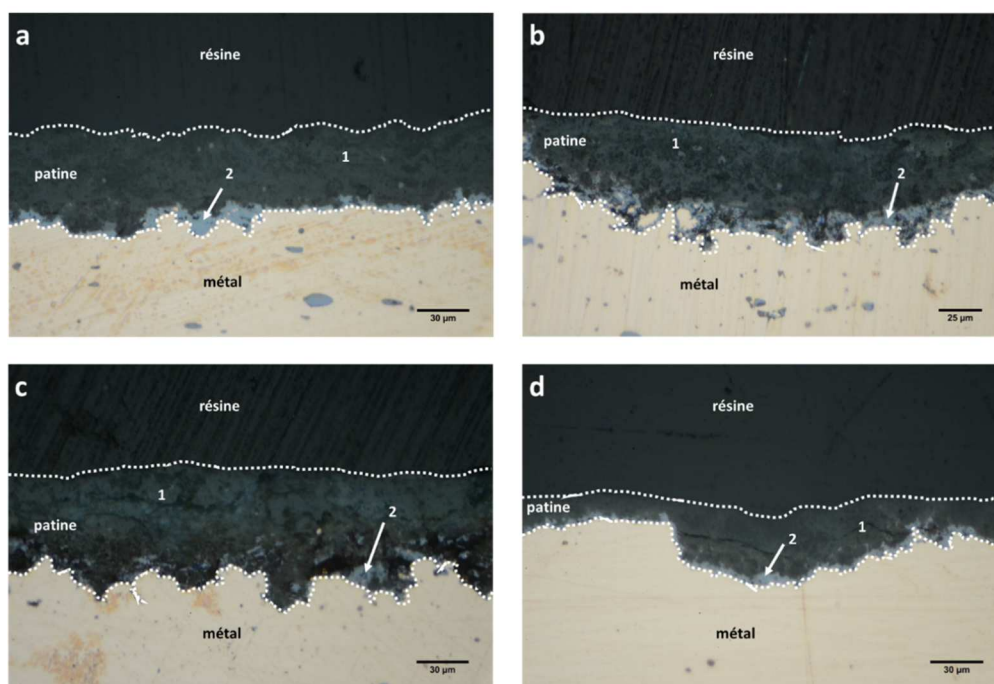


Figure 90 : Micrographies (x50) des échantillons en coupe transverse de la cathédrale de Metz (a), de la cathédrale de Chartres (b), de l'église Ste Anne de Dijon (c) et d'un immeuble de Strasbourg (d). Sur chaque échantillon la couche interne (1) et la couche externe (2) sont visibles

Les épaisseurs des différentes couches de corrosion des quatre échantillons ont été mesurées en 150 points le long de la coupe transverse (Figure 91). Les épaisseurs totales moyennes des couches de corrosion sont respectivement de 55 μm , 48 μm , 50 μm et 30 μm pour les échantillons de Metz, Chartres, Dijon et Strasbourg (Figure 91a). Tandis que l'écart-type des épaisseurs des couches de corrosion est similaire dans le cas de Metz et de Dijon (environ 6,5 μm), il semble dans le cas de Chartres et de Strasbourg plus important (environ 8 μm pour Chartres et 9,5 μm pour Strasbourg).

En ce qui concerne les couches externes (Figure 91b) les épaisseurs moyennes sont de 48 μm pour Metz, 38 μm pour Chartres, 45 μm pour Dijon et 25 μm pour Strasbourg. Ces épaisseurs sont donc relativement variables. Les écarts-types des épaisseurs de ces couches sont aussi relativement similaires entre les échantillons de Metz, Chartres et Dijon (environ 7 μm). En revanche l'écart-type pour la couche externe de l'échantillon de Strasbourg est d'environ 9 μm .

Enfin les parties internes des couches de corrosion ont des épaisseurs moyennes nettement plus faibles que celles des couches externes. Elles sont comparables et d'environ $4\ \mu\text{m}$ pour les échantillons de Metz, Dijon et Strasbourg et de $10\ \mu\text{m}$ pour l'échantillon de Chartres (Figure 91c). Encore une fois les écarts d'épaisseurs varient entre les échantillons : les écarts-types des couches internes des échantillons de Metz, Dijon et Strasbourg sont d'environ $3\ \mu\text{m}$ tandis que l'écart-type pour l'échantillon de Chartres est d'environ $6\ \mu\text{m}$.

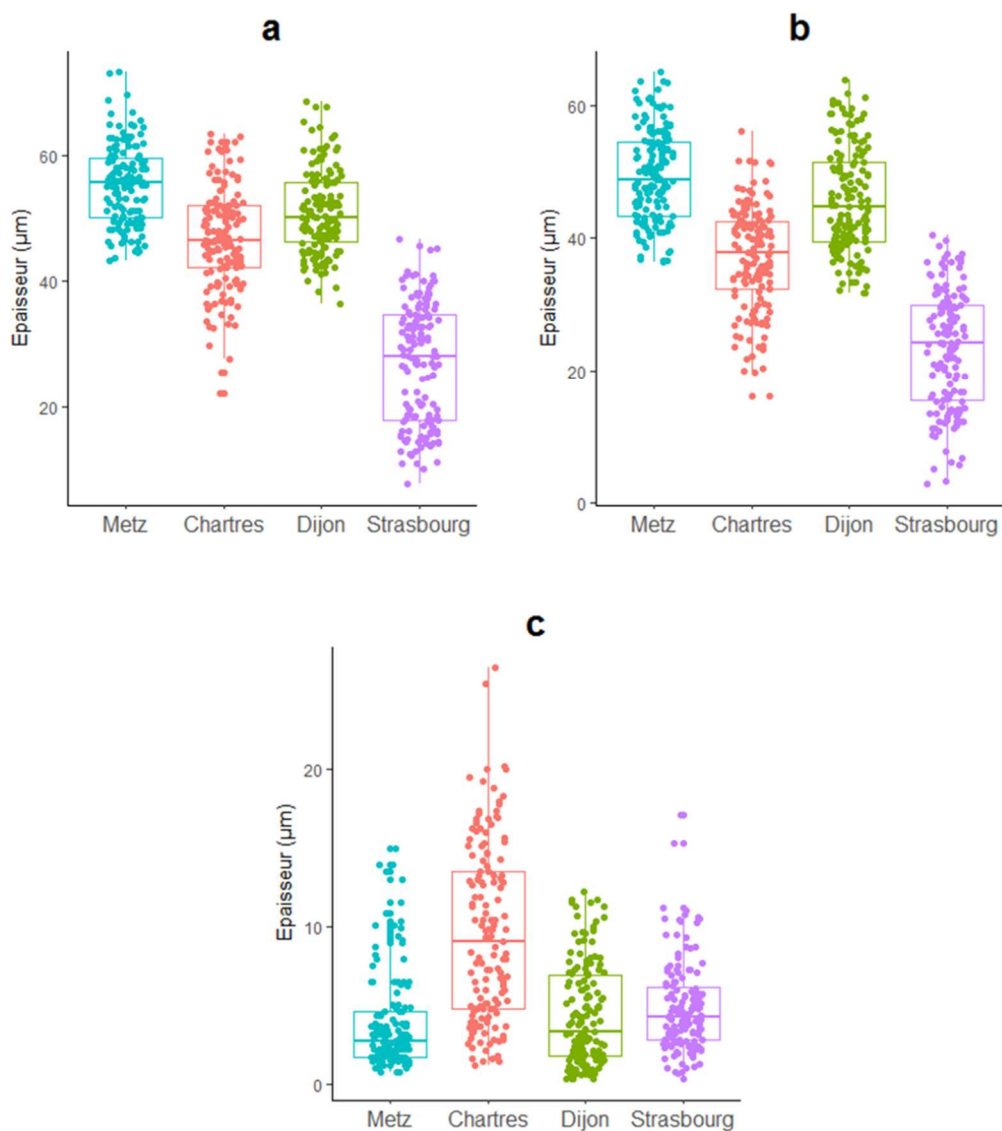


Figure 91 : Epaisseurs des couches de produits de corrosion (a), des couches externes (b) et internes (c) des quatre échantillons étudiés

Ces faibles épaisseurs de la couche interne sont également observables sur les images MEB en électrons rétrodiffusés (Figure 92). On remarque sur la Figure 92a que la couche interne de l'échantillon de Metz présente des épaisseurs relativement homogènes de même que pour l'échantillon

de Strasbourg sur la Figure 92d. L'échantillon de Chartres montre en revanche sur la Figure 92b des grandes disparités d'épaisseurs de couche interne, allant de quelques microns à une vingtaine de microns. Une forte hétérogénéité d'épaisseur est également observée pour l'échantillon de Dijon sur la Figure 92c où la couche interne est épaisse de quelques microns jusqu'à une centaine de nanomètres au minimum.

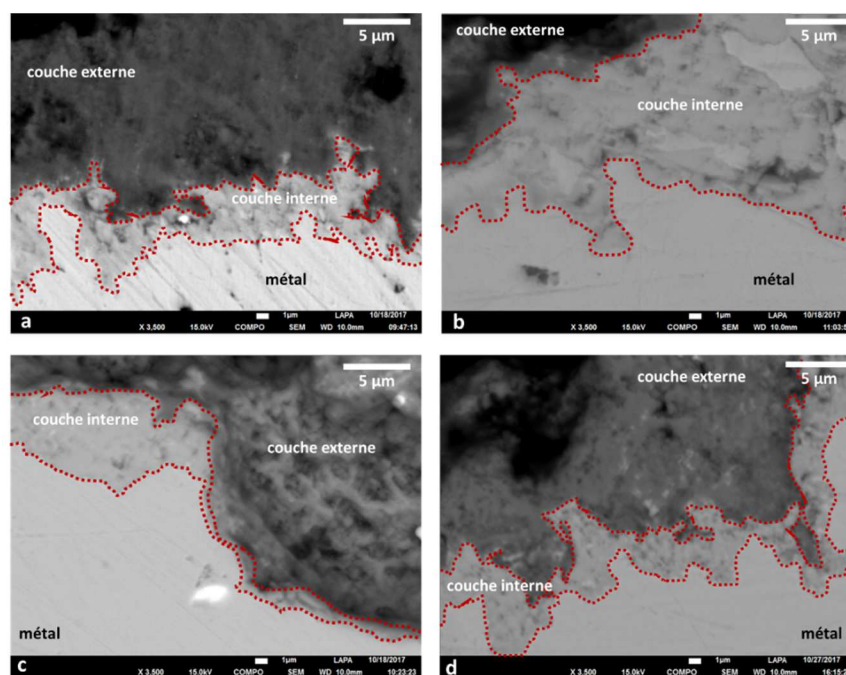


Figure 92 : Micrographies MEB en BSE des couches de corrosion des échantillons de Metz (a), Chartres (b), Dijon (c) et Strasbourg (d)

2.3. Composition et structures des couches

2.3.1. Composition

Les cartographies de répartition élémentaire réalisées par MEB-EDS révèlent, pour les quatre échantillons, des différences de composition entre la couche de produits de corrosion interne et la couche externe (Figure 93). La couche interne paraît en effet plus riche en cuivre et moins riche en oxygène que la couche externe. En plus de ces deux éléments, la couche externe contient du soufre, que l'on ne retrouve pas dans la couche interne. On observe également sur les cartographies élémentaires des quatre échantillons un léger enrichissement en chlore dans la couche externe, proche de l'interface avec la couche interne. Enfin la présence d'inclusions à la fois dans le métal et dans les couches externes, parfois jusqu'à la surface extérieure de la couche de produits de corrosion, des trois échantillons est observée.

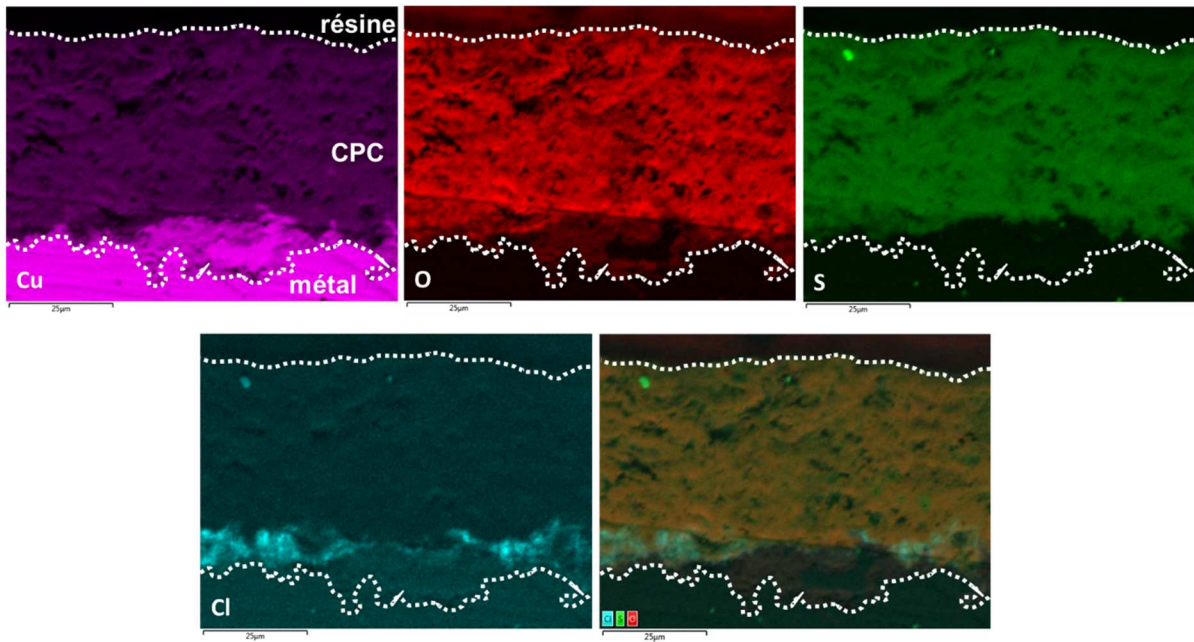


Figure 93 : Cartographies EDS du cuivre (raie K_{α}), de l'oxygène (raie K_{α}), du soufre (raie K_{α}) et du chlore (raie K_{α}), et cartographies superposées du soufre, de l'oxygène et du chlore de l'échantillon de Metz

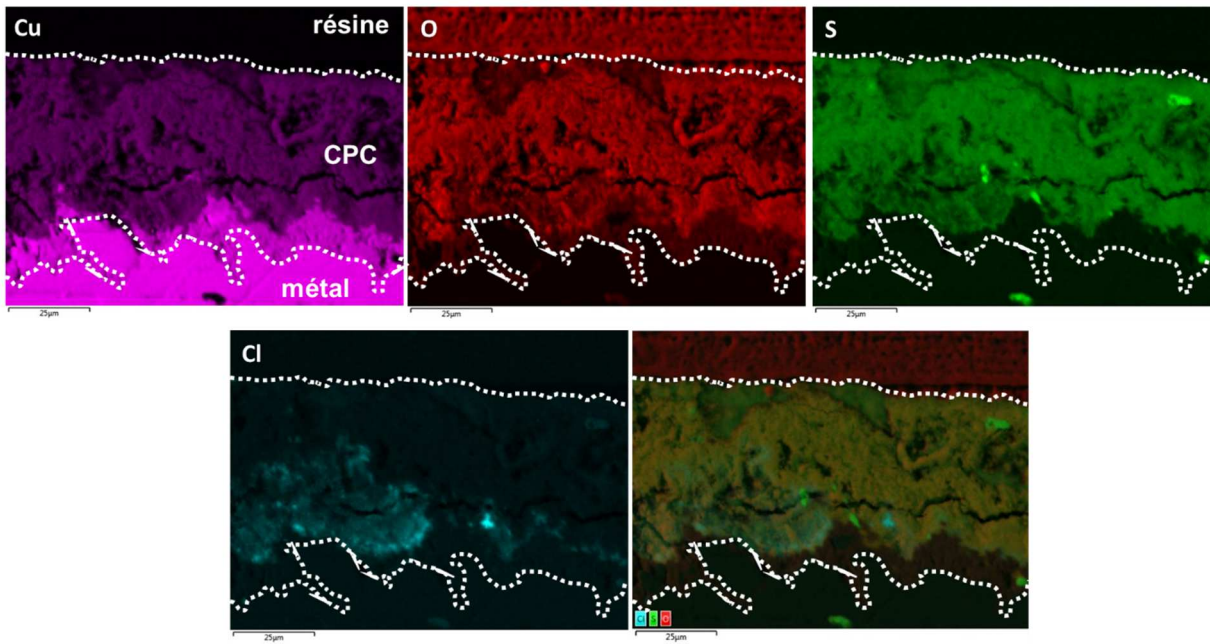


Figure 94 : Cartographies EDS du cuivre (raie K_{α}), de l'oxygène (raie K_{α}), du soufre (raie K_{α}) et du chlore (raie K_{α}), et cartographies superposées du soufre, de l'oxygène et du chlore de l'échantillon de Chartres

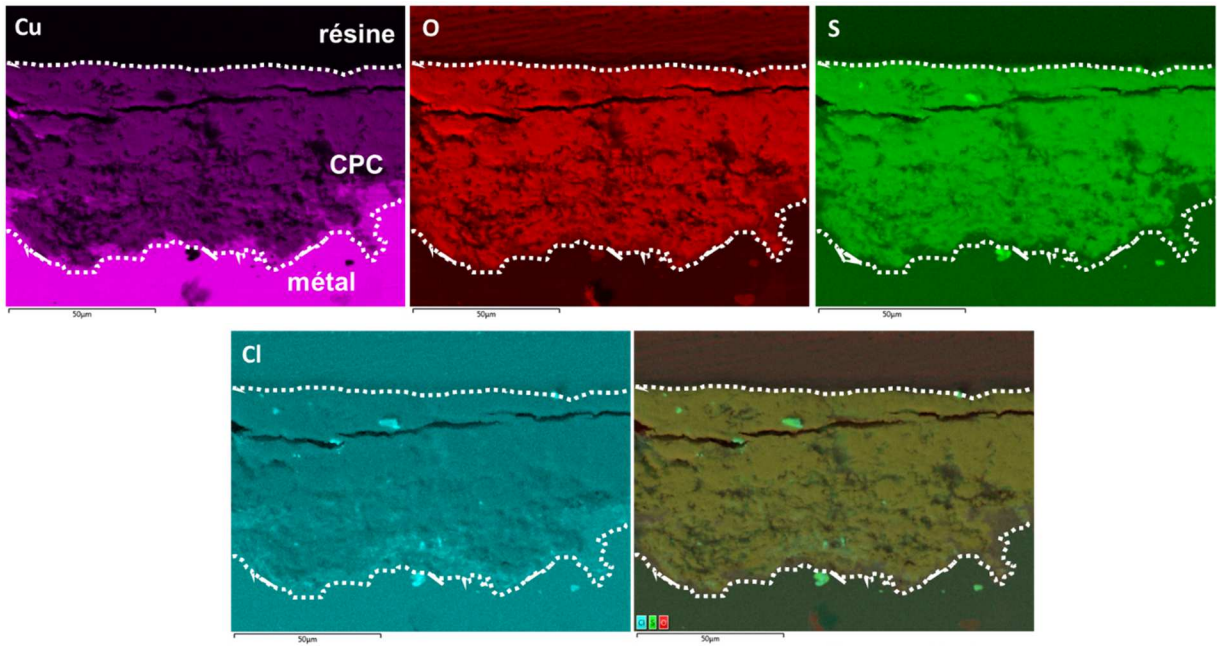


Figure 95 : Cartographies EDS du cuivre (raie $K\alpha$), de l'oxygène (raie $K\alpha$), du soufre (raie $K\alpha$) et du chlore (raie $K\alpha$), et cartographies superposées du soufre, de l'oxygène et du chlore de l'échantillon de Dijon

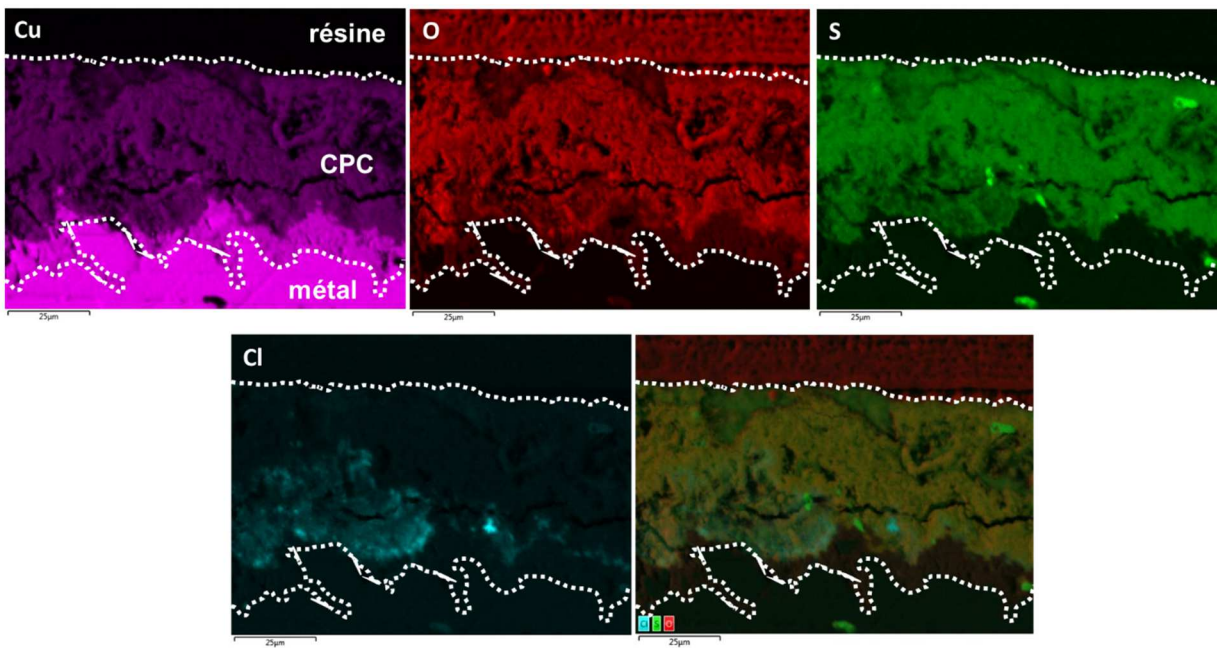


Figure 96 : Cartographies EDS du cuivre (raie $K\alpha$), de l'oxygène (raie $K\alpha$), du soufre (raie $K\alpha$) et du chlore (raie $K\alpha$), et cartographies superposées du soufre, de l'oxygène et du chlore de l'échantillon de Strasbourg

En plus des cartographies des analyses quantitatives ont été effectuées à partir des spectres moyens extraits des zones internes et externes des couches de produits de corrosion des quatre échantillons (Figure 97) ainsi que sur les zones qui apparaissent enrichies en chlore sur les cartographies (Figure 98).

Lorsque l'on analyse la zone interne de la couche de produits de corrosion la composition élémentaire massique est la même pour tous les échantillons, avec environ 90% wt de cuivre et 10% wt d'oxygène (Tableau 19). Cette stœchiométrie est semblable à celle de de la cuprite Cu_2O (89% wt de cuivre et 11% wt d'oxygène).

La couche externe est également globalement la même avec environ 55%wt de cuivre, 35%wt d'oxygène et 10%wt de soufre (Tableau 20) On retrouve une stœchiométrie comparable à celle de la brochantite $\text{Cu}_4\text{SO}_4(\text{OH})_6$. (56% wt de cuivre, 35% wt d'oxygène et 7% wt de soufre).

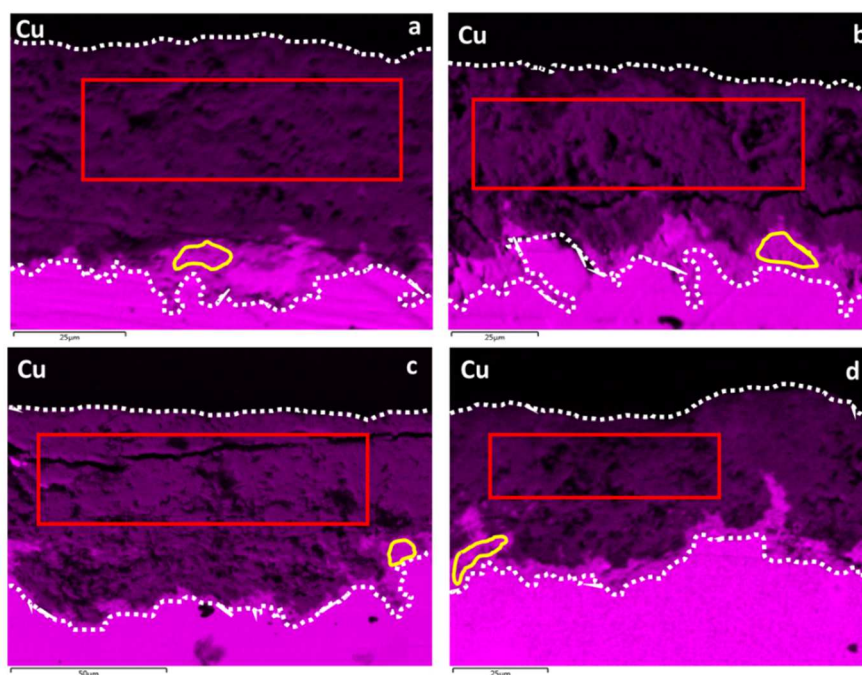


Figure 97 : Cartographies du cuivre (raie K_α) et zones d'analyse EDS de la couche interne (jaune) et de la couche externe (rouge) des échantillons de Metz (a), de Chartres (b), de Dijon (c) et de Strasbourg (d)

Tableau 19 : Compositions EDS de la couche interne de la couche de produits de corrosion des échantillons de Metz, Chartres, de Dijon et de Strasbourg

	Cuprite	Metz	Chartres	Dijon	Strasbourg
	% massique				
Cu	89	91	90	91	91
O	11	9	10	9	9

Tableau 20: Compositions EDS de la couche externe de la couche de produits de corrosion des échantillons de Metz, Chartres, de Dijon et de Strasbourg

	Brochantite	Metz	Chartres	Dijon	Strasbourg
	% massique				
Cu	56	59	57	57	60
O	35	31	34	34	30
S	7	9	9	8	10

Concernant le liseré chloré observé dans les couches externes des quatre échantillons sa composition élémentaire montre un enrichissement en chlore relativement variable et ne dépassant pas les 5% (Tableau 21). Les composés chlorés que l'on retrouve comme produits de corrosion du cuivre dans la littérature sont majoritairement de l'atacamite $\text{Cu}_2\text{Cl}(\text{OH})_3$, son polymorphe la paratacamite ou éventuellement de la nantokite CuCl . Or ces phases contiennent du chlore à hauteur de 16% wt pour l'atacamite et la paratacamite et de 36% pour la nantokite. Il est donc impossible d'associer la composition mesurée dans les zones chlorée à la stœchiométrie d'une de ces phases. Cela peut s'expliquer par la faible quantité des phases chlorées précipitées dans la couche brochantite. Le faisceau d'électron analyserait alors un volume correspondant à un mélange de ces phases avec la phase principale de la couche externe.

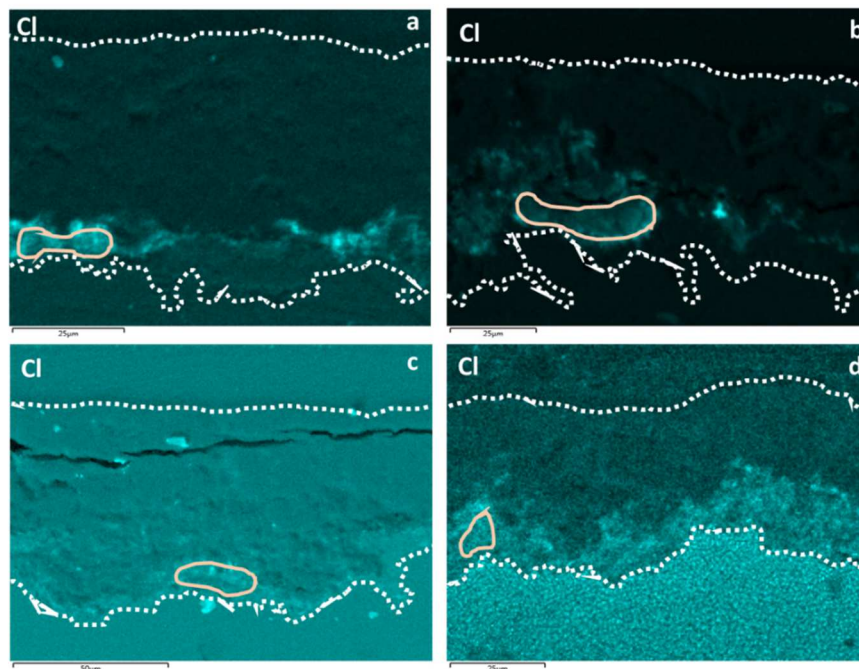


Figure 98 : Cartographies du chlore (raie $\text{K}\alpha$) et zones d'analyse EDS des échantillons de Metz (a), de Chartres (b), de Dijon (c) et de Strasbourg (d)

Tableau 21 : Compositions EDS des zones riches en chlore des échantillons de Metz, Chartres et Dijon

	Nantokite	Atacamite	Metz	Chartres	Dijon	Strasbourg
	% massique					
Cu	64	60	63	63	60	61
O		22	26	28	33	30
S			5	5	6	6
Cl	36	17	4	3	2	3

2.3.2. Etude de la structure par μ Spectroscopie Raman

Des analyses par μ Raman ont été effectuées sur les quatre échantillons préparés en coupe transverse. Dans un premier temps des pointés ont permis d'obtenir des spectres qui ont été comparés aux spectres de référence des phases majoritairement présentes dans les couches de produits de corrosion du cuivre dans la littérature. Le spectre du pointé dans la couche interne de l'échantillon de Metz présente les mêmes pics que le spectre de référence de la cuprite. Le spectre du pointé dans la couche externe présente quant à lui les mêmes pics que ceux du spectre de référence de la brochantite (Figure 99)

Les mêmes observations sont faites pour les échantillons de Chartres (Figure 100), de Dijon (Figure 101) et Strasbourg (Figure 102) avec des spectres de la cuprite obtenus par pointés dans la zone interne de la couche de produits de corrosion et des spectres de la brochantite dans la zone externe.

En revanche aucune phase contenant du chlore n'a été détectée dans les couches de corrosion des quatre échantillons. Ceci peut s'expliquer par la faible quantité de ces phases dans la brochantite.

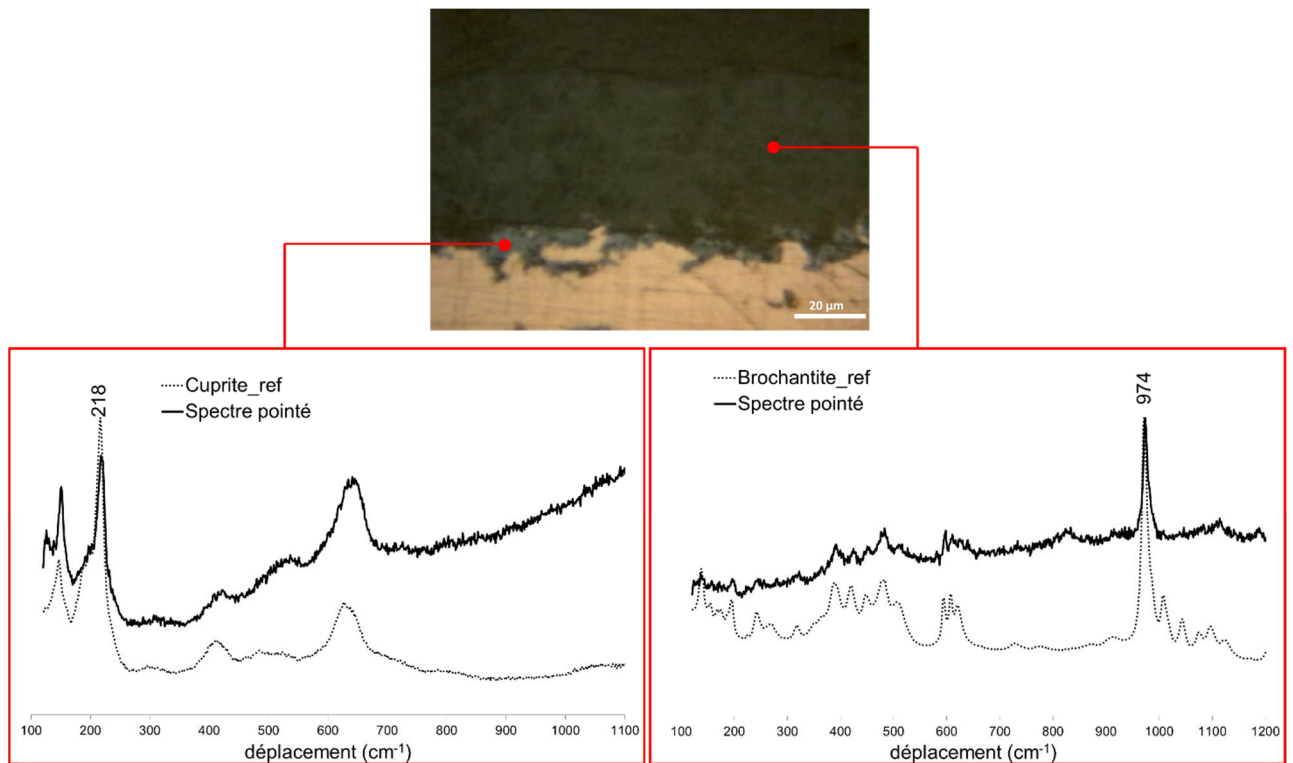


Figure 99 : Spectres μ Raman obtenu par pointé dans les parties interne et externe de la couche de produit de corrosion de l'échantillon de Metz ; spectres Raman de la cuprite et de la brochantite de référence

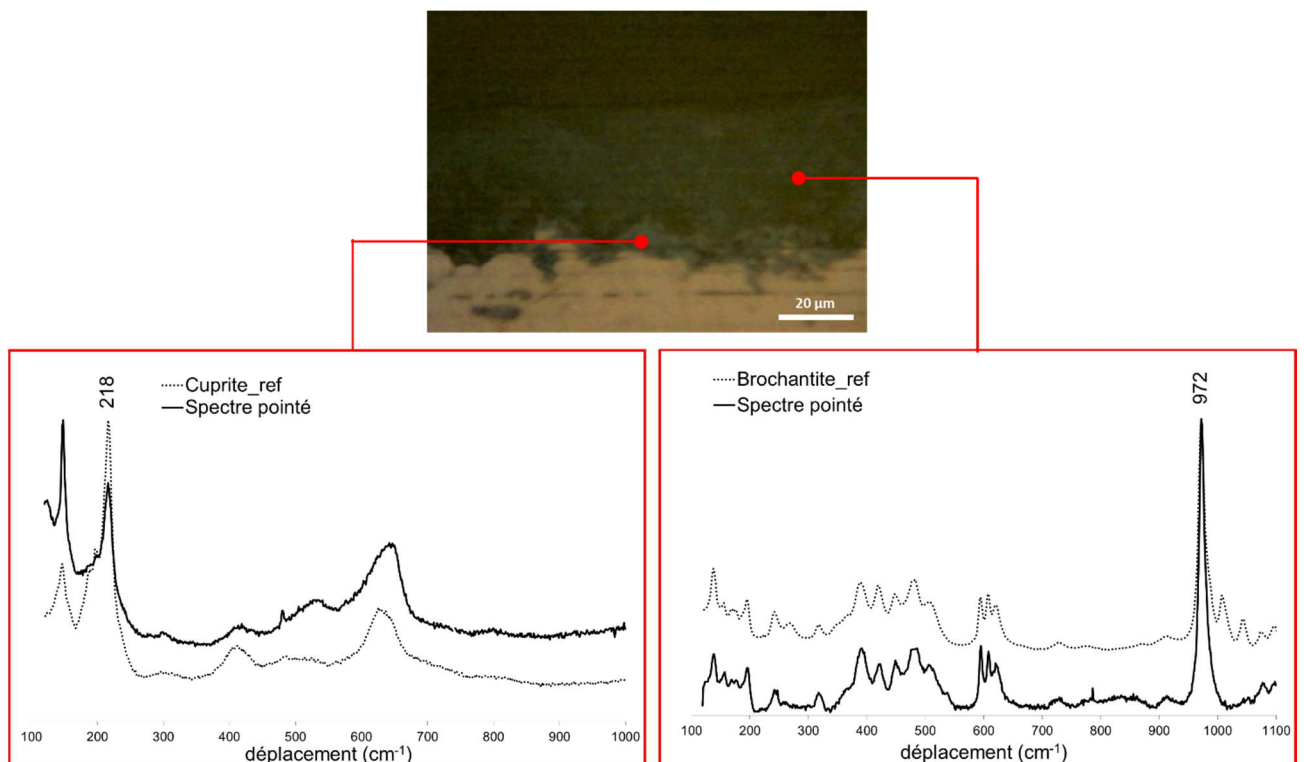


Figure 100 : Spectres μ Raman obtenu par pointé dans les parties interne et externe de la couche de produit de corrosion de l'échantillon de Chartres ; spectres Raman de la cuprite et de la brochantite de référence

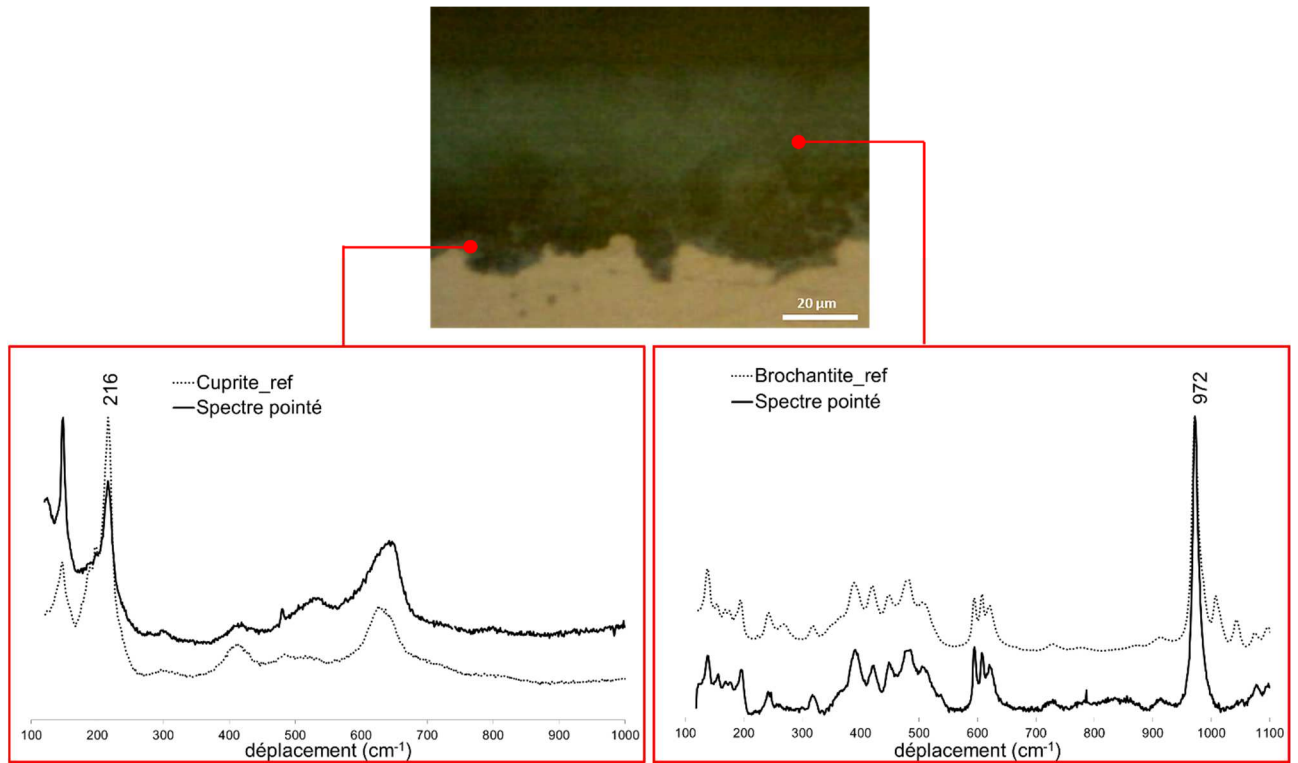


Figure 101 : Spectres μ Raman obtenu par pointé dans les parties interne et externe de la couche de produit de corrosion de l'échantillon de Dijon ; spectres Raman de la cuprite et de la brochantite de référence

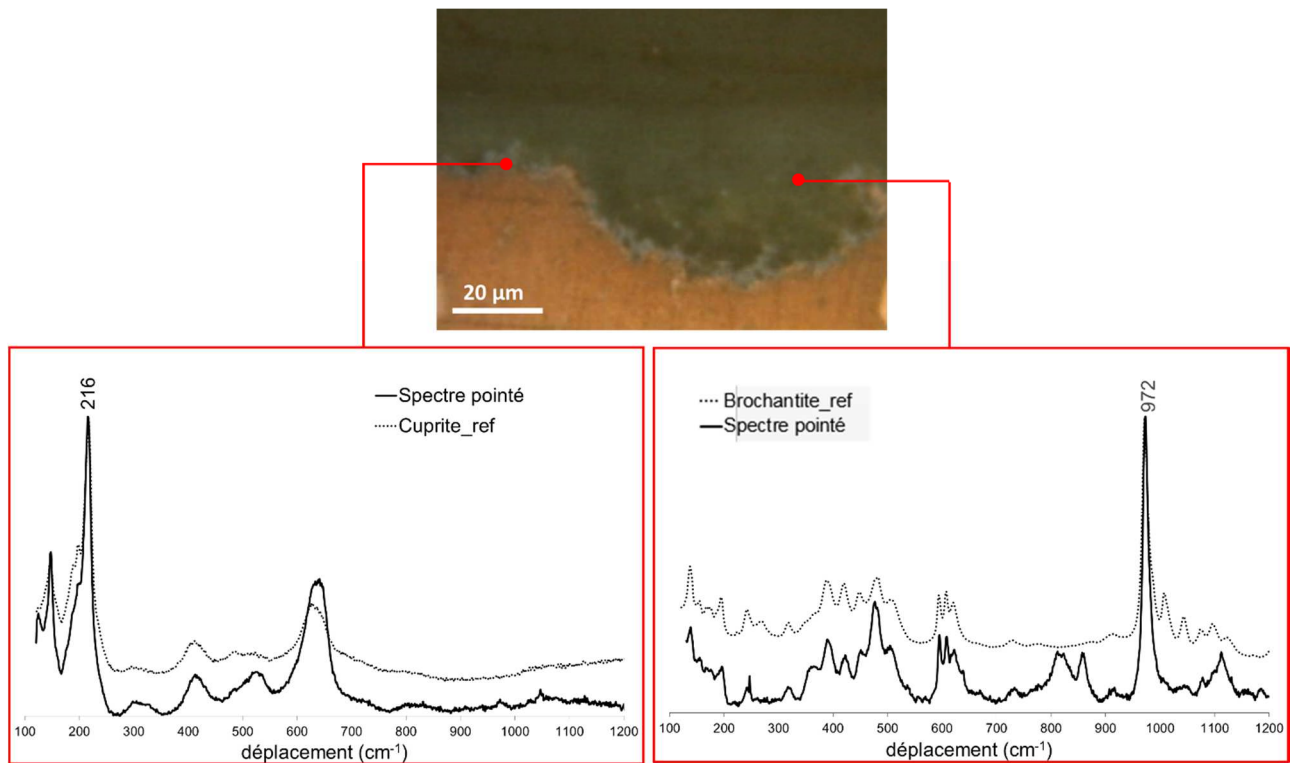


Figure 102 : Spectres μ Raman obtenu par pointé dans les parties interne et externe de la couche de produit de corrosion de l'échantillon de Strasbourg ; spectres Raman de la cuprite et de la brochantite de référence

Les spectres Raman obtenus par pointés ont permis d'identifier les phases majoritairement présentes dans les zones internes et externes des couches de produits de corrosion. Afin de confirmer globalement la distribution de celles-ci sur toute l'épaisseur de la couche, des cartographies ont été effectuées sur chacun des quatre échantillons. Les pics caractéristiques identifiés dans le chapitre méthodologie ont été choisis pour être cartographiés : le pic à 218 cm^{-1} pour la cuprite et celui à 973 cm^{-1} pour la brochantite. On confirme sur les cartographies obtenues que sur l'échantillon de Metz (Figure 103) comme celui de Chartres (Figure 104) de Dijon (Figure 105) et de Strasbourg (Figure 106) la couche interne est composée de cuprite tandis que la couche externe est constituée principalement de brochantite. Ces résultats sont cohérents avec les quantités relatives massiques obtenues à partir des données élémentaires par EDS. La cartographie Raman de l'échantillon de Dijon confirme également les hétérogénéités d'épaisseurs observées précédemment par microscopie optique et électronique. En effet la cartographie montre une zone interne composée de brochantite, allant parfois jusqu'à l'interface entre le métal et la couche de corrosion, mettant en avant la grande hétérogénéité de l'épaisseur de la couche interne de cuprite.

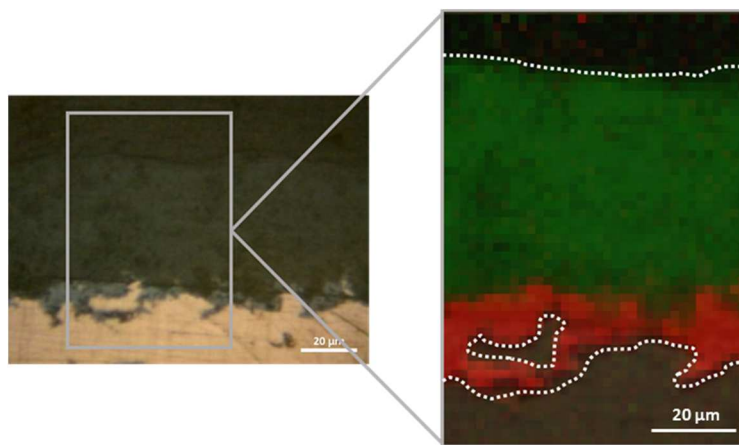


Figure 103 : Cartographies μ Raman de la cuprite (rouge, pic 218 cm^{-1}) et de la brochantite (vert, pic 974 cm^{-1}) de l'échantillon de Metz

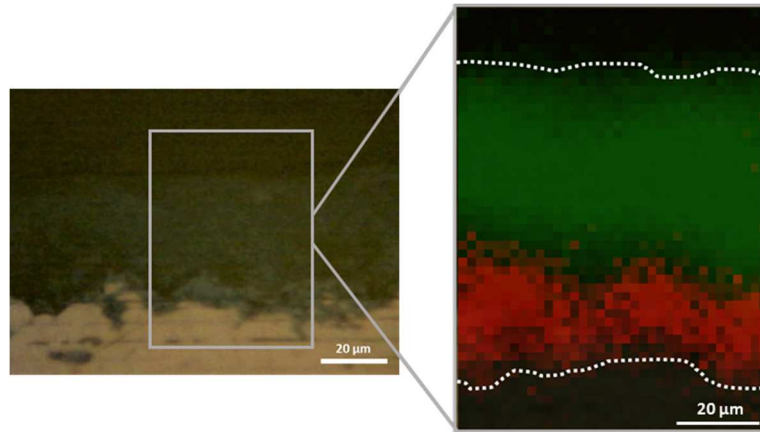


Figure 104 : Cartographies μ Raman de la cuprite (rouge, pic 218 cm^{-1}) et de la brochantite (vert, pic 974 cm^{-1}) de l'échantillon de Chartres ⁷

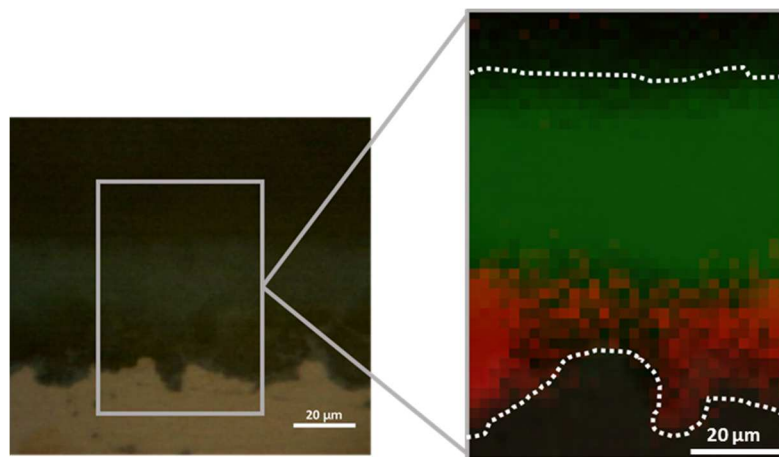


Figure 105 : Cartographies μ Raman de la cuprite (rouge, pic 218 cm^{-1}) et de la brochantite (vert, pic 974 cm^{-1}) de l'échantillon de Dijon

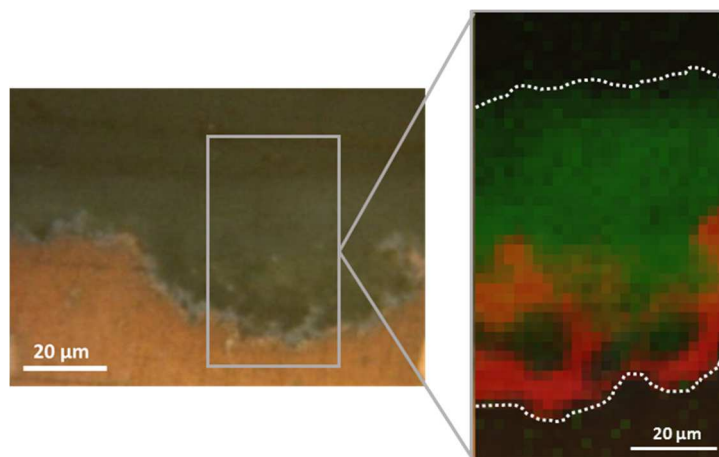


Figure 106 : Cartographies μ Raman de la cuprite (rouge, pic 218 cm^{-1}) et de la brochantite (vert, pic 974 cm^{-1}) de l'échantillon de Strasbourg

⁷ La zone sombre observée entre les couches internes et externes est expliquée par la présence de fissures

2.3.3. *Analyses structurales par μ -Diffraction des rayons X*

Des diffractogrammes ont été enregistrés en incidence rasante sur la couche de produits de corrosion de l'échantillon de Metz en coupe transverse. La résolution spatiale du profil est limitée par la taille du faisceau (30 μm x 30 μm). Il a été choisi d'enregistrer une série de diffractogrammes en pointant le faisceau sur trois zones différentes de la couche de produit de corrosion, de l'interface avec la résine vers l'interface avec le métal.

Le diffractogramme obtenu à l'interface entre la résine et la couche de produits de corrosion présente les pics caractéristiques de la brochantite. Des pics de la cuprite de très faible intensité peuvent également être détectés (Figure 107). Sur le diffractogramme obtenus plus en profondeur dans la couche de produits de corrosion (Figure 108) on retrouve les pics de la brochantite ainsi que ceux de la cuprite avec une intensité plus grande. On observe également les pics caractéristiques du cuivre métallique. Enfin sur le diffractogramme de l'interface entre la couche de produits de corrosion et le métal (Figure 109) on retrouve avec une grande intensité les pics du cuivre métallique et de la cuprite. On observe également des pics de très faible intensité correspondant à la brochantite. Il semble malheureusement difficile d'obtenir une localisation précise des différentes phases dans la couche de produits de corrosion avec cette technique, en raison de la trop grande taille du micro-faisceau.

Par ailleurs aucune des phases chlorées mentionnées dans la littérature sur la corrosion atmosphérique du cuivre telles que l'atacamite ou paratacamite et la nantokite (cf page 47) n'a pu être identifiée sur ces diffractogrammes, malgré une comparaison avec la base JCPDF de référence. Ici encore, il semble que leur concentration soit trop faible pour qu'elles puissent être détectées. On peut également avancer l'hypothèse de la présence d'une faible cristallisation de ces phases dans ces couches de produits de corrosion.

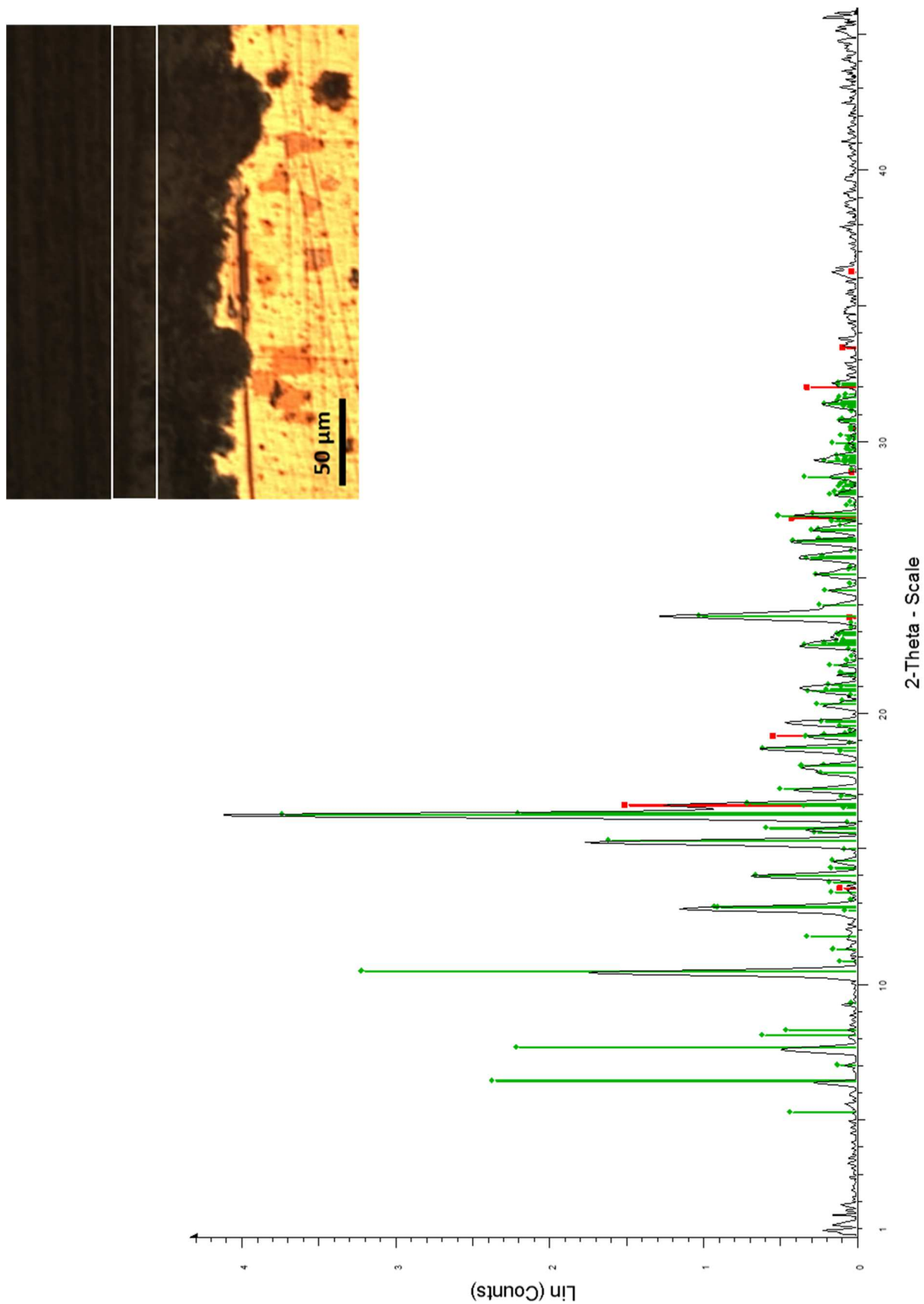


Figure 107 : Diffractogramme en incidence rasante sur l'échantillon de Metz en coupe transverse (interface résine/couche de produits de corrosion) ; positions des pics de la brochantite (vert, JCPDF n° 087-0454) et de la cuprite (rouge, JCPDF n° 078-2076)

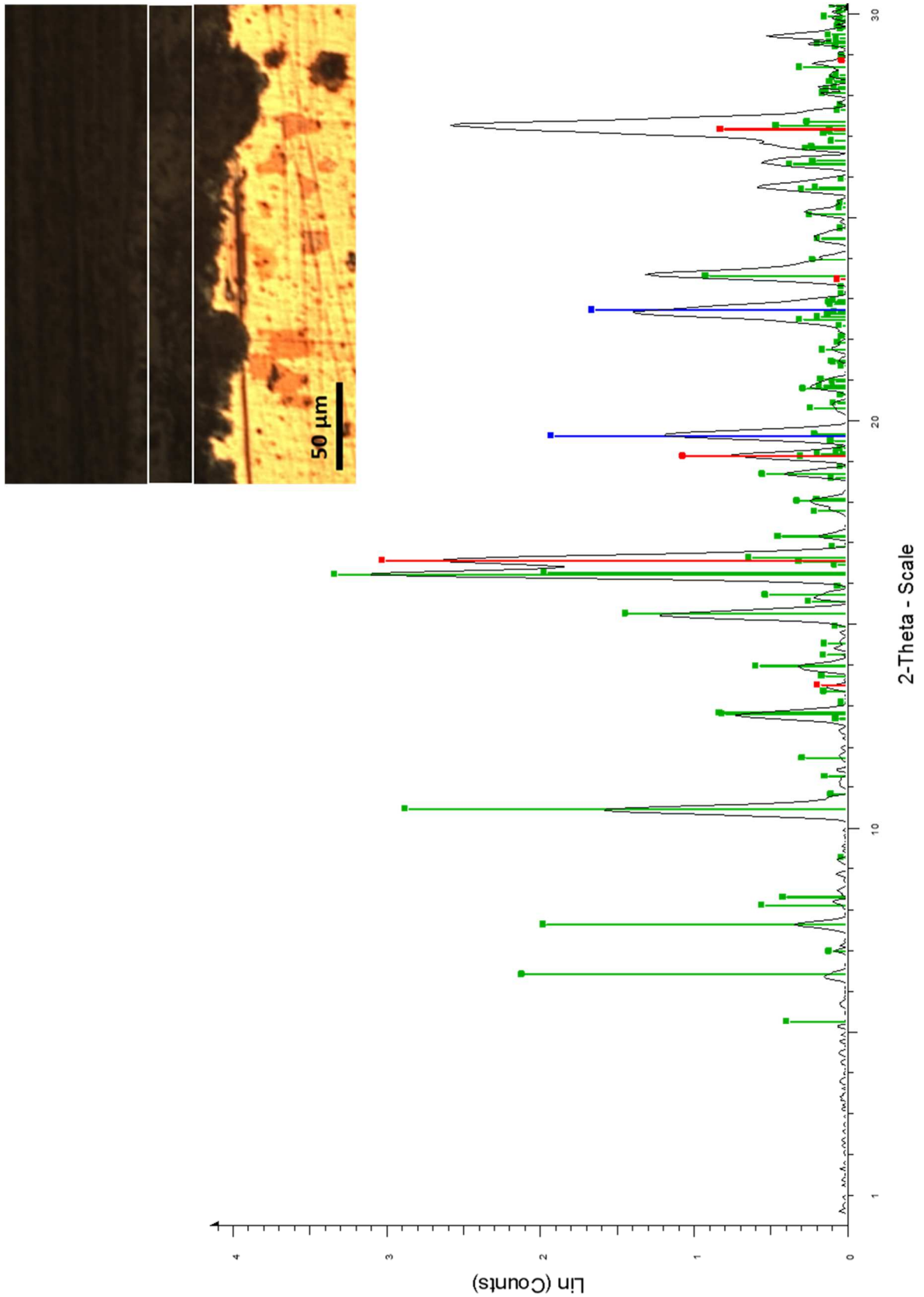


Figure 108 : Diffractogramme en incidence rasante sur l'échantillon de Metz en coupe transverse (zone sur la couche de produits de corrosion) ; positions des pics de la brochantite (vert, JCPDF n° 087-0454), de la cuprite (rouge, JCPDF n° 078-2076) et du cuivre métallique (bleu, JCPDF n° 001-1242)

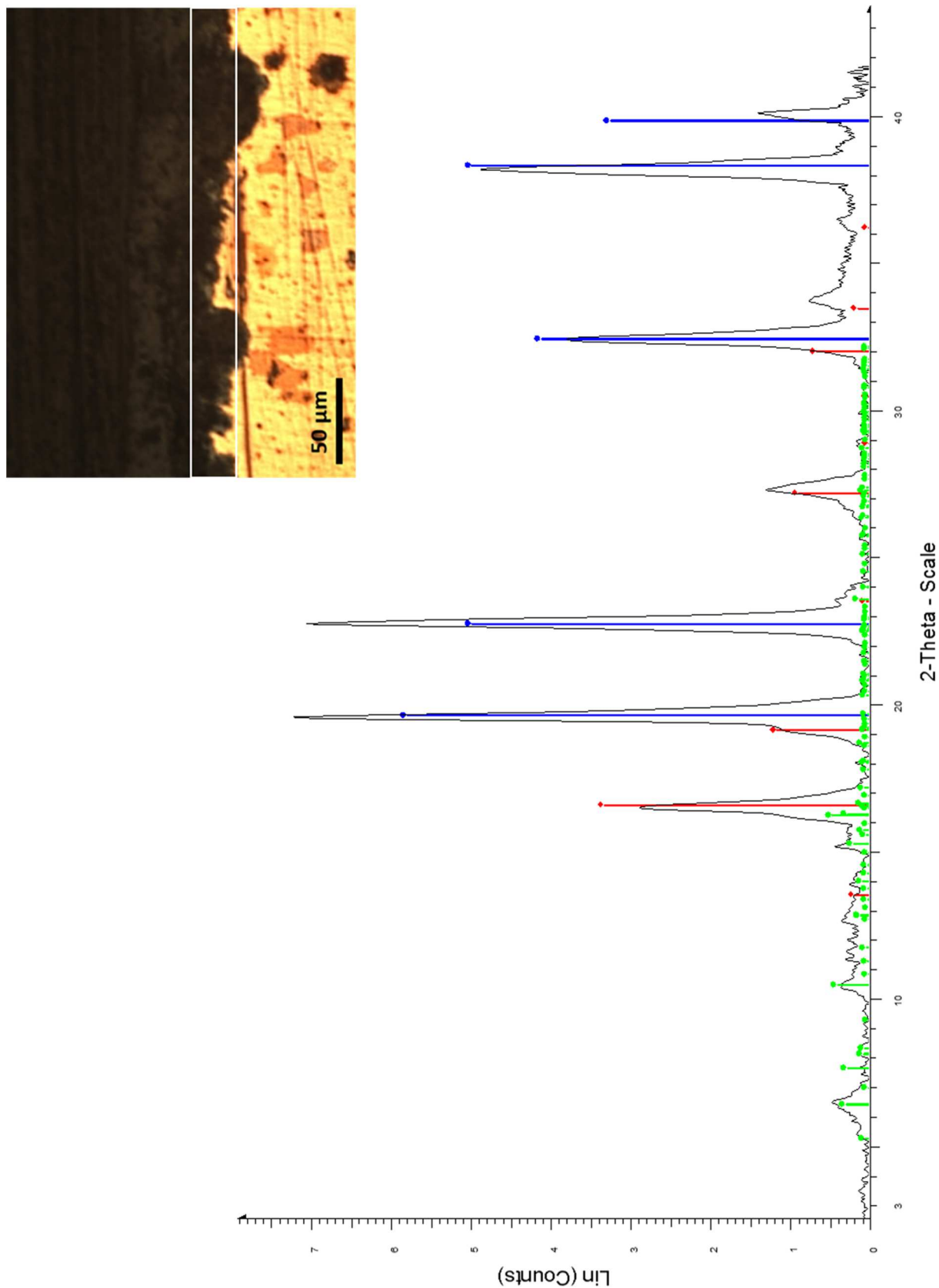


Figure 109 : Diffractogramme en incidence rasante sur l'échantillon de Metz en coupe transverse (interface couche de produits de corrosion/métal) ; positions des pics de la brochantite (vert, JCPDF n° 087-0454), de la cuprite (rouge, JCPDF n° 078-2076) et du cuivre métallique

2.4.Synthèse

Au vu des analyses menées sur les couches de corrosion celles-ci présentent la même structure globale en deux couches, internes et externes, et sont composées des mêmes phases : une couche interne de cuprite et une couche externe constituée de brochantite. On notera cependant des épaisseurs de couche de corrosion et de couche externe plus faibles dans le cas de l'échantillon de Strasbourg par rapport aux trois autres sites dont les épaisseurs moyennes sont du même ordre de grandeur. Les épaisseurs cuprite sont en revanche relativement similaires à celles des trois autres échantillons (même si, pour Chartres celle-ci est légèrement plus élevée et dispersée).

On remarque également quelques différences du point de vue de la présence de porosités et de fissures. Tandis que les couches externes des échantillons de Metz et de Strasbourg sont relativement compactes celles des échantillons de Chartres et de Dijon sont plus poreuses. Dans le cas de l'échantillon de Dijon la présence de nombreuses fissures est également observée.

Les analyses de porosimétrie mercure ont, par rapport à la microscopie optique, permis de révéler la présence de pores de tailles nanométriques dans les couches de produits de corrosion dans le cas de l'échantillon de Metz.

La présence d'inclusions dans le métal et la couche de produits de corrosion a également été observée pour les échantillons des quatre monuments. Enfin, une zone légèrement enrichie en chlore, mais dont les phases constitutives n'ont malheureusement pas pu être identifiées, a été observée à l'interface entre la couche interne et la couche externe sur tous les échantillons.

Cette étape a également permis d'affiner le protocole analytique pour l'étude des échantillons après traitement : des analyses élémentaires par MEB-EDS puis des analyses par μ Spectroscopie Raman. La μ Diffraction des rayons X a été retirée du protocole car non adaptée à ce type d'échantillon et n'ayant pas permis d'identifier les phases chlorées observées en analyse élémentaire.

II. Etude de l'effet des traitements de protection

Dans cette partie sont présentés les différents résultats des études menées sur les deux types de traitements de protection considérés : la cire microcristalline (cire Cosmolloïd) et les traitements décanoate (NaC_{10} et HC_{10}). Dans un premier temps a été menée une étude de la réactivité des traitements de type décanoate avec les phases identifiées dans la couche de corrosion : la brochantite et la cuprite, sous la forme de poudres de synthèse ou « naturelles ». Dans un second temps les échantillons réels traités avec la cire Cosmolloïd et les traitements décanoate ont été caractérisés en

suivant le même protocole analytique que les échantillons non traités afin d'évaluer leur pénétration dans les couches de produits de corrosion.

1. Réactivité des phases constitutives de la couche avec les carboxylates

Afin d'étudier la réactivité des phases présentes dans les couches de produits de corrosion avec les traitements carboxylates, de la brochantite synthétisée, de la brochantite dite « naturelle » car prélevée par grattage à la surface des échantillons naturellement corrodés ainsi que de la cuprite synthétique ont été mélangés dans une éprouvette à la solution d'acide décanoïque HC₁₀ (30g/L) et à la solution de décanoate de sodium NaC₁₀ (0,1M). Les précipités obtenus ont été récupérés par centrifugation, rincés et séchés à l'étuve (24h, 80°C) puis préparés en pastilles et analysés par spectroscopie Raman et par diffraction des rayons X.

1.1. Réactivité de la brochantite

Des tests ont été menés sur des poudres de brochantite synthétique et « naturelle » (prélevées sur les échantillons de Metz) afin d'étudier la réactivité de cette phase avec les différentes solutions de traitement envisagées. Après avoir été récupérés par centrifugation, rincés et séchés, les précipités formés ont été préparés en pastille et analysés par μ Spectroscopie Raman. Dix acquisitions ont été effectuées sur la pastille et un spectre moyen a été calculé.

1.1.1. Brochantite de synthèse

Dans le cas de la brochantite synthétisée l'ajout de la solution de HC₁₀ (30g/L) entraîne après quelques secondes la formation d'un composé bleu turquoise. Le spectre Raman obtenu sur le produit de la réaction avec le HC₁₀ correspond à celui du décanoate de cuivre Cu(C₁₀)₂ quasi pur (Figure 110 et Tableau 22).

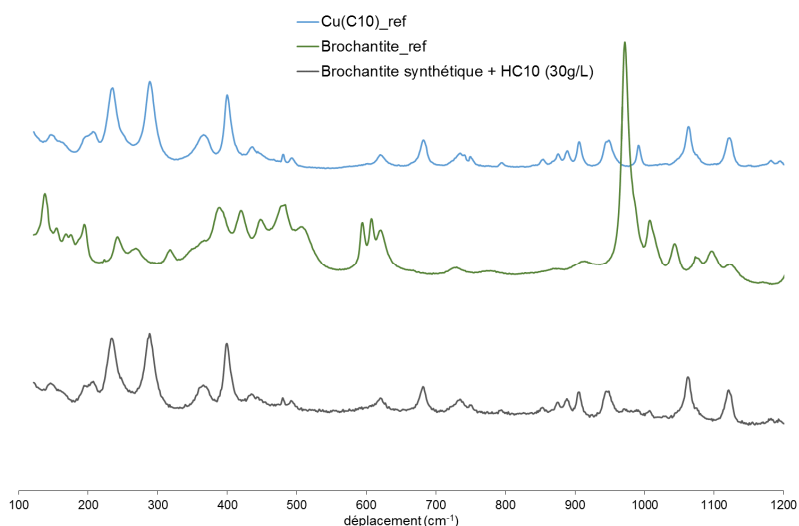


Figure 110 : Spectre μ Raman du précipité formé après le mélange de brochantite de synthèse et HC_{10} (30g/L) ; spectres Raman de la brochantite et de $\text{Cu}(\text{C}_{10})_2$

Tableau 22 : Pics Raman (cm^{-1}) du précipité formé après réaction de HC_{10} (30g/L) avec la brochantite de synthèse, de la brochantite et de $\text{Cu}(\text{C}_{10})_2$

<i>Brochantite de synthèse + HC_{10}</i>	<i>Brochantite</i>	<i>$\text{Cu}(\text{C}_{10})_2$</i>
235		235
	242	
288		289
366		367
400		400
	594	
	608	
683		682
906		906
949		947
	972	
1063		1063
1121		1122
1294		1295
1433		1434

La réaction entre la brochantite de synthèse et la solution de NaC_{10} (0,1M) est également très rapide (quelques secondes) et conduit à la formation d'un composé bleu turquoise. Le spectre Raman de ce précipité formé montre un mélange de décanoate de cuivre et de brochantite (Figure 111 et Tableau 23).

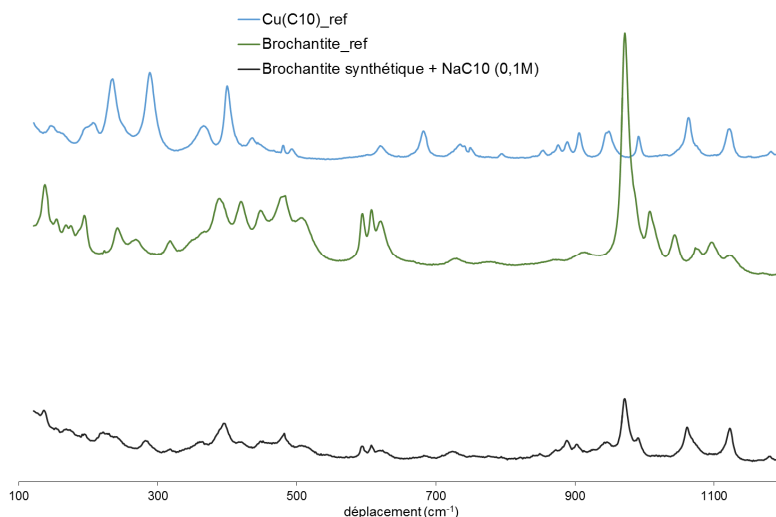


Figure 111 : Spectre μ Raman du précipité formé après le mélange de brochantite de synthèse et NaC_{10} (0,1M) ; spectres Raman de la brochantite et de $\text{Cu}(\text{C}_{10})_2$

Tableau 23 : Pics Raman (cm^{-1}) du précipité formé après réaction de NaC_{10} (0,1M) avec la brochantite de synthèse, de la brochantite et de $\text{Cu}(\text{C}_{10})_2$

<i>Brochantite synthèse + NaC₁₀</i>	<i>Brochantite</i>	<i>Cu(C₁₀)₂</i>
234		235
	242	
290		289
		367
389		400
421		
447		
	594	
610	608	
		682
		906
		947
973	972	
1063		1063
1122		1122
1295		1295
1434		1434

1.1.2. Brochantite « naturelle »

a. Caractérisation de la brochantite « naturelle »

Dans un premier temps la brochantite dite « naturelle » a été analysée par spectroscopie Raman et comparée au spectre de la brochantite synthétisée (Figure 112), puis analysée par Diffraction des rayons X et comparée à la base de données JCPDF (Figure 113). On remarque que la phase « naturelle » provenant de la couche externe de la couche de corrosion est essentiellement de la brochantite.

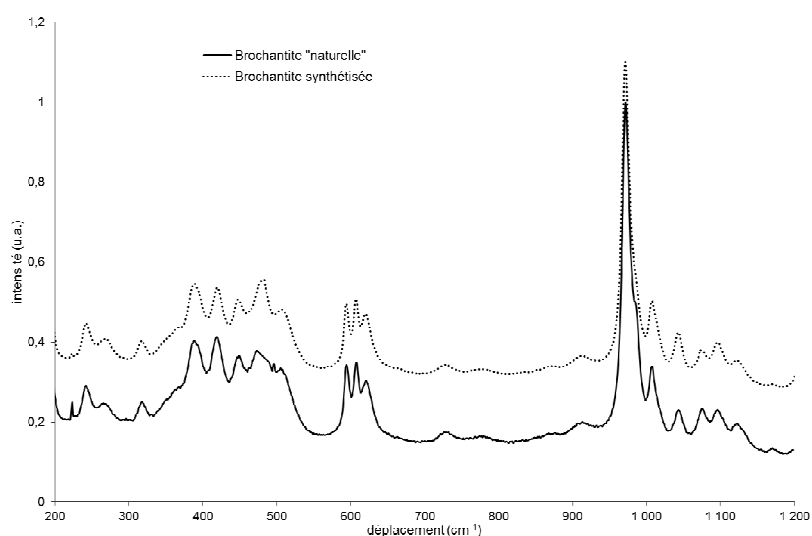


Figure 112 : Spectre μ Raman de la brochantite « naturelle » et synthétisée

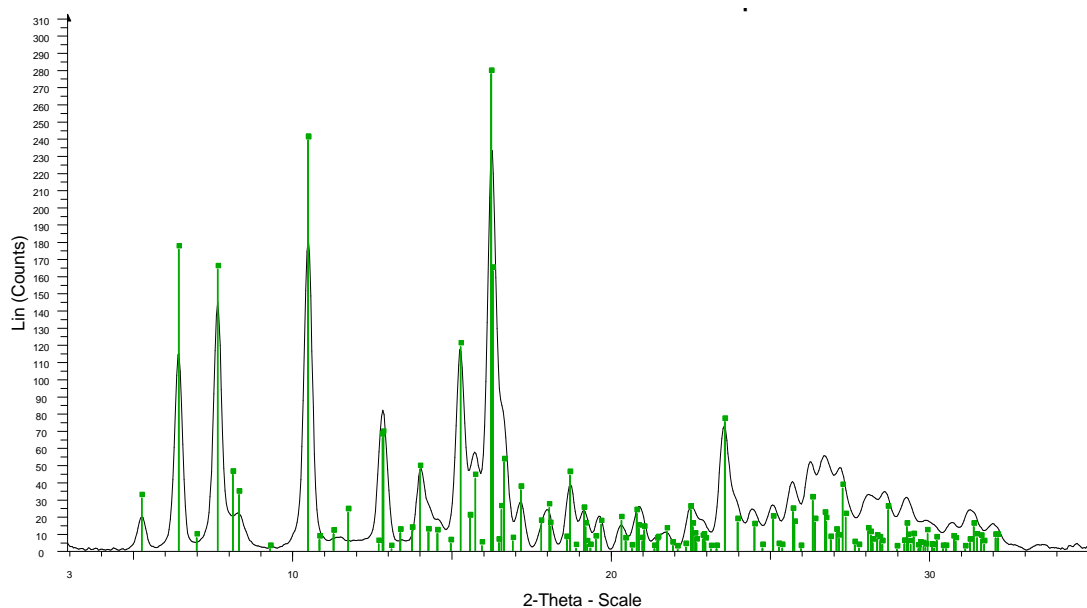


Figure 113 : Diffractogramme de la brochantite « naturelle » et positions des pics de la brochantite (JCPDF n°087-0454)

On remarque que la brochantite que nous avons synthétisée a des tailles de granulats presque 5 fois plus grandes que celles des granulats de la brochantite formée naturellement. Les tailles de granulats de la brochantite synthétique sont également beaucoup plus hétérogènes et présentant des formes plus irrégulières.

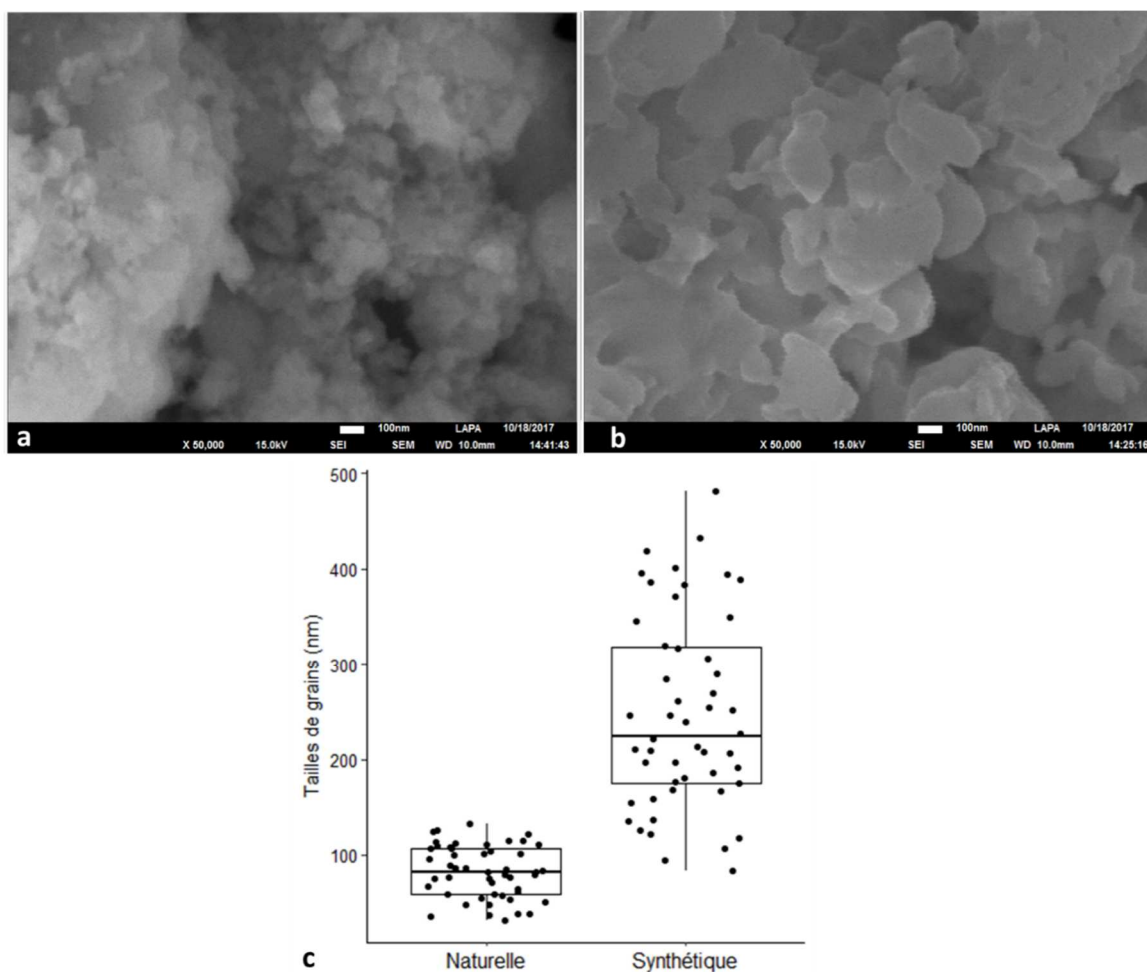


Figure 114 : Images MEB en électrons secondaires de granulats des brochantites « naturelle » (a) et synthétisée (b) ; Tailles de granulats es brochantites « naturelle » et synthétique (c)

b. Tests de réactivité avec la brochantite « naturelle »

Le mélange de la brochantite « naturelle » à la solution de HC₁₀ entraîne la formation d'un précipité bleu turquoise au bout de seulement quelques secondes. Le spectre Raman de ce composé est présenté sur la Figure 115 et permet d'identifier le composé comme étant un mélange de décanoate de cuivre et de brochantite (Tableau 24).

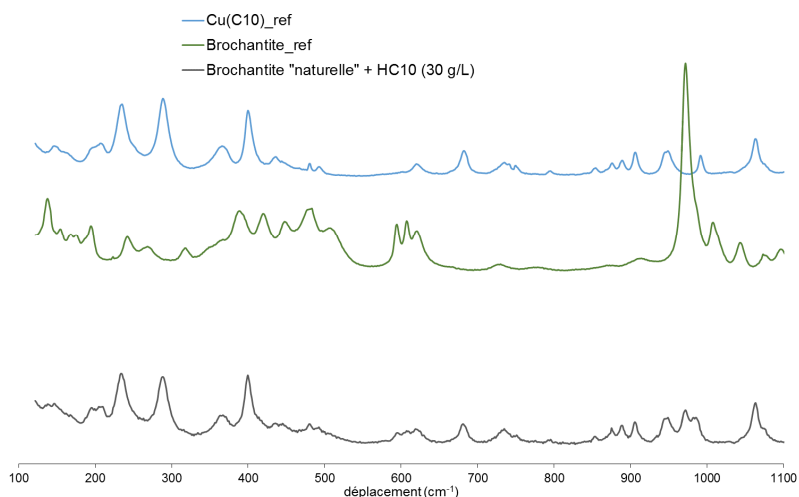


Figure 115 : Spectre μ Raman du précipité formé après le mélange de brochantite « naturelle » et HC_{10} (30g/L) ; spectres Raman de la brochantite et de $\text{Cu}(\text{C}_{10})_2$

Tableau 24 : Pics Raman (cm^{-1}) du précipité formé après réaction de HC_{10} (30g/L) avec la brochantite de synthèse, de la brochantite et de $\text{Cu}(\text{C}_{10})_2$

<i>Brochantite « naturelle » + HC_{10}</i>	<i>Brochantite</i>	<i>$\text{Cu}(\text{C}_{10})_2$</i>
234		235
	242	
288		289
		367
400		400
	594	
	608	
681		
949		
972	972	
		991
	1007	
		1063
1122		1122
1295		1295
1433		1434

Concernant l'ajout de décanoate de sodium à la brochantite « naturelle » aucun changement de couleur n'est observé même après plusieurs jours. Le spectre Raman effectué sur le précipité récupéré présente essentiellement des pics attribuables à la brochantite attestant de l'absence de réaction (Figure 116 et Tableau 25).

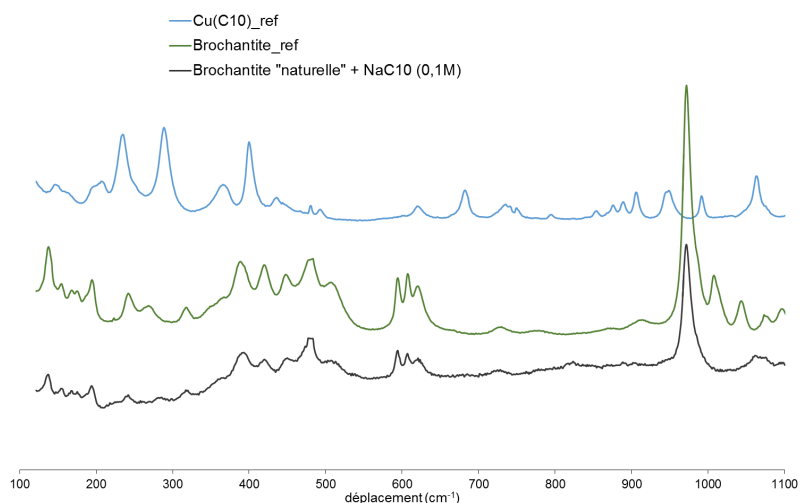


Figure 116 : Spectre μ Raman du précipité formé après le mélange de brochantite « naturelle » et NaC_{10} (0,1M) ; spectres Raman de la brochantite et de $\text{Cu}(\text{C}_{10})_2$

Tableau 25 : Pics Raman (cm^{-1}) du précipité formé après réaction de NaC_{10} (0,1M) avec la brochantite de synthèse, de la brochantite et de $\text{Cu}(\text{C}_{10})_2$

<i>Brochantite « naturelle » + NaC_{10}</i>	<i>Brochantite</i>	<i>$\text{Cu}(\text{C}_{10})_2$</i>
		235
	242	
		289
		367
390		400
482		
593	594	
	608	
972	972	
		991
62	57	5
		1063
		1122

1.2. Réactivité de la cuprite

De la même façon que pour la brochantite, la solution d'acide décanoïque HC_{10} à 30g/L a été mise au contact de la cuprite de référence. Aucun changement de couleur n'est observé lors de cet ajout. Après 24h l'apparition en très faible quantité d'un précipité bleu turquoise est observée sur les parois

du tube. Il faut attendre une semaine pour que ce précipité bleu turquoise soit présent en quantité importante (Figure 117 et Tableau 26).

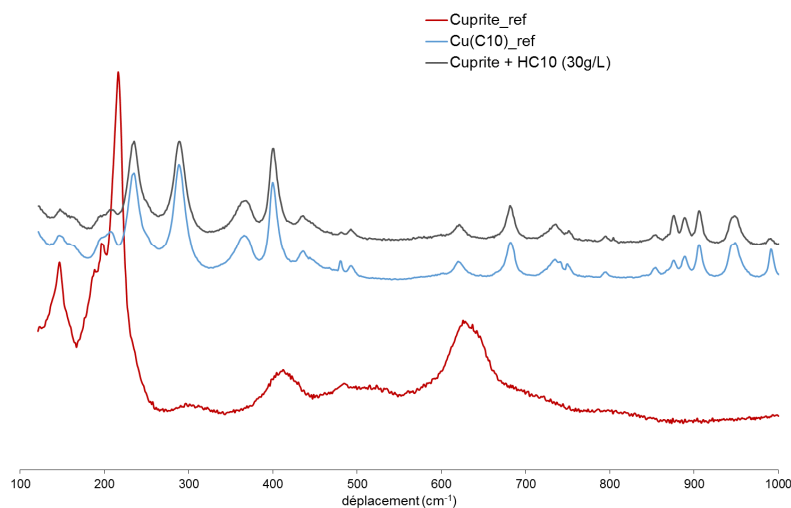


Figure 117 : Spectre μ Raman du précipité formé après le mélange de la cuprite et HC₁₀ (30g/L) ; spectres μ Raman de la cuprite et de Cu(C₁₀)₂

Tableau 26 : Pics Raman (cm⁻¹) du précipité formé après réaction de HC₁₀ (30g/L) avec la cuprite de synthèse, de la cuprite et de Cu(C₁₀)₂

<i>Cuprite + HC₁₀</i>	<i>Cuprite</i>	<i>Cu(C₁₀)₂</i>
	148	
	218	
235		235
289		289
366		367
401		400
	626	
682		682
906		906
947		947
		991
1064		1063
1122		1122
1295		1295

La cuprite a également été ajoutée à une solution de décanoate de sodium (0,1 M). Dans ce cas aucun précipité n'a été observé même après plusieurs jours. La solution a cependant été centrifugée, rincée et séchée et la poudre obtenue a été analysée par spectroscopie Raman. Le spectre obtenu (Figure 118) montre que la phase identifiée est essentiellement de la cuprite, les seuls pics observés correspondant à ceux de la cuprite (Tableau 27).

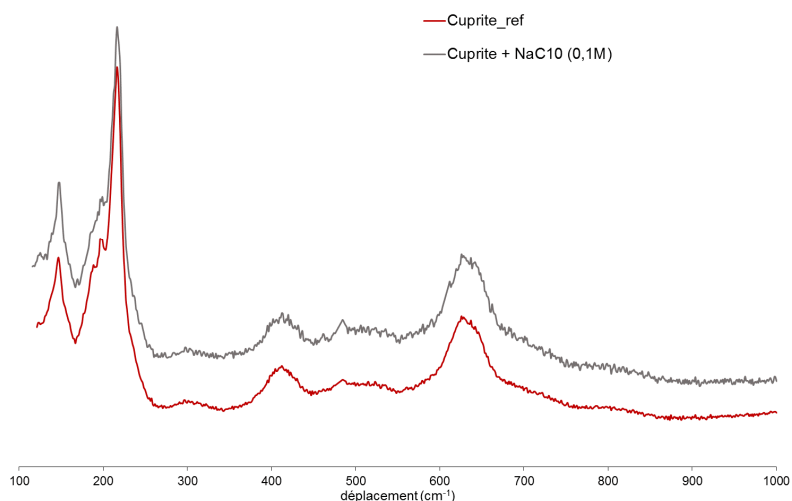


Figure 118 : Spectre μ Raman du précipité formé après le mélange de la cuprite et NaC_{10} (0,1M) ; spectres Raman de la cuprite et de $\text{Cu}(\text{C}_{10})_2$

Tableau 27 : Pics Raman (cm^{-1}) du précipité formé après réaction de NaC_{10} (0,1M) avec la cuprite de synthèse, de la cuprite et de $\text{Cu}(\text{C}_{10})_2$

<i>Cuprite + NaC₁₀</i>	<i>Cuprite</i>	<i>Cu(C₁₀)₂</i>
150	148	
220	218	
		235
		289
		367
		400
630	626	
		682
		906

1.3.Synthèse des résultats de réactivité

Le Tableau 28 reprend les différents résultats des tests de réactivité effectués sur la brochantite et la cuprite avec les différentes solutions de décanoate. Ces résultats montrent une différence de réactivité entre la solution acide et la solution basique de décanoate. La précipitation du décanoate de cuivre se produit en effet presque immédiatement après l'ajout d'acide décanoïque dans la brochantite, que celle-ci soit synthétique ou « naturelle ». Pour la solution de décanoate de sodium on observe une différence de réactivité entre la brochantite synthétique et la brochantite « naturelle ». En effet pour le décanoate de sodium, le décanoate de cuivre ne se forme que dans le cas de la brochantite de synthèse. Enfin quelle que soit la solution de décanoate, la brochantite « naturelle », ne réagit pas totalement sur

la durée du traitement. Par ailleurs, il semble que la formation de décanoate de cuivre à partir de la cuprite soit beaucoup moins rapide qu'à partir de la brochantite lors de l'ajout d'acide décanoïque.

Tableau 28 : Résultats de réactivité des brochantites de synthèse et « naturelle » et de la cuprite avec les différentes solutions de carboxylates

Phase étudiée	Solution de traitement	Observation	Phases identifiées (Raman)
Brochantite de synthèse	HC ₁₀ (30g/L)	Formation après quelques secondes d'un précipité turquoise	Cu(C ₁₀) ₂
Brochantite « naturelle »			Brochantite
Cuprite de synthèse		Cu(C ₁₀) ₂	
Brochantite de synthèse	NaC ₁₀ (0,1M)	Formation immédiate d'un précipité turquoise	Cu(C ₁₀) ₂ Brochantite
Brochantite « naturelle »		Pas de précipité turquoise après plusieurs jours	Brochantite
Cuprite de synthèse			Cuprite

2. Caractérisation des systèmes après traitement

Plusieurs traitements ont été appliqués sur les échantillons en cuivre naturellement : la cire Cosmolloïd sur des échantillons de Strasbourg, la solution de décanoate de sodium NaC₁₀ (0,1M) et la solution d'acide décanoïque HC₁₀ (30g/L) sur des échantillons de Metz. Leur préparation et les différents modes d'application utilisés sont détaillés dans le chapitre méthodologie (cf page 89).

2.1. Observations macroscopiques

2.1.1. Aspects visuels

La cire microcristalline appliquée à chaud en une passe jusqu'à saturation de la couche de produits de corrosion apporte à celle-ci une coloration verte beaucoup plus foncée et un aspect brillant. Lorsqu'elle est appliquée en deux passes à froid la couleur vert clair de l'échantillon est conservée (Figure 119).

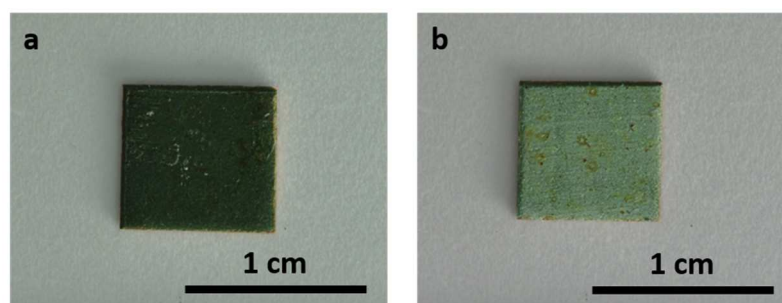


Figure 119 : Echantillons de Strasbourg après application de cire microcristalline Cosmolloïd H80. a) application une passe, b) application deux passes à froid (les photos ont été prises dans les mêmes conditions)

Lors de l'immersion dans une solution de NaC_{10} (0,1M) aucune modification d'aspect de la couche de produits de corrosion n'est observée, même jusqu'à 1 semaine de traitement (Figure 120). Un léger « blanchiment » de la couche de produits de corrosion est visible après une semaine (Figure 120b).

Concernant les échantillons traités par immersion dans la solution d'acide décanoïque on observe un assombrissement de la couche de produits de corrosion après 1 minute et 5 minutes d'immersion puis une très légère coloration bleue après 30 minutes d'immersion. A partir d'une heure de traitement la coloration bleu turquoise devient très intense. Cette coloration intense recouvre toute la surface de la couche de produits de corrosion après 20h d'immersion (Figure 121).

Lorsque la solution d'acide décanoïque a été appliquée au pinceau la coloration turquoise est d'autant plus intense que le nombre de passes est grand (Figure 122). Après deux passes cette coloration turquoise est visible très légèrement et beaucoup plus prononcée après quatre passes.

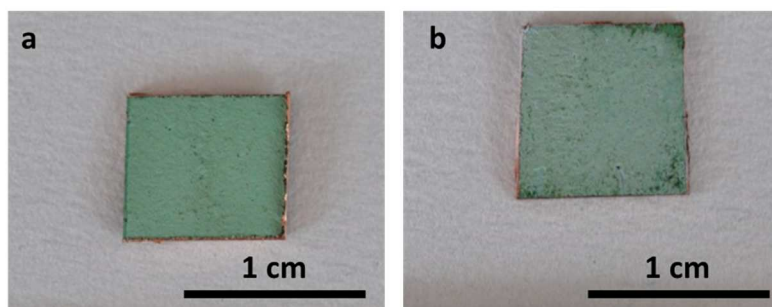


Figure 120 : Echantillons de Metz sans traitement (a) et après une semaine d'immersion dans une solution de NaC_{10} (0,1M) (les photos ont été prises dans les mêmes conditions)

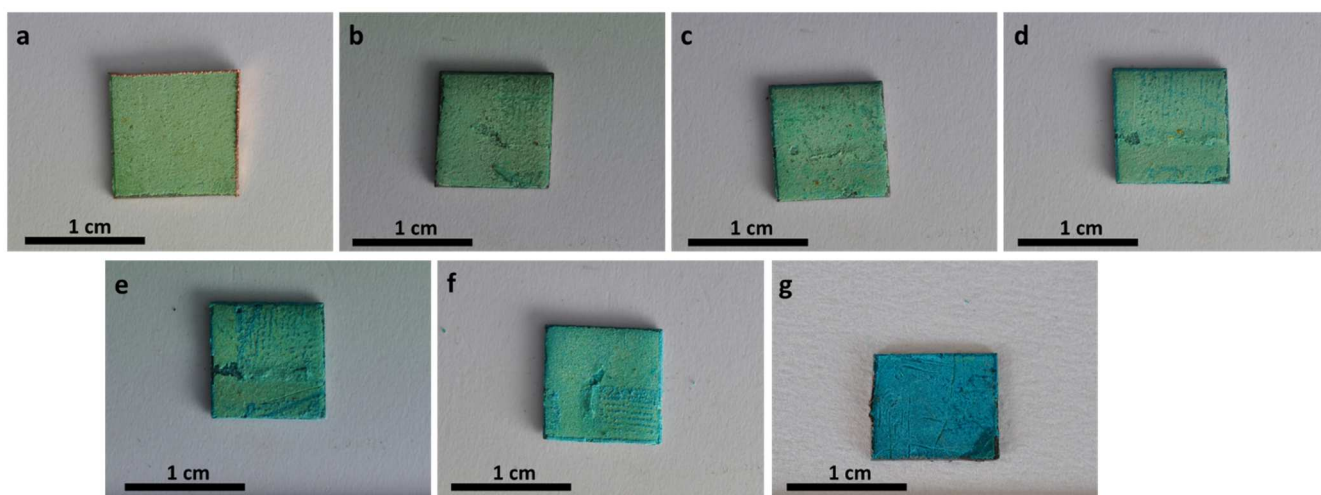


Figure 121 : Echantillons de Metz après application du traitement HC_{10} par immersion. a) sans traitement, b) 1 min, c) 5 min, d) 30 min, e) 1h, f) 2h, g) 3h, d'immersion (les photos ont été prises dans les mêmes conditions)

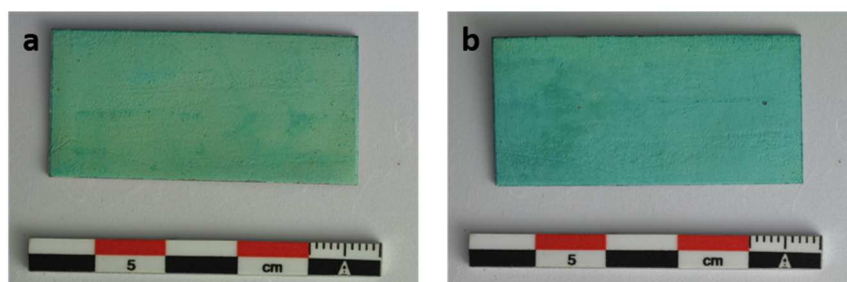


Figure 122 : Echantillons de Metz après application du traitement HC_{10} au pinceau. a) application deux passes, b) application quatre passes (les photos ont été prises dans les mêmes conditions)

2.1.2. Test de mouillabilité

La loi de Young Dupré expliquée dans le chapitre méthodologie (cf page 108) démontre le lien entre les valeurs de l'angle de contact $\cos\theta$ et la propriété hydrophobe de la surface de l'objet, puisque

l'hydrophobicité de la surface est d'autant plus grande que la valeur de contact est grande et donc que la valeur de $\cos\theta$ est faible.

Les tests de mouillabilité ont été effectués sur un échantillon non traité (Figure 123) et sur les échantillons traités à la cire Cosmolloïd (Figure 124), au décanoate de sodium (Figure 125) à la solution d'acide décanoïque HC_{10} (Figure 126 et Figure 127).

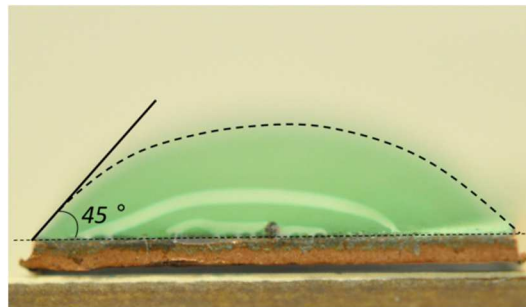


Figure 123 : Photographie de la goutte d'eau à la surface de l'échantillon sans traitement de protection

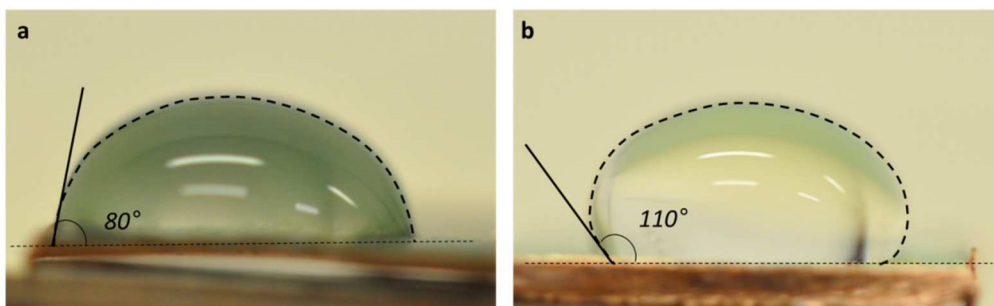


Figure 124 : Photographies de la goutte d'eau à la surface des échantillons protégés par la cire Cosmolloïd appliquée en une passe à chaud (a) et en deux passes à froid (b)

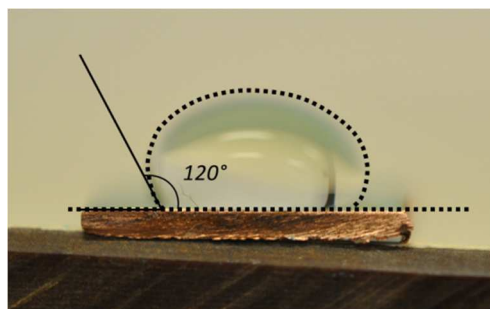


Figure 125 : Photographie de la goutte d'eau à la surface de l'échantillon immergé une semaine dans le décanoate de sodium

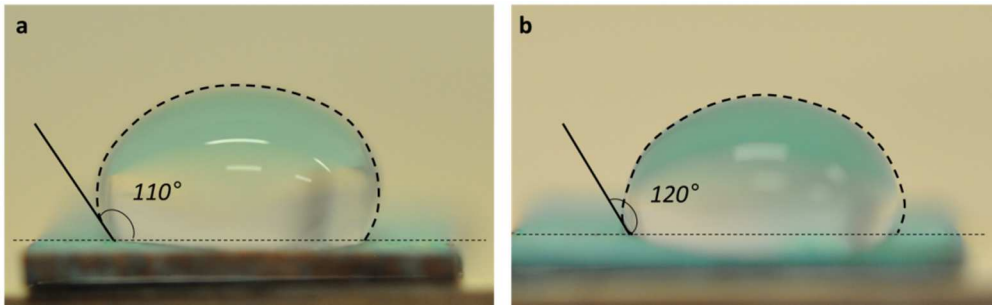


Figure 126 : Photographies de la goutte d'eau à la surface des échantillons protégés par l'acide décanoïque appliqué au pinceau en deux passes (a) et en quatre passes (b)

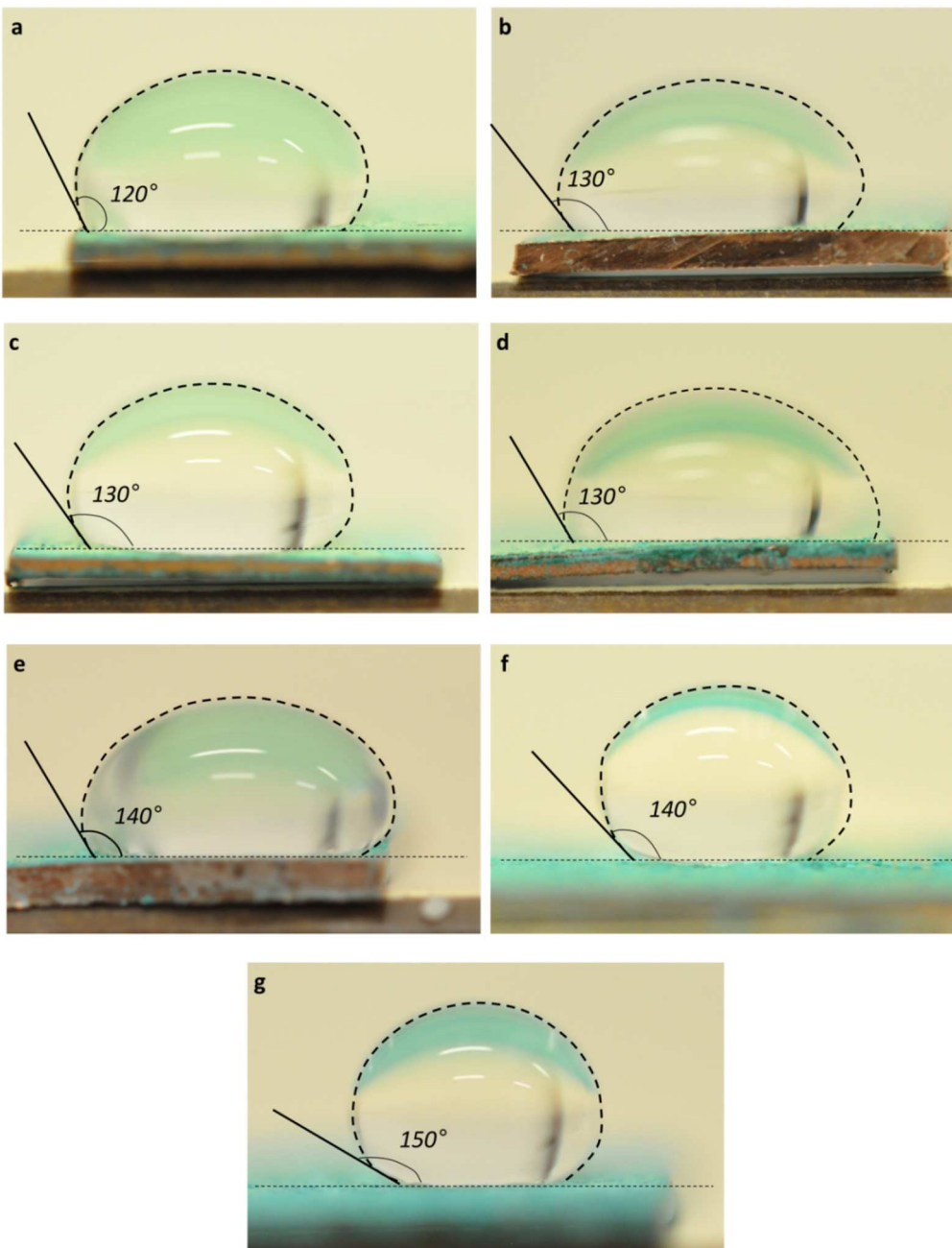


Figure 127 : Photographies de la goutte d'eau à la surface des échantillons protégés par l'acide décanoïque par immersion pendant 1 minute (a), 5 minutes (b), 10 minutes (c), 30 minutes (d), 1 heure (e), 2 heures (f) et 3 heures (g)

Malgré une relativement faible précision de ces mesures (erreur d'environ 10%), les valeurs de cosinus des angles de contact θ (Figure 128) indiquent des tendances nettes et des comportements différents selon les traitements de protection utilisés. Il apparaît que tous les traitements entraînent une diminution des valeurs de $\cos\theta$ par rapport à l'échantillon non traité. Pour ce dernier la valeur positive de $\cos\theta$ traduit une relative faible hydrophobicité en surface. De même, l'échantillon traité à la cire en une passe à chaud présente également une valeur en $\cos\theta$ positive. Ceci n'est pas le cas de tous les autres échantillons qui présentent des valeurs négatives (entre -0,4 et -0,8), indiquant une hydrophobicité significativement plus importante. Par ailleurs les valeurs de $\cos\theta$ pour l'échantillon ciré en deux passes à froid, les échantillons traités à l'HC₁₀ au pinceau et par immersion de 1 min à 30 min sont relativement similaires. Concernant les échantillons immergés dans HC₁₀ une tendance semble se dégager, à savoir une diminution des $\cos\theta$ en fonction du temps d'immersion.

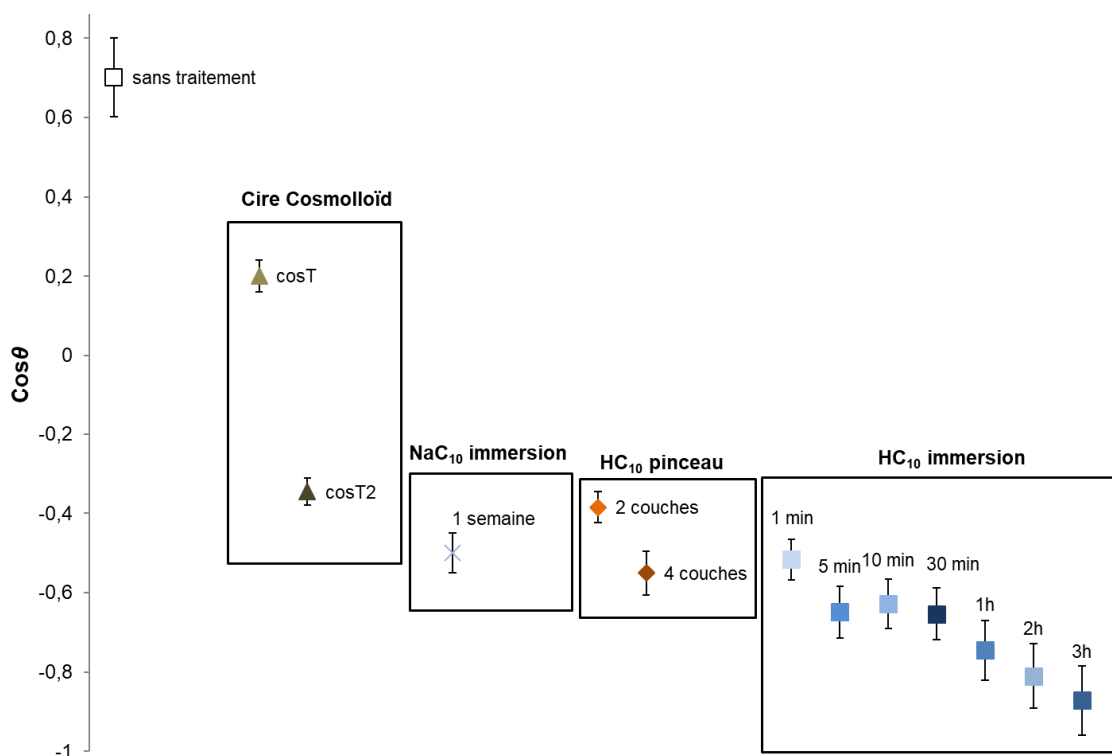


Figure 128 : Valeurs de $\cos\theta$ mesurées lors des tests de mouillabilité des échantillons avant et après traitement

2.2. Etude à l'échelle microscopique des échantillons traités

2.2.1. Evolution de la porosité

Une analyse de porosimétrie mercure a été effectuée sur la couche de produits de corrosion d'un échantillon de Metz protégé par une solution d'acide décanoïque appliquée au pinceau en deux passes. La distribution porale de cet échantillon est représentée sur la Figure 129.

On observe pour les pores de taille micrométrique une très forte augmentation de leur nombre par rapport aux échantillons de même provenance mais non traités.

Une première hypothèse pour expliquer cette augmentation de la porosité micrométrique pourrait être la présence de décanoate de cuivre en surface des échantillons analysés créant une nouvelle couche relativement poreuse à l'échelle microscopique à l'extérieur de la couche de produits de corrosion. Cette porosité de la couche de décanoate de cuivre pourra être observée par la suite à l'aide de la microscopie électronique à balayage.

Une deuxième hypothèse peut être liée à la réaction de l'acide décanoïque avec la couche de brochantite qui peut entraîner localement une modification de la structure porale et donc créer de nouvelles porosités dans la gamme micrométrique.

Concernant les pores nanométriques peu de différences sont observées sur le graphique avant et après application de l'acide décanoïque. Ceci pourrait suggérer que le traitement ne pénètre pas dans les nanopores les plus petits (< 100 nm de diamètre d'accès de pore).

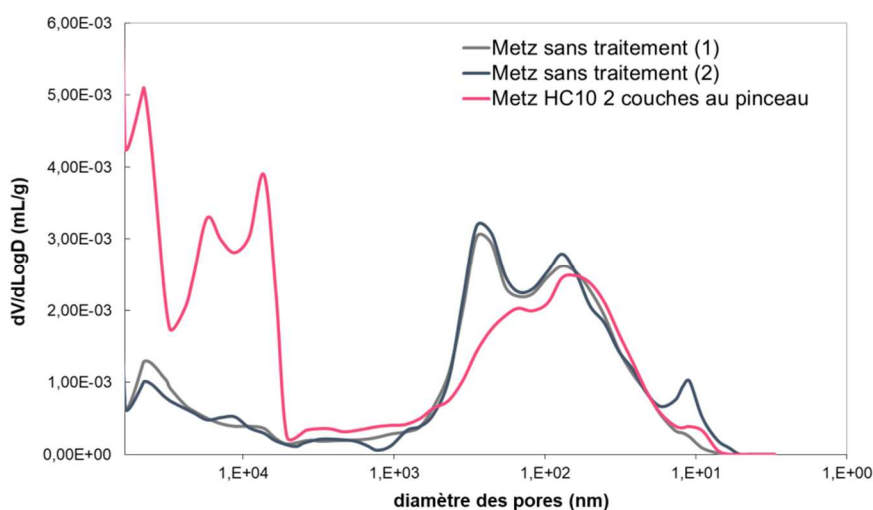


Figure 129 : Distribution de tailles de pores de l'échantillon prélevé sur de la cathédrale de Metz sans traitement de protection (noir) et protégé avec la solution d'acide décanoïque appliquée au pinceau en deux passes (rouge), porosimétrie mercure

2.2.2. Observation de la surface

a. Observations morphologiques

Des observations de morphologie des différents traitements de protection appliqués à la surface des échantillons ont été effectuées par microscopie optique à balayage.

i. Cire Cosmolloid

Lorsque la cire Cosmolloid a été appliquée à la surface de l'échantillon en une passe à chaud jusqu'à saturation de la couche de produits de corrosion cette surface a un aspect beaucoup plus lisse, uniforme à l'échelle micrométrique, que l'échantillon non traité. On observe par ailleurs quelques desquamations qui peuvent être dues à des porosités liées à la forme cristalline et à l'évaporation des solvants (Figure 40a). Cet aspect est encore plus visible à la surface de l'échantillon sur laquelle la cire Cosmolloid a été appliquée en deux passes à froid (Figure 40b).

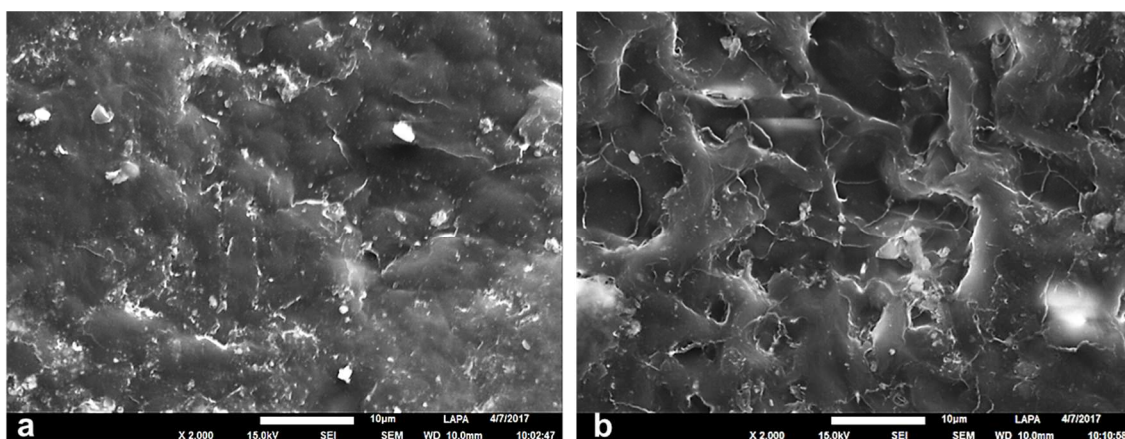


Figure 130 : Micrographies MEB en SE des échantillons traitées à la cire Cosmolloid en une passe à chaud (a) et en deux passes à froid (b)

ii. Décanoate de sodium

L'observation par microscopie électronique à balayage de la surface de l'échantillon immergé pendant une semaine dans la solution de NaC₁₀ (0,1M) montre la présence d'enchevêtrements de formes fibreuses de diamètres variables, pouvant être submicrométriques. Ces enchevêtrements recouvrent la surface de l'échantillon.

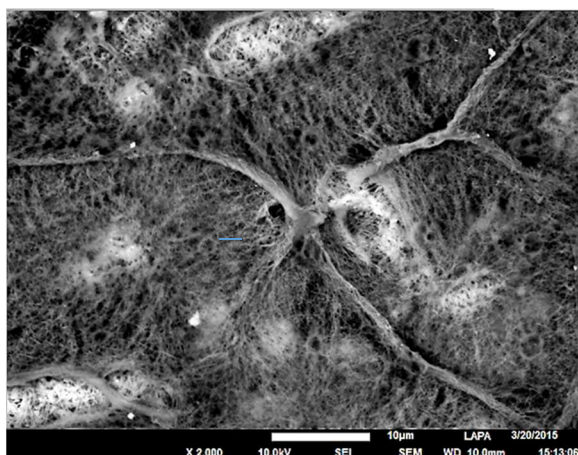


Figure 131 : Micrographie MEB en SE de l'échantillon immergé dans la solution de NaC_{10} (0,1M) pendant 1 semaine

iii. Acide décanoïque

L'observation au MEB du décanoate de cuivre synthétisé au laboratoire à partir de l'acide décanoïque (Figure 132) montre une structure fibreuse, avec des fibres de diamètres submicrométriques.

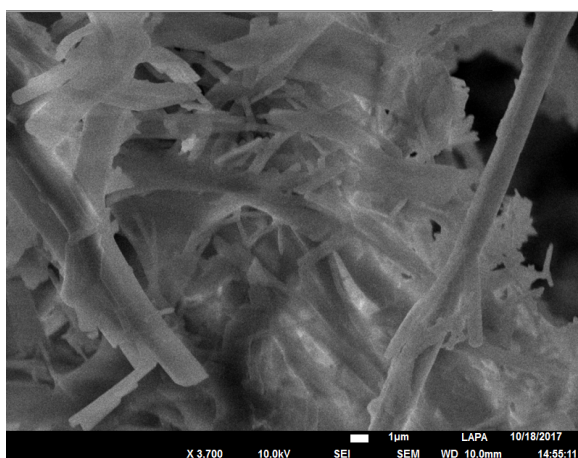


Figure 132 : Micrographie MEB en SE du $\text{Cu}(\text{C}_{10})_2$ synthétisé

Pour l'échantillon immergé pendant 20h, on peut observer sur l'image MEB un enchevêtrement de formes fibreuses, très similaire à celle observée sur le décanoate de synthèse, recouvrant totalement la surface de l'échantillon (Figure 133b). La présence de ces formes est également observée à la surface de l'échantillon immergé pendant 5 minutes dans la solution d'acide décanoïque mais de manière beaucoup plus localisée. Une part importante de la surface des produits de corrosion n'est cependant pas recouverte de ces bâtonnets (Figure 133a).

Dans le cas où la solution d'acide décanoïque a été appliquée au pinceau les enchevêtrements de fibres sont également observés. Lorsque le traitement a été appliqué en deux passes ces formes sont présentes à certains endroits mais sans toutefois recouvrir toute la surface de la couche de produits de corrosion. Ces formes sont plus nombreuses à la surface de l'échantillon sur laquelle le traitement décanoïque a été appliqué en quatre passes et la recouvrent presque entièrement sans pour autant former une couche aussi dense que pour l'échantillon immergé pendant 20 heures. On remarque également un agrandissement du diamètre moyen des fibres entre 5 min et 20 heures d'immersion.

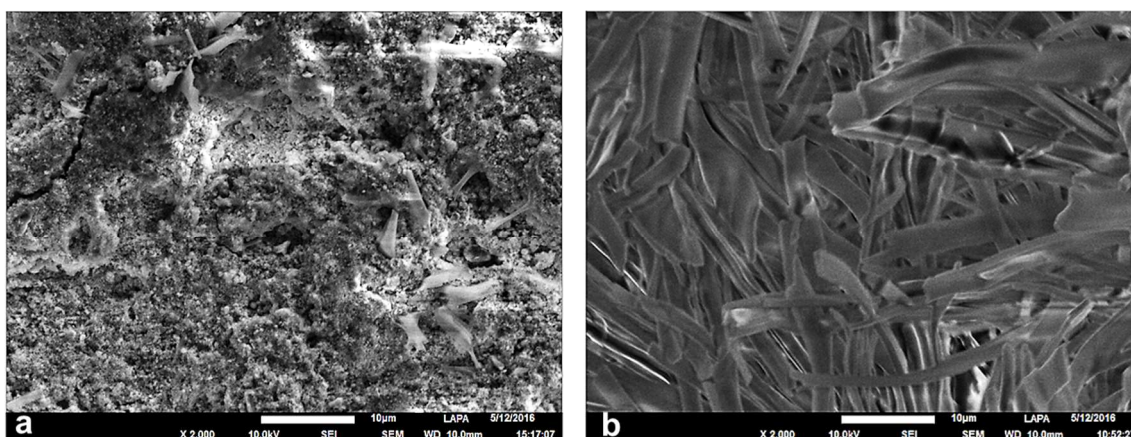


Figure 133 : Micrographies MEB en SE des échantillons immergés dans la solution de HC₁₀ (30g/L) pendant 5 min (a) et 20h (b)

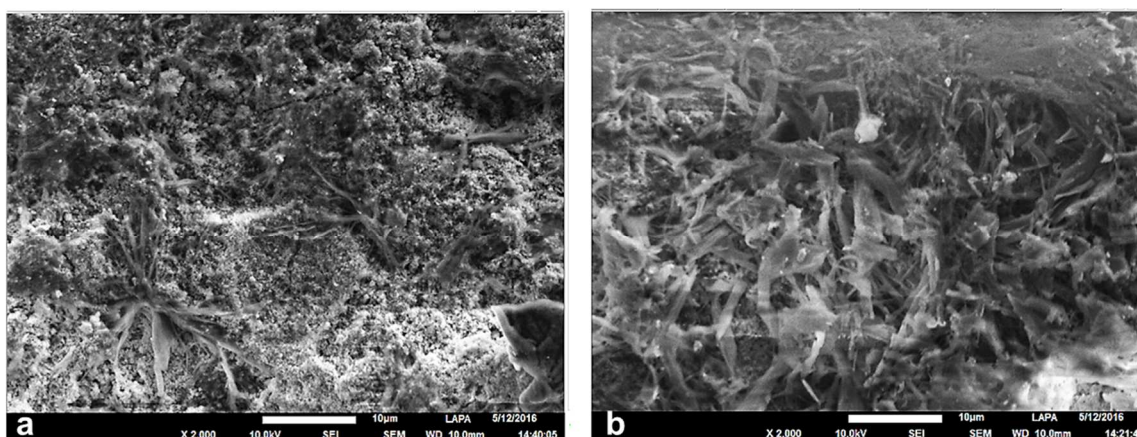


Figure 134 : Micrographies MEB en SE des échantillons traité à l'HC₁₀ appliqué en deux passes (a) et 4 passes (b)

L'observation par microscopie électronique à balayage des surfaces traitées nous donne des informations quant à la morphologie des traitements de protection. La cire Cosmolloïd et le décanoate de cuivre ont des morphologies très différentes liées à la différence de leur mode d'action : la cire microcristalline recouvre la surface de l'échantillon d'une couche uniforme tandis que l'acide décanoïque réagit avec la brochantite pour former le décanoate de cuivre dont les chaînes hydrophobes s'enchevêtrent au cours de leur croissance pour recouvrir progressivement la surface de la couche de produits de corrosion.

b. Analyses de structure

Des analyses par μ Spectroscopie Raman ont été réalisées sur la surface des échantillons traités. Pour tous les échantillons un spectre moyen a été calculé à partir de dix acquisitions.

i. Cire Cosmolloïd

La cire Cosmolloïd est détectée à la surface des deux échantillons analysés, qu'elle ait été appliquée en une ou en deux passes (Figure 135 et Tableau 29). Le pic à 973 cm^{-1} caractéristique de la brochantite est également détecté sur les deux échantillons.

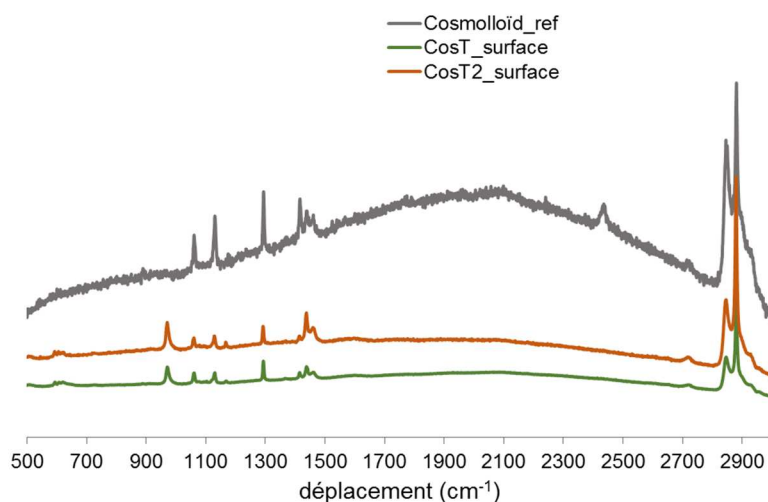


Figure 135 : Spectres μ Raman moyens de la surface des échantillons traités à la cire Cosmolloïd ; spectre μ Raman de la cire Cosmolloïd

Tableau 29 : Pics Raman (cm^{-1}) de la surface des échantillons traités à la cire Cosmolloïd ; pics de la cire Cosmolloïd

Cosmolloïd	CosT	CosT2
	973	974
1061	1060	1061
1131	1130	1130
1294	1294	1293
1416	1415	1421
2850	2850	2848
2881	2880	2881

ii. *Décanoate de sodium*

A la surface de l'échantillon immergé pendant une semaine seuls les pics caractéristiques du décanoate de sodium et le pic à 973 cm^{-1} de la brochantite (Figure 136 et Tableau 30) sont identifiés, suggérant que le décanoate de cuivre n'est pas présent de manière détectable.

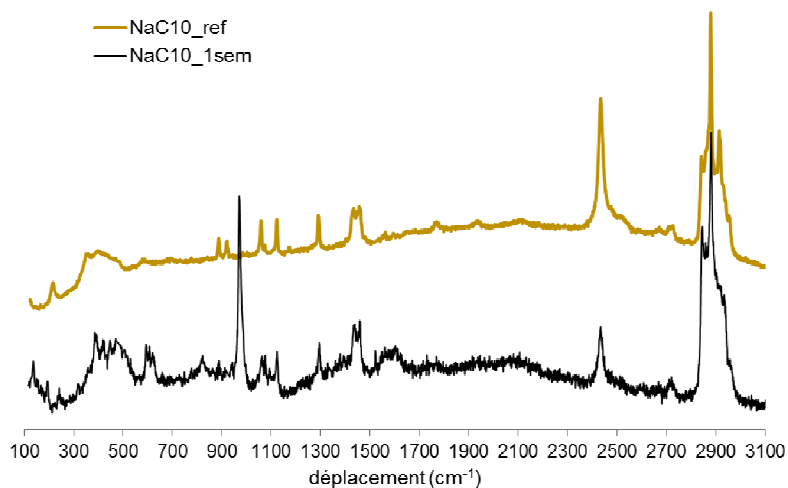


Figure 136 : Spectres μ Raman moyens de la surface des échantillons immergés dans NaC_{10} (0,1M) pendant 1 semaine ; spectre μ Raman de NaC_{10}

Tableau 30 : Pics Raman (cm^{-1}) de la surface des échantillons immergés dans NaC_{10} (0,1M) pendant 1 semaine ; pics de NaC_{10}

NaC_{10_ref}	NaC_{10_1sem}
215	
	391
	607
888	
920	
	972
1059	
1123	1124
1291	1295
1430	1438
1459	
2434	2434
2841	2844
2880	2881

iii. Acide décanoïque

Les spectres Raman enregistrés à la surface des échantillons traités à l'acide décanoïque appliqué au pinceau montrent les mêmes pics que le spectre du décanoate de cuivre synthétisé (Figure 137 et Tableau 31). La présence du savon métallique à la surface des deux échantillons est donc vérifiée. De plus le pic à 973 cm^{-1} caractéristique de la brochantite est observé sur les deux spectres mais est beaucoup plus intense dans le cas de l'acide décanoïque appliqué en quatre passes.

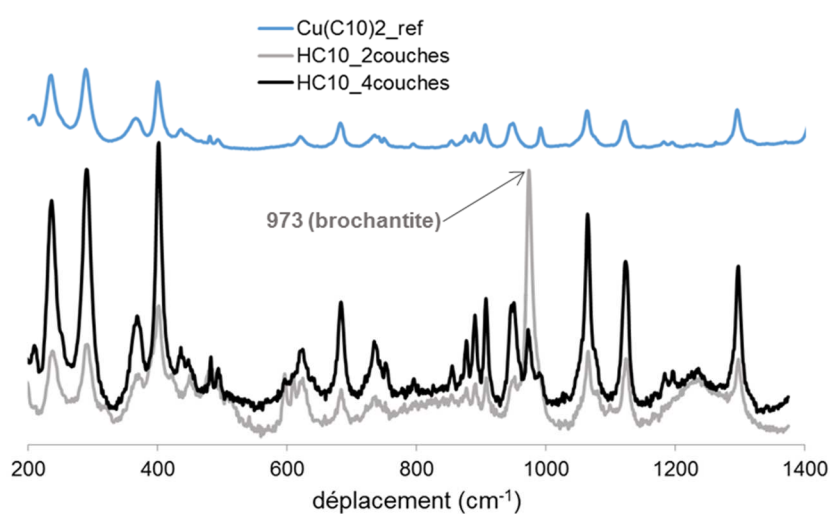


Figure 137 : Spectres μ Raman moyens de la surface des échantillons traités avec HC_{10} appliqué au pinceau ; spectre μ Raman de $\text{Cu}(\text{C}_{10})_2$

Tableau 31 : Pics Raman (cm^{-1}) de la surface des échantillons traités avec HC_{10} (0,1M) appliqué au pinceau ; pics de $\text{Cu}(\text{C}_{10})_2$

$\text{Cu}(\text{C}_{10})_2$	HC_{10} 2passes	HC_{10} 4passes
235		
289	289	289
367		
400	396	399
682		681
741		
828		
906		905
947		947
	972	972
1063	1062	1062
1122	1121	1121
1295		1296

Ainsi, lorsque les échantillons ont été traités par immersion dans l'acide décanoïque les pics caractéristiques du décanoate de cuivre sont observés sur les spectres Raman de toutes les surfaces, que les échantillons aient été immergés quelle que soit la durée du traitement (Figure 138 et Tableau 32). On remarque cependant que le pic à 290 cm^{-1} est beaucoup moins intense sur le spectre enregistré à la surface de l'échantillon immergé durant une minute. On remarque également la présence du pic de la brochantite à 973 cm^{-1} sur tous les spectres. Le décanoate de cuivre est également détecté à la surface de tous les échantillons traités par la solution d'acide décanoïque par application au pinceau.

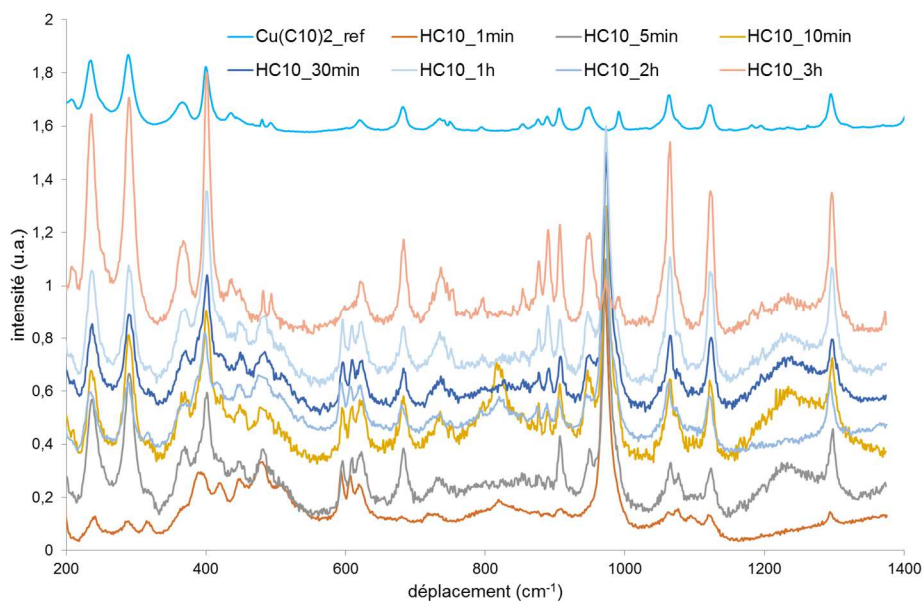


Figure 138 : Spectres μ Raman moyens de la surface des échantillons immergés dans HC_{10} ; spectre μ Raman de $\text{Cu}(\text{C}_{10})_2$

Tableau 32 : Pics Raman (cm^{-1}) de la surface des échantillons immergés dans HC_{10} (0,1M) ; pics de $\text{Cu}(\text{C}_{10})_2$

$\text{Cu}(\text{C}_{10})_2$	HC_{10} 1 min	HC_{10} 5 min	HC_{10} 10 min	HC_{10} 30 min	HC_{10} 1h	HC_{10} 2h	HC_{10} 3h
235	236	237	236	238	236	235	234
289	289	290	291	290	291	288	288
367							363
	389						
400		400	402	401	402	398	400
	421						
	448						
	480						
682							681
741							
828							
906		907		907			906
947							947
	971	973		974			
991							
1063	1063		1064	1064	1065	1062	1063
1122	1121			1123	1122		1121
1295	1295		1297	1298	1297	1294	1295

2.2.3. Etudes des coupes transverses

a. Cire Cosmolloïd

i. Analyses de composition élémentaire

Les cartographies élémentaires montrent la présence d'une couche à forte teneur en carbone et oxygène d'environ 5 microns d'épaisseur à la surface de la couche de produits de corrosion (Figure 139). Cet enrichissement suggère la présence de la cire Cosmolloïd. Un enrichissement en carbone est également observé dans les fissures micrométriques perpendiculaires à l'interface métal/produits de corrosion qui traversent la couche de brochantite et la couche de cuprite. A cet endroit, la présence de chlore suggère cependant plutôt la présence de résine d'enrobage que celle de cire Cosmolloïd, exempte, elle, de chlore (Tableau 8). Enfin la présence de faibles quantités d'étain dans la couche de cire peut s'expliquer par la préparation de l'échantillon dans une feuille d'étain dont des particules peuvent avoir été déposées sur l'échantillon au cours du polissage.

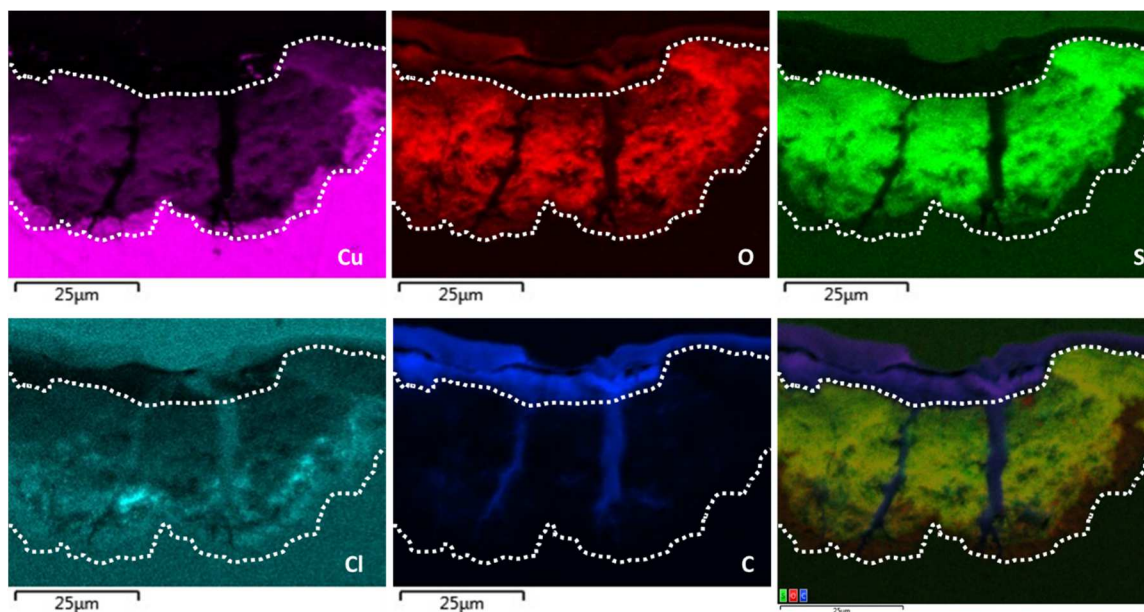


Figure 139 : Cartographies EDS du cuivre (raie K_{α}), de l'oxygène (raie K_{α}), du soufre (raie K_{α}) du chlore (raie K_{α}) et du carbone (raie K_{α}) de l'échantillon traité la cire Cosmolloïd en une passe à chaud. La dernière cartographie est une superposition des cartographies du soufre (vert), de l'oxygène (rouge) et du carbone (bleu)

Tableau 33: Compositions EDS des couches de cire, de brochantite et de cuprite de l'échantillon traité à la cire Cosmolloïd en une passe à chaud

	Couche cire	Couche brochantite	Couche cuprite
	% massique	% massique	% massique
Cu	1	41	76
O	14	28	8
C⁸	78	24	16
Sn	6	-	-
S	<1	5	-
Cl	<1	<1	-

ii. Analyse structurale

Pour l'échantillon dont la cire a été appliquée au pinceau en une passe à chaud Figure 140a) on observe à l'aide de la μ Spectroscopie Raman la présence d'une couche externe de cire Cosmolloïd à la surface des produits de corrosion. On détecte également dans la zone externe de brochantite (zone 2 sur la figure) la présence de la cire Cosmolloïd attestant de la pénétration superficielle de cette

⁸ Les pourcentages massiques de carbone ne sont donnés qu'à titre qualitatif afin d'évaluer un enrichissement en carbone relatif entre les différentes couches de corrosion

dernière dans la couche de produits de corrosion. En revanche, la cire n'a pas été détectée dans la couche interne de cuprite (zone 1 sur la figure).

Pour l'échantillon traité en deux passes à froid, la comparaison des spectres Raman des différentes couches de produits de corrosion (Figure 140b) montre la présence d'une couche de cire en surface des produits de corrosion mais l'absence de pics caractéristiques de la cire aussi bien dans la couche interne de cuprite que dans la couche externe de brochantite.

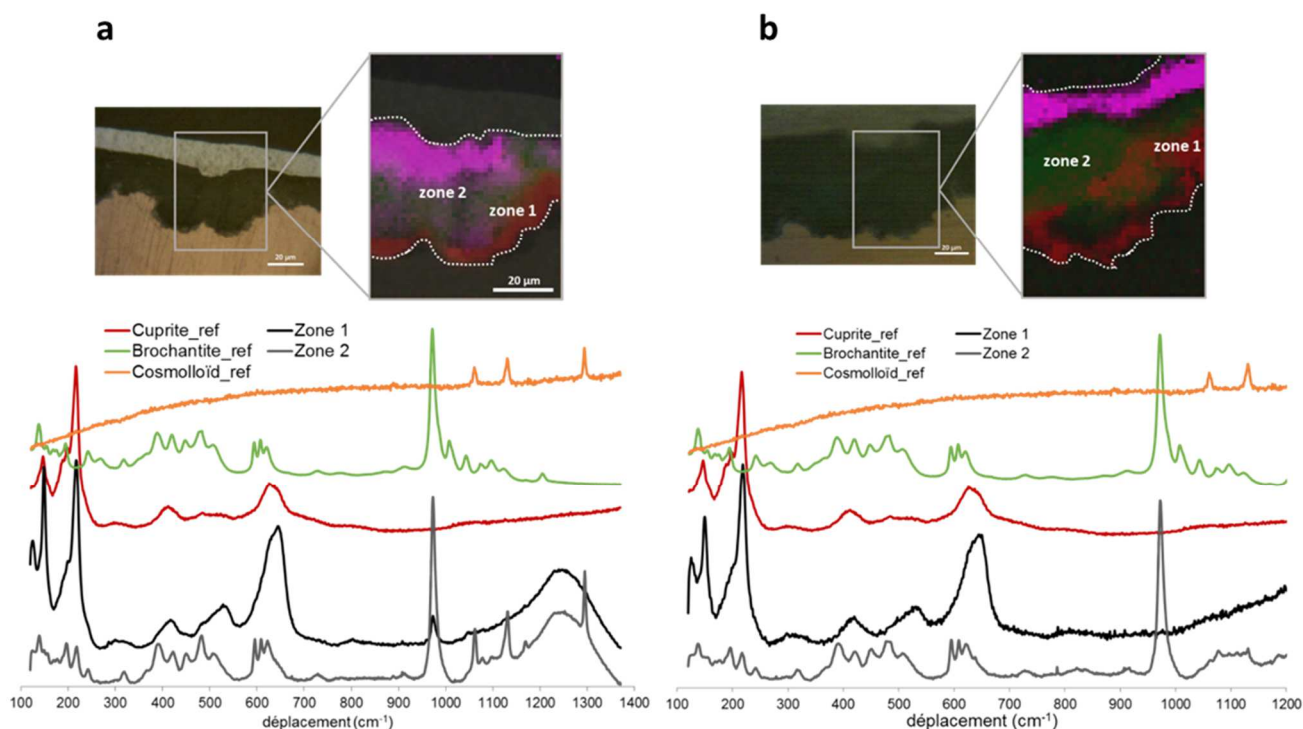


Figure 140 : Cartographie μ Raman de la cuprite (rouge), de la brochantite (vert) et de la cire Cosmolloïd (magenta) ; spectres μ Raman moyens des couches interne et externe des échantillons traités à la cire Cosmolloïd en 1 passe à chaud (a) et 2 passes à froid (b)

On observe donc par l'analyse par μ Spectroscopie Raman des coupes transverses deux comportements différents de la cire Cosmolloïd selon les modes d'application. Dans le cas de l'application de la cire en une passe à chaud, pénétration de celle-ci, au moins dans la zone superficielle de la couche de brochantite, tandis que dans le cas de la cire appliquée en deux passes à froid le traitement ne semble pas pénétrer et en tout cas, n'est pas détectée par cette technique analytique.

b. Acide décanoïque

i. Analyses de composition élémentaire

De la même façon les échantillons de Metz traités par la solution d'acide décanoïque ont été étudiés sur coupe transverse par MEB-EDS. Sur l'échantillon sur lequel la solution de traitement a été appliquée au pinceau en deux passes on remarque une fine couche contenant du carbone en surface, mélangée avec de l'oxygène, du cuivre, du chlore et du soufre en faible quantité, pouvant correspondre à un mélange de décanoate de cuivre, de brochantite et de résine (Figure 141). Cette hypothèse d'un mélange décanoate de cuivre/brochantite dans cette zone est compatible avec les observations de surface faites précédemment. A l'intérieur de la couche de brochantite quelques zones riches en carbone sont également observées. Ces zones ne sont pas associées à la présence de chlore.

L'échantillon immergé pendant 1 heure dans la solution d'acide décanoïque présente lui aussi une couche de carbone à sa surface, celle-ci beaucoup plus épaisse (environ 20 microns), et contenant également de l'oxygène, du cuivre et du chlore (Figure 142). L'absence de soufre dans cette couche laisse penser à une conversion totale de la surface de la couche de produits de corrosion. On observe également des zones riches en carbone dans la couche de produits de corrosion et dans certaines fissures de taille micrométrique. Ces zones étant exemptes de chlore il est là encore probable que la présence de carbone soit liée à la pénétration de l'acide décanoïque et non à celle de la résine.

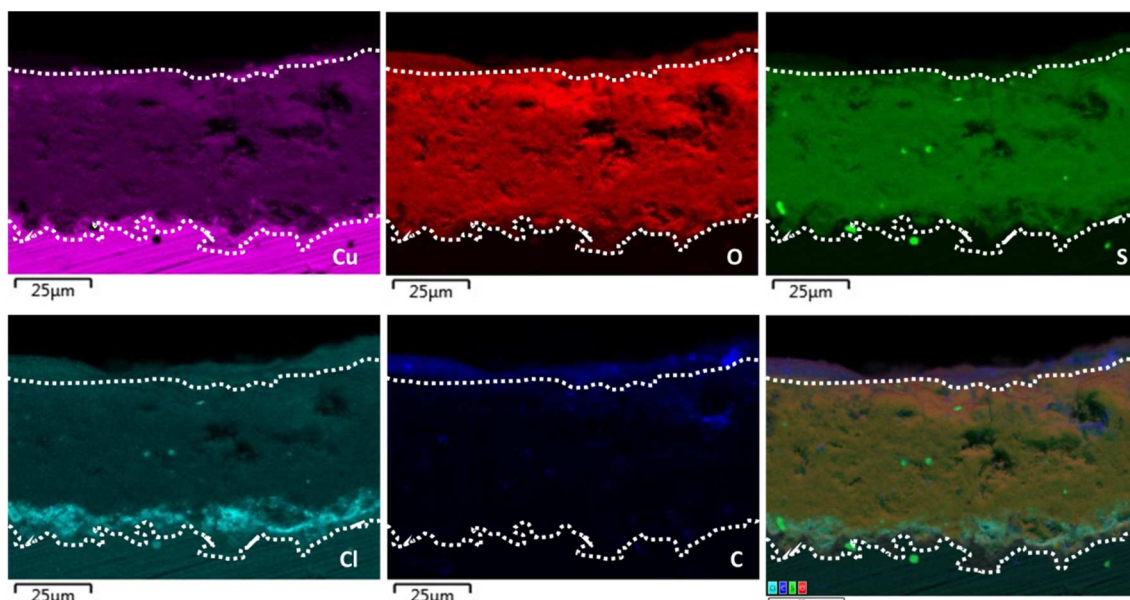


Figure 141 : Cartographies EDS du cuivre (raie K_{α}), de l'oxygène (raie K_{α}), du soufre (raie K_{α}) du chlore (raie K_{α}) et du carbone (raie K_{α}) de l'échantillon traité par HC_{10} appliqué au pinceau en 2 passes. La dernière cartographie est une superposition des cartographies du soufre (vert), de l'oxygène (rouge) et du carbone (bleu)

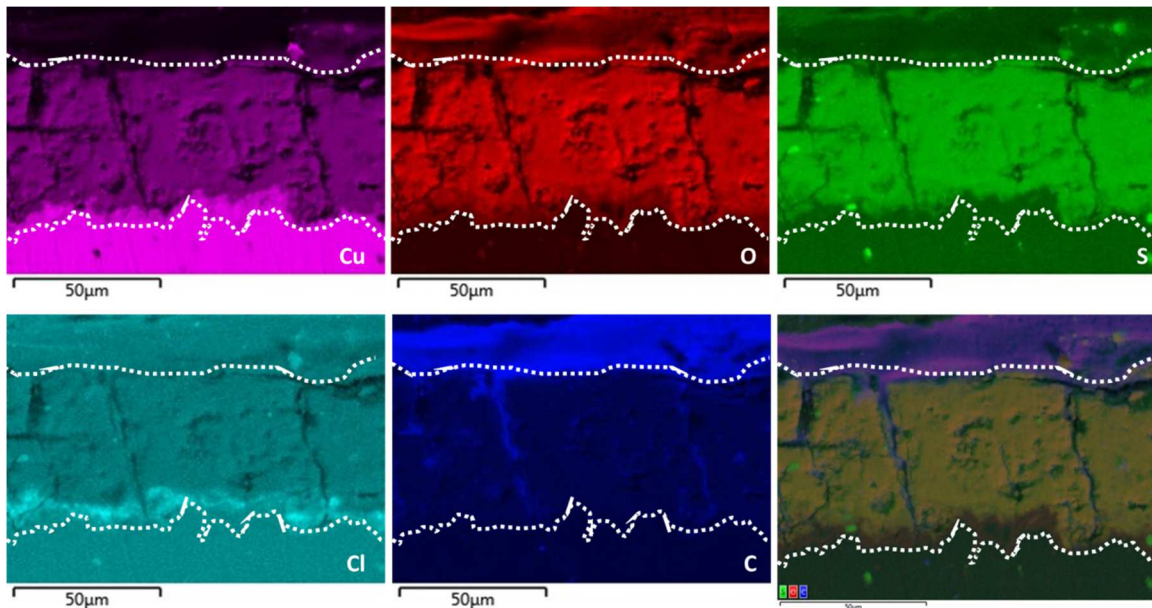


Figure 142 : Cartographies EDS du cuivre (raie K_{α}), de l'oxygène (raie K_{α}), du soufre (raie K_{α}) du chlore (raie K_{α}) et du carbone (raie K_{α}) de l'échantillon immergé 1h dans HC₁₀. La dernière cartographie est une superposition des cartographies du soufre (vert), de l'oxygène (rouge) et du carbone (bleu)

Les analyses élémentaires en MEB-EDS menées sur les échantillons en coupes transverses après application d'acide décanoïque au pinceau en deux passes ou par immersion pendant 1 heure apportent des premières informations qui suggèrent une pénétration des traitements de protection dans les couches de produits de corrosion, notamment du fait de la présence de carbone à l'intérieur de ces couches. Néanmoins les difficultés à différencier clairement les traitements de protection et la résine résiduelle potentiellement présente malgré un protocole de préparation adapté des échantillons ne nous permettent pas encore de conclure à une pénétration des traitements.

ii. Analyses structurales

Les investigations μ Raman, tant en pointé qu'en cartographie, réalisées sur l'échantillon de la cathédrale de Metz traité par l'acide décanoïque appliqué au pinceau en deux passes ne permettent pas de détecter la présence de décanoate de cuivre (Figure 143a). La même observation est faite dans le cas d'une application de l'acide décanoïque en quatre passes. (Figure 143b). Lorsque le traitement est appliqué au pinceau le décanoate de cuivre n'est donc pas détecté dans la couche de produits de corrosion, quelle que soit l'application. De même pour les échantillons immergés de 1 à 30 mn minutes dans la solution de HC₁₀ les analyses μ Raman ne montrent aucune bande caractéristique du décanoate de cuivre dans la couche de produits de corrosion (Figure 144 et Figure 145).

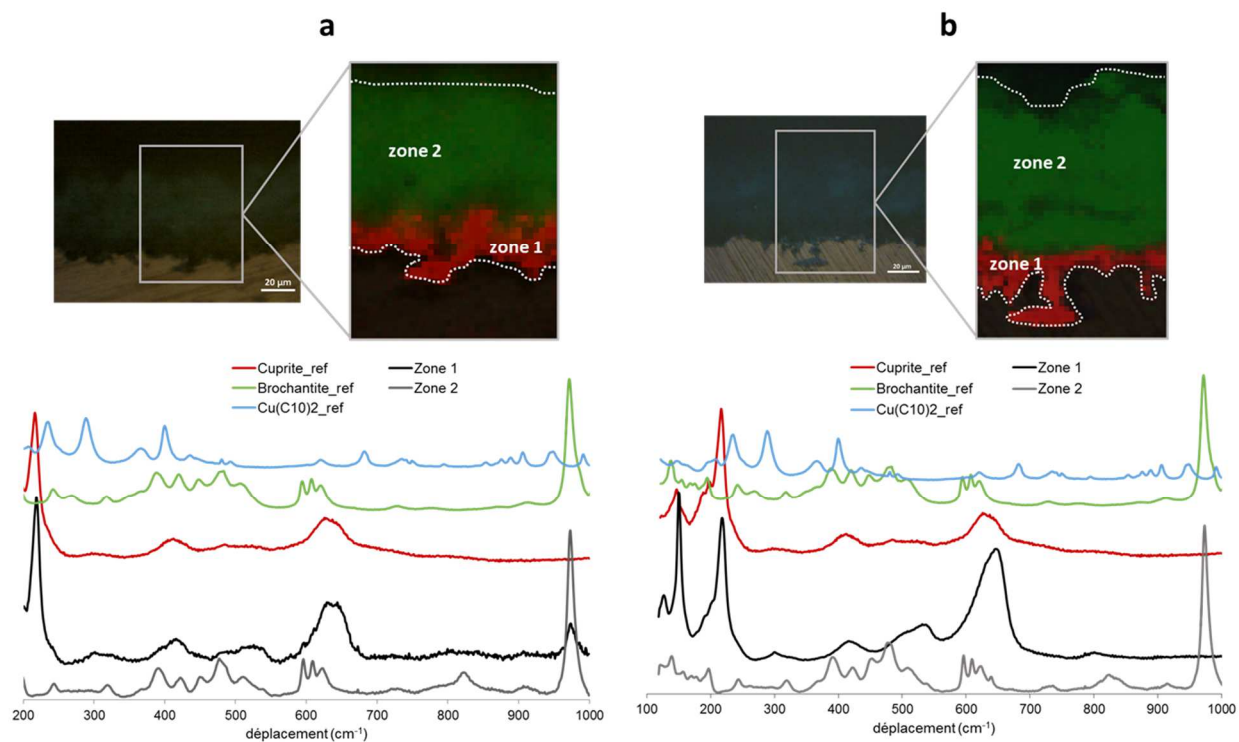


Figure 143 : Cartographies μ Raman de la cuprite (rouge) et de la brochantite (vert) ; spectres μ Raman moyens des couches interne et externe des échantillons traités par HC₁₀ au pinceau en 2 passes (a) en en 4 passes (b)

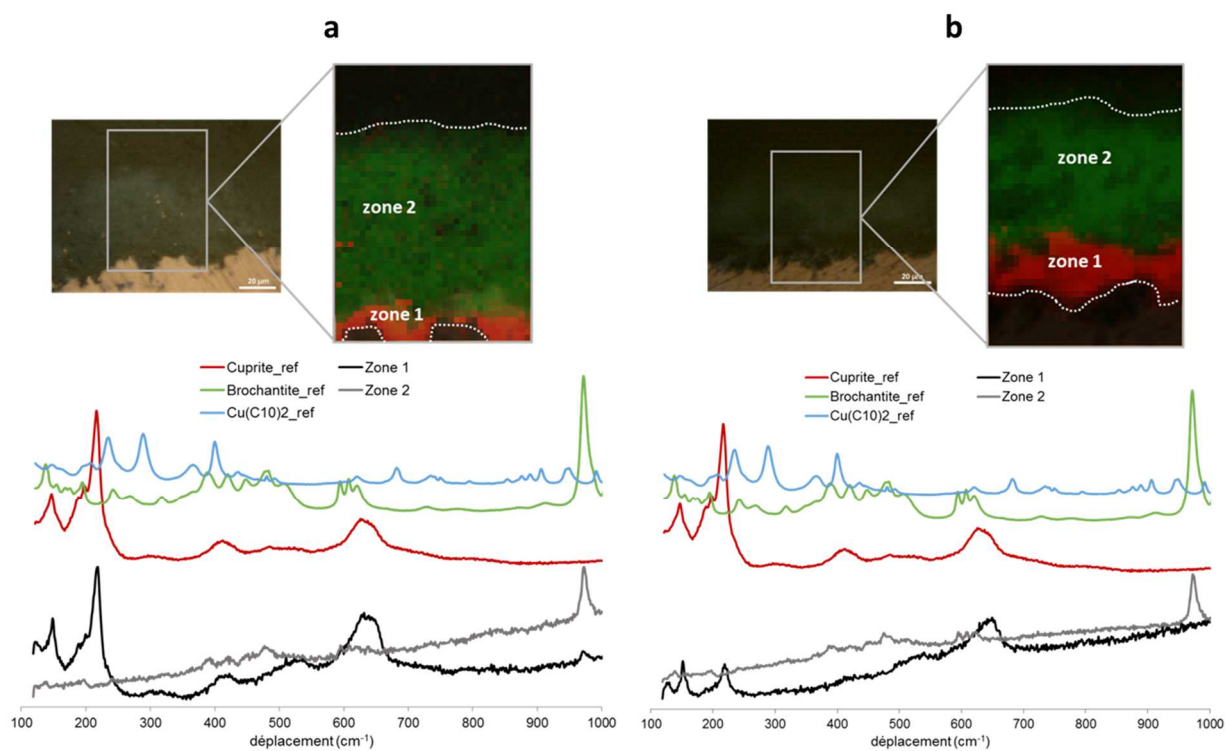


Figure 144 : Cartographies μ Raman de la cuprite (rouge) et de la brochantite (vert) ; spectres μ Raman moyens des couches interne et externe des échantillons immergés dans HC₁₀ pendant 1 min (a) et 5 min (b)

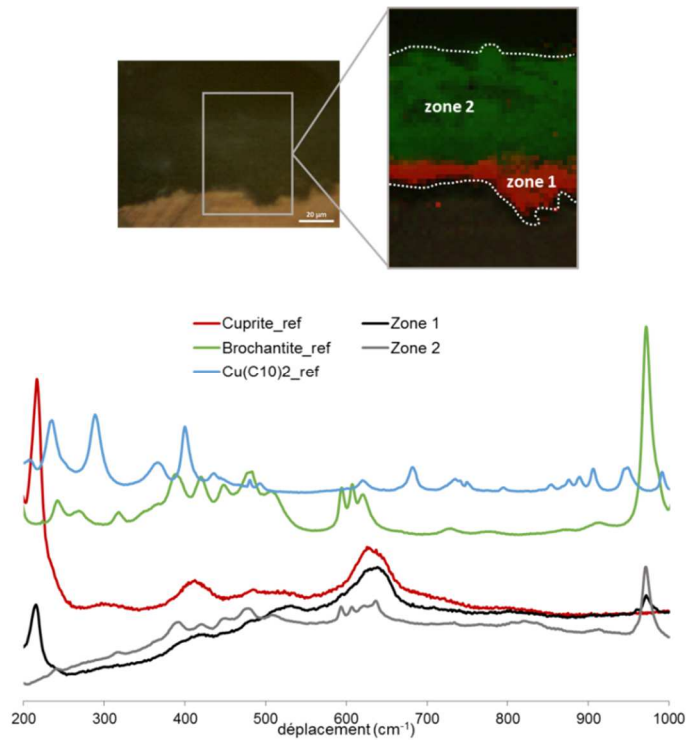


Figure 145 : Cartographie μ Raman de la cuprite (rouge) et de la brochantite (vert) ; spectres μ Raman moyens des couches interne et externe de l'échantillon immergé dans HC_{10} pendant 30 min

La Figure 146 présente les spectres Raman des couches de brochantite des échantillons traités à l'acide décanoïque présentés précédemment dans la gamme spectrale où apparaissent les pics correspondant aux vibrations des liaisons C-H (entre 2800 et 3000 cm^{-1}). Sur ces cinq échantillons aucun pic attribuable aux liaisons C-H n'est observé dans les couches de brochantite, attestant de l'absence de détection aussi bien du $\text{Cu}(\text{C}_{10})_2$ que de l' HC_{10} .

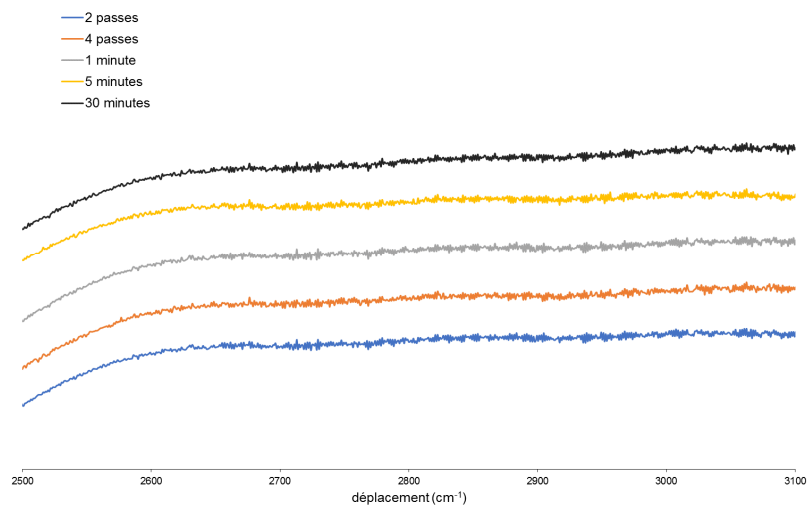


Figure 146 : Spectres μ Raman des couches de brochantite des échantillons traités par la solution d' HC_{10} (gamme spectrale autour de 3000 cm^{-1})

En revanche pour une durée d'immersion de 1h on observe le pic caractéristique du décanoate de cuivre en zone externe de la brochantite (Figure 147a). Après 3h d'immersion dans la solution d'acide décanoïque on observe ce pic dans la couche externe de la couche de produits de corrosion encore plus intensément (Figure 147b). Les spectres moyens obtenus sur la couche interne de cuprite de ces deux échantillons ne présentent pas de pics caractéristiques du décanoate de cuivre.

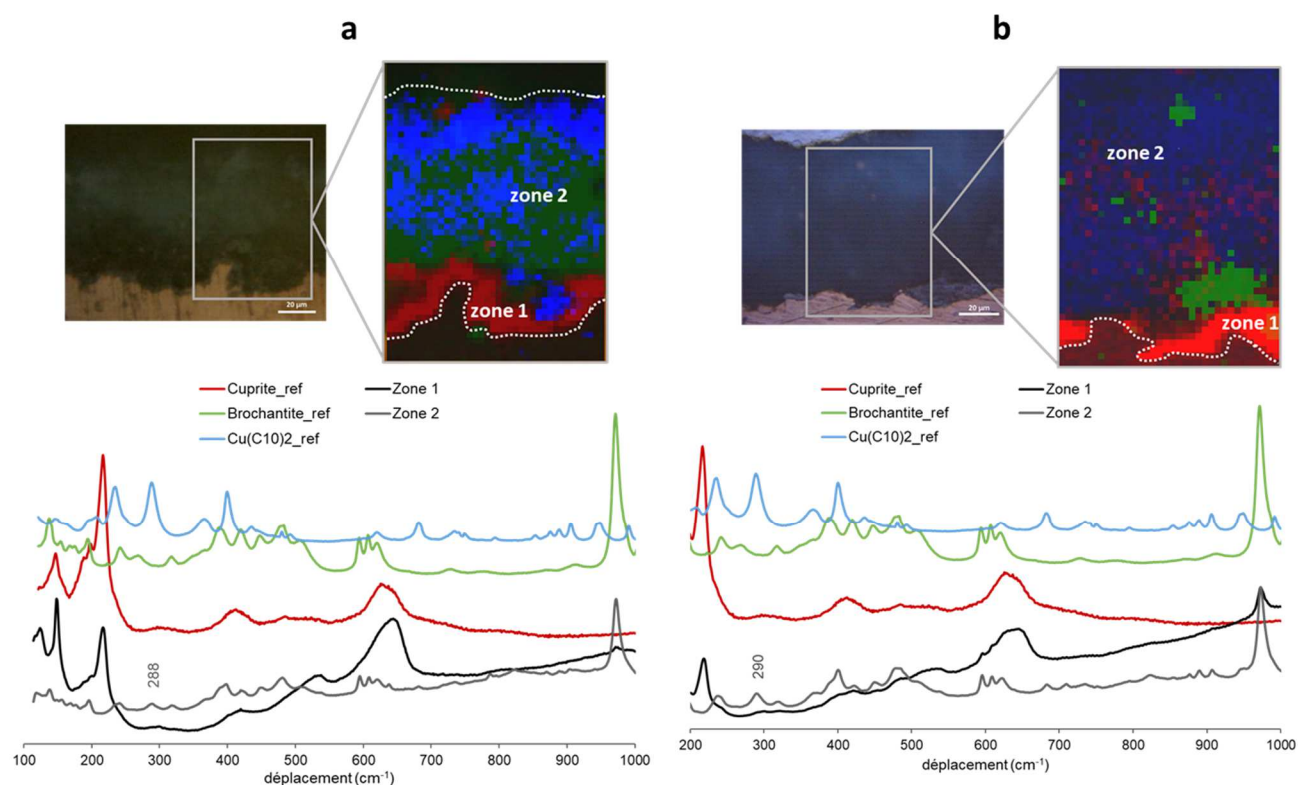


Figure 147 : Cartographies μ Raman de la cuprite (rouge), de la brochantite (vert) et du $\text{Cu}(\text{C}_{10})_2$ (bleu) ; spectres μ Raman moyens des couches interne et externe des échantillons immergés dans HC_{10} pendant 1h (a) et 3h (b)

La présence du pic caractéristique du décanoate de cuivre sur les spectres moyens des zones externes des couches de corrosion des échantillons traités par immersion tendent à confirmer la pénétration du traitement de protection. En revanche la faible intensité de ce pic nous amène à penser que le décanoate de cuivre est difficilement détectable dans un mélange de phase et donc que l'absence du pic à 290 cm^{-1} sur les spectres moyens des couches de corrosion des autres échantillons traités à l'acide décanoïque peut être liée à la limite de détection de la technique.

iii. *Pénétration de l'acide décanoïque dopés au carbone-13*

Les cartographies NRA construites à partir des données (voir Annexes) obtenues pour l'échantillon sans traitement (Figure 148) et les échantillons immergés dans la solution d' $H^{13}C_{10}$ (Figure 150 et Figure 151) permettent dans un premier temps de cartographier la distribution en carbone-12. On observe que pour l'échantillon non traité, le carbone-12 n'est quasiment pas détecté⁹. Pour les échantillons traités, la présence de zones riches en carbone-12 en surface des couches traitées est observée mais également celle, plus locale à l'intérieur de ces couches, avec la présence d'îlots de forte concentration. Pour les échantillons immergés, on remarque également que globalement l'intensité et le nombre de ces îlots est d'autant plus importante dans la couche de produits de corrosion que l'échantillon a été immergé longtemps dans la solution de $H^{13}C_{10}$.

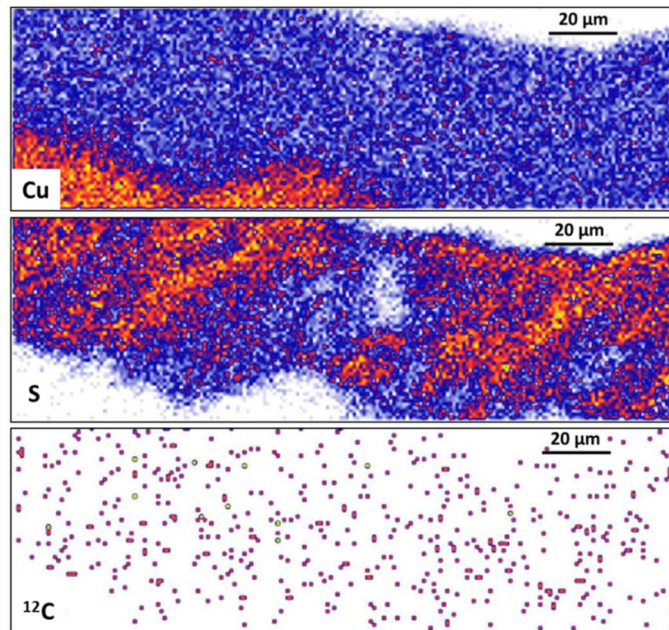


Figure 148 : Cartographies PIXE du cuivre et du soufre (permettent de localiser la couche de produits de corrosion) et cartographies NRA du carbone-12 (^{12}C ($d,p0$) ^{13}C) de l'échantillon sans traitement de protection.

⁹ La présence de carbone-12, bien que très faible, dans la couche de corrosion de l'échantillon sans traitement de protection peut être expliquée par le polissage de l'échantillon à l'aide de disque de carbure de silicium SiC

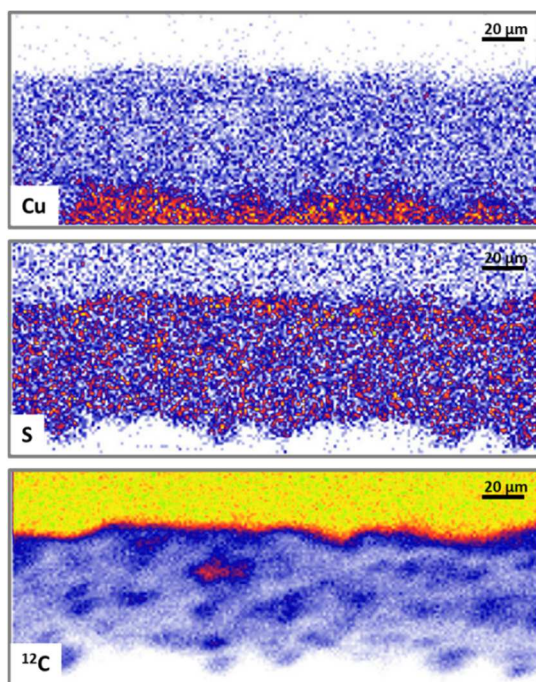


Figure 149 : Cartographies PIXE du cuivre et du soufre et cartographies NRA du carbone-12 de l'échantillon traité par $H^{13}C_{10}$ appliqué au pinceau en 2 passes

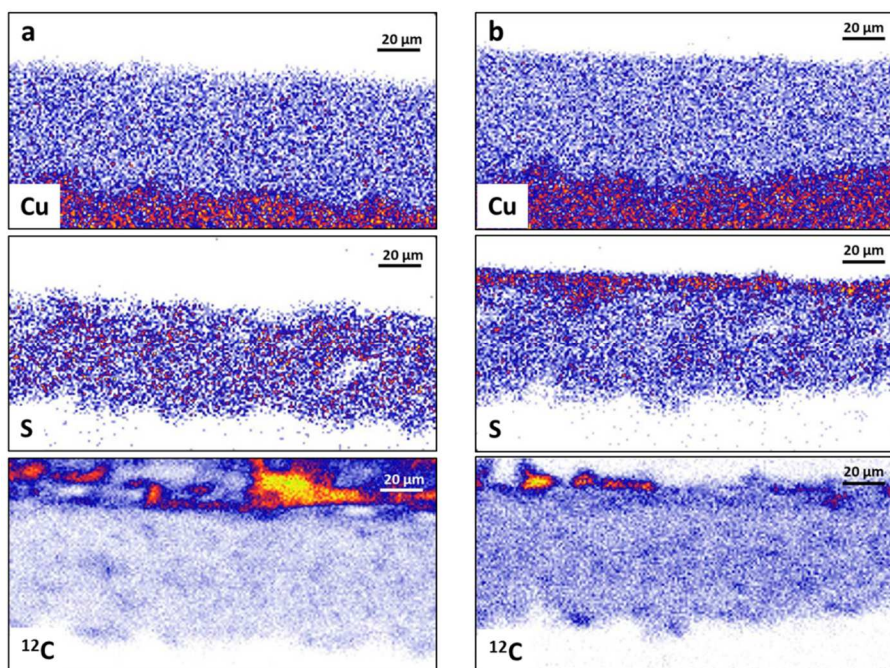


Figure 150 : Cartographies PIXE du cuivre et du soufre et cartographies NRA du carbone-12 des échantillons immergés dans la solution de traitement $H^{13}C_{10}$ pendant 1 min (a), 5 min (b)

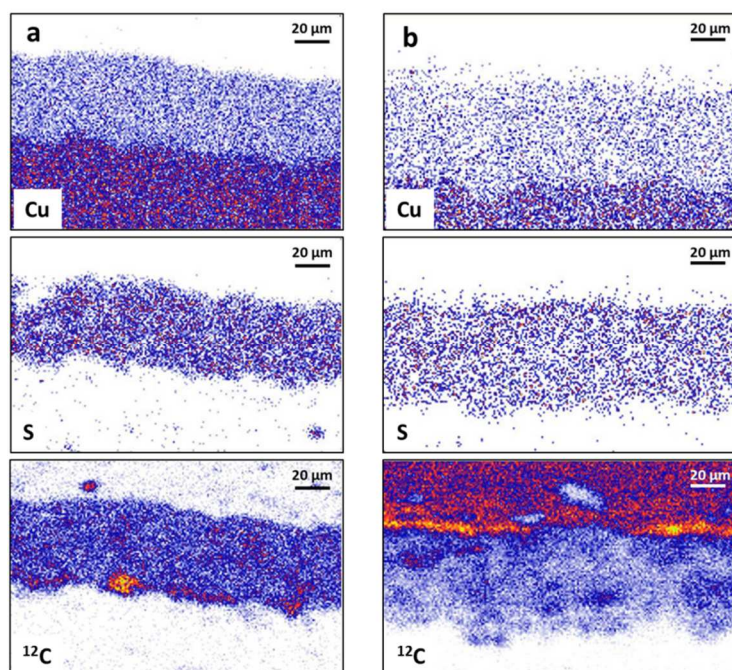


Figure 151 : Cartographies PIXE du cuivre et du soufre et cartographies NRA du carbone-12 des échantillons immergés dans la solution de traitement $H^{13}C_{10}$ pendant 30 min (a) et 2h (b)

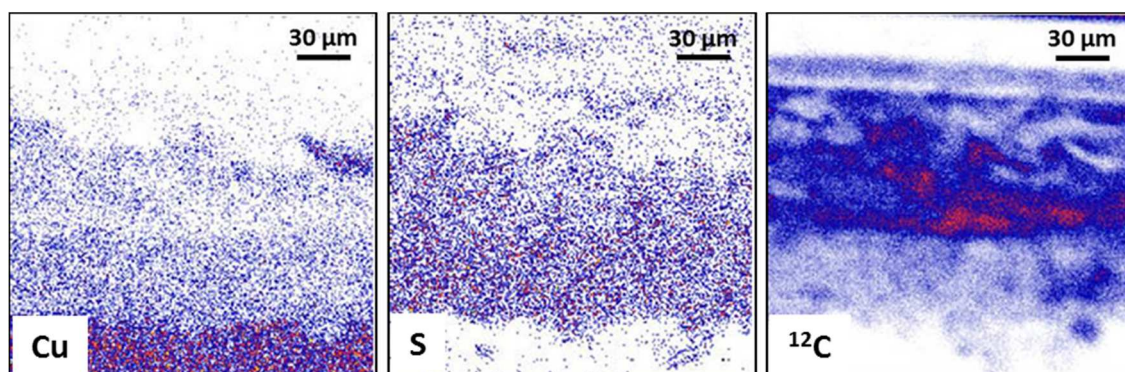


Figure 152 : Cartographies PIXE du cuivre et du soufre et cartographies NRA du carbone-12 de l'échantillon immergé dans la solution de traitement $H^{13}C_{10}$ pendant 3h

La présence de carbone-12 dans les couches de produits de corrosion des échantillons traités n'est cependant pas suffisante pour prouver de manière catégorique la pénétration du traitement carboxylate. En effet bien que la feuille d'étain utilisée pour enrober l'échantillon avant la mise en résine limite la pénétration de celle-ci dans la couche de produits de corrosion on ne peut totalement exclure la présence de cette dernière. L'étude du carbone-13 se révèle donc indispensable pour conclure à une pénétration du traitement HC_{10} . Pour ce faire, les cartographies NRA ne sont pas exploitables, les quantités de carbone-13 étant beaucoup trop faibles. Les valeurs d'enrichissement en

carbone-13 ont donc été calculées à partir du cumul des spectres NRA acquis sur la totalité de la couche de produits de corrosion et un facteur d'enrichissement par rapport à l'échantillon témoin a été calculé (voir chapitre méthodologie) à l'aide de la formule suivante :

$$\delta^{13C} = 100 \times \left\{ \frac{\left(\frac{^{13}C}{^{12}C} \right)_n}{\left(\frac{^{13}C}{^{12}C} \right)_0} - 1 \right\}$$

où 0 correspond à l'échantillon témoin sans traitement de protection et non immergé dans le deutérium, et n l'échantillon étudié.

Les résultats sont présentés dans le Tableau 34 et sur la Figure 153. On observe que le δ^{13C} est légèrement supérieur à 0 pour l'échantillon traité au pinceau en 1 passe mais très inférieur à celui mesuré sur tous les échantillons immergés. Celui-ci atteint 50 dans l'échantillon immergé 1 minute dans la solution de traitement, suggèrent nettement une pénétration des composés du traitement dans la couche. Il continue d'augmenter avec une progressive saturation pour atteindre une valeur de 500 après 2 heures de traitement.

La Figure 154 présente les valeurs de δ^{13C} calculés dans les couches de corrosion en fonction du temps d'immersion dans la solution de traitement. On remarque que ces valeurs suivent une loi logarithmique puisqu'elles se stabilisent après environ 30 minutes d'immersion.

Tableau 34 : Valeurs moyennes des enrichissements en carbone-13 dans les couches de couche de produits de corrosion

Echantillons	Enrichissement en ^{13}C dans la couche de produits de corrosion ($\delta^{13}C$ en %)
2 passes de $H^{13}C_{10}$	6
1 min dans $H^{13}C_{10}$	46
5 min dans $H^{13}C_{10}$	323
30 min dans $H^{13}C_{10}$	430
2h dans $H^{13}C_{10}$	490

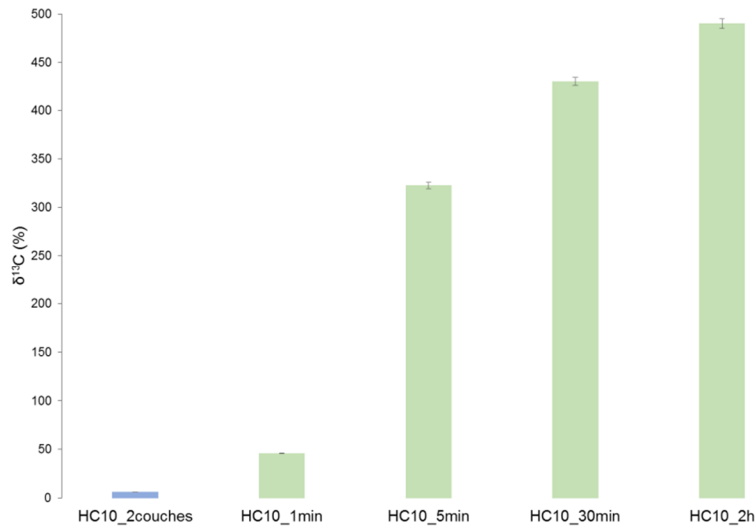


Figure 153 : Enrichissements en carbone-13 des couches de produits de corrosion des échantillons traités au $H^{13}C_{10}$

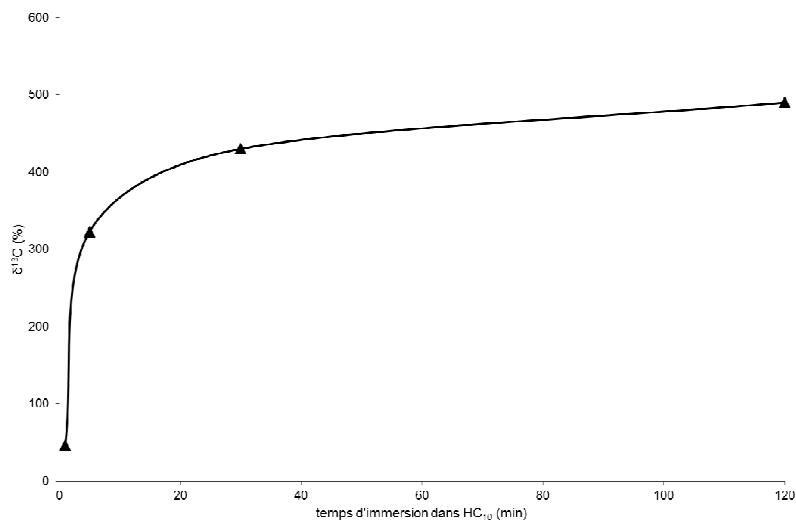


Figure 154 : Enrichissement en carbone-13 dans les couches de corrosion en fonction du temps d'immersion dans la solution d' $H^{13}C_{10}$

Afin de visualiser la pénétration du carbone-13 dans les couches de produits de corrosion des profils ont été réalisés à partir des cartographies spectrales obtenues. Pour cela les spectres moyens correspondant à des zones rectangulaires de $10 \times 200 \mu m^2$ ont été extraits sur toute l'épaisseur des couches de couche de produits de corrosion (Figure 155).

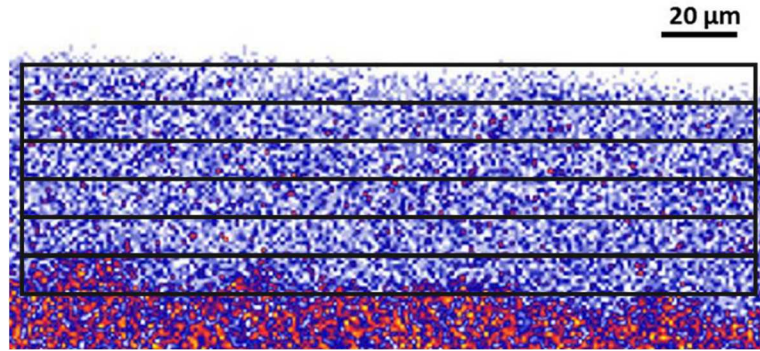


Figure 155 : Cartographie du signal RBS du cuivre sur l'échantillon immergé dans $H^{13}C_{10}$ pendant 1 min avec les différentes zones de profil

Pour chaque spectre correspondant à une zone de profil la valeur d'enrichissement en carbone-13 ($\delta^{13}C$) a été calculée par rapport à l'échantillon témoin.

Les profils d'enrichissement obtenus montrent des différences de répartition en fonction des durées de traitement. Dans le cas de l'échantillon immergé seulement 1 minute on remarque des valeurs d'enrichissement en carbone-13 plus élevées dans la partie externe de la couche de produits de corrosion (Figure 156a). En revanche à partir de 5 minutes et jusqu'à 2 heures d'immersion dans la solution d' $H^{13}C_{10}$ les valeurs d'enrichissement en carbone-13 sont plus élevées dans la partie interne de la couche de produits de corrosion (Figure 156b, Figure 156c et Figure 156d).

Ces variations peuvent en partie être dues à des différences de porosité entre les échantillons qui favoriseraient ou non la pénétration du traitement $H^{13}C_{10}$.

Ces profils d'enrichissement peuvent cependant nous apporter des informations quant à la pénétration en profondeur du traitement $H^{13}C_{10}$ dans les couches de produits de corrosion pour toutes les durées d'immersion. La présence de carbone-13 dans les parties internes des couches dès quelques minutes d'immersion dans le traitement permet de conclure également à une pénétration relativement rapide de celui-ci.

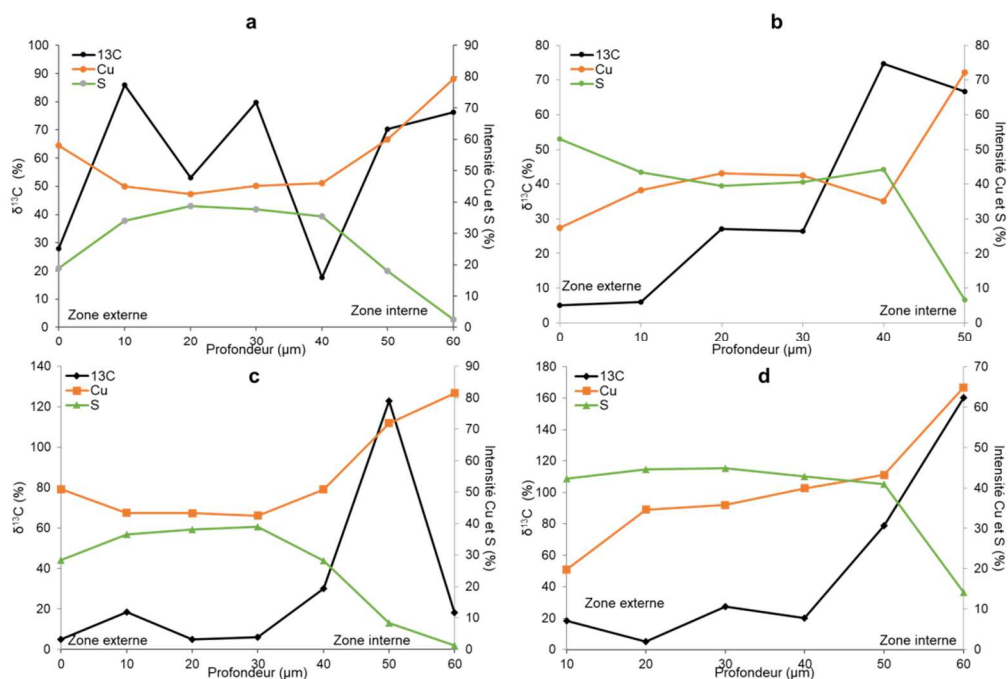


Figure 156 : Profils d'enrichissement en carbone-13 en fonction de la profondeur dans la couche de produits de corrosion (de la résine vers le métal) pour les échantillons immergés dans $\text{H}_{13}\text{C}_{10}$ pendant 1 min (a), 5 min (b), 30 min (c) et 2h (d)

Dans le chapitre suivant les résultats des remises en corrosion des échantillons traités vont permettre d'évaluer et de comparer l'efficacité des traitements de protection et de leur mode d'application. Leur comparaison avec les résultats de ce chapitre apportera des informations quant au lien potentiel entre la pénétration d'un traitement de protection dans la couche de produits de corrosion et son efficacité ainsi que sa tenue dans le temps.

Chapitre 4

Résultats de la remise en corrosion

Chapitre 4 : Efficacité des traitements de protection

Dans ce chapitre sont présentés les résultats des études sur l'efficacité et la tenue des traitements à la cire Cosmolloid et à l'acide décanoïque. Ces études ont été menées grâce à des expériences de remise en corrosion des échantillons traités en milieux aqueux marqués :

- par immersion pendant différentes durées dans l'eau deutérée d'échantillons non altérés et altérés par rayonnement UVB ou par lixiviation
- par exposition dans le montage de remise en corrosion d'échantillons traités et non traités sous atmosphère dopé en deutérium et en oxygène-18

I. Détection du deutérium dans la couche par ToF-SIMS

Les analyses ToF-SIMS des échantillons immergés dans le D₂O (mode opératoire, voir le chapitre méthodologie page 131) permettent de détecter le deutérium de l'eau lourde adsorbée dans la couche de produits de corrosion.

1. Distribution du deutérium dans les couches internes et externes des échantillons sans traitement de protection

Pour visualiser la pénétration et la répartition du deutérium dans la couche de produits de corrosion des profils du rapport deutérium/hydrogène (D/H), du soufre (S⁻) et de l'oxygène ont été réalisés sur les cartographies. Pour cela les intensités moyennes de chaque élément sont calculées sur des rectangles de 100 x 2 μm² parallèles à l'interface métal/couche de corrosion, de la résine jusqu'au métal (Figure 157).

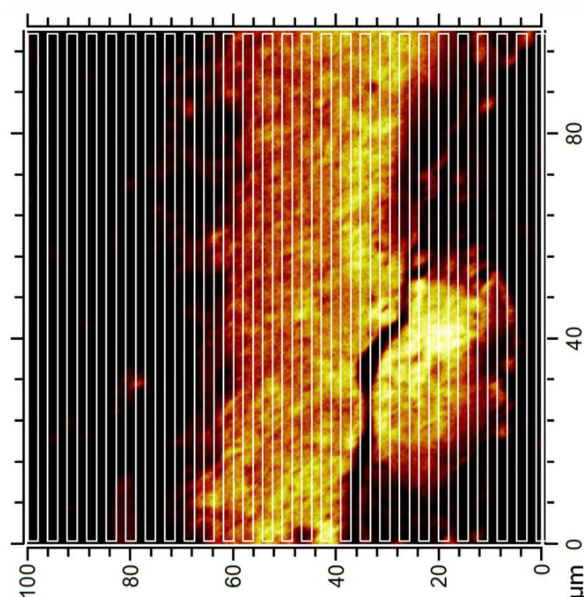


Figure 157 : Cartographie de l'hydrogène de l'échantillon sans traitement immergé 1 mois dans le D₂O avec les zones de profil (la résine est à droite et le métal est à gauche)

Les profils de D/H des échantillons de Metz et de Strasbourg sans traitement de protection et après 1 mois d'immersion dans le D₂O sont représentés sur la Figure 158. Sur les graphiques sont également représentées les intensités des ions S⁻ et O⁻ afin de se situer dans la couche de produits de corrosion.

Sur le profil de l'échantillon de Metz (Figure 158a), entre 0 et 30 microns les intensités de S⁻ et O⁻ augmentent toutes deux de manière concomitante. Cette zone correspond à la partie externe de la couche où les phases constitutives sont encore plus ou moins mélangées avec la résine. De 30 à 60 microns les intensités de S⁻ et O⁻ sont relativement stables, on se retrouve dans la couche de brochantite. Entre 60 et 70 microns en profondeur l'intensité de S⁻ diminue très nettement pour atteindre des valeurs nulles tandis que l'intensité de l'oxygène reste élevée. On peut donc penser que la sous couche de cuprite est atteinte. Entre 55 et 60 microns, zone correspondant à l'interface brochantite/cuprite « moyennée » par la taille du faisceau, la valeur de D/H augmente nettement. Après 60 microns, soit dans la couche de cuprite, le profil D/H diminue très nettement. On notera cependant que l'absence de H dans la cuprite rend difficile l'interprétation du rapport dans cette zone. A partir de 70 microns les valeurs d'oxygène chutent pour s'annuler. Dans cette zone correspondant au métal, et donc exempt d'hydrogène, la mesure de D/H n'a pas de sens.

Ces mesures semblent montrer que le D₂O a pénétré sur la totalité de la couche de brochantite. L'augmentation du rapport D/H à l'interface brochantite cuprite, dans la zone plus riche en chlore, peut être due à une plus importante porosité à cet endroit.

Le profil de l'échantillon de Strasbourg (Figure 158b) présente de manière générale la même allure que celui de Metz, à l'exception de la couche de cuprite qui n'est pas visible à partir des profils de l'oxygène et du soufre. Entre 0 et 35 μm l'absence de deutérium, de soufre et d'oxygène confirme la présence de résine d'enrobage essentiellement. Cette même observation est faite à partir de 110 μm où le signal est essentiellement celui du métal. Le signal du soufre augmente à partir de 35 μm et reste relativement stable pour ensuite diminuer à partir de 80 μm . Le signal de l'oxygène augmente également après 35 μm et atteint une intensité relativement stable entre 80 et 100 μm pour ensuite diminuer. Le rapport D/H augmente dès 35 μm pour rester relativement constant jusqu'à 100 μm puis augmenter après 100 μm et enfin diminuer brusquement. Le deutérium semble là aussi se concentrer en interne de la couche de corrosion. Cependant l'importante tortuosité de l'interface entre la couche interne et le métal ne permet pas de localiser cet enrichissement en deutérium.

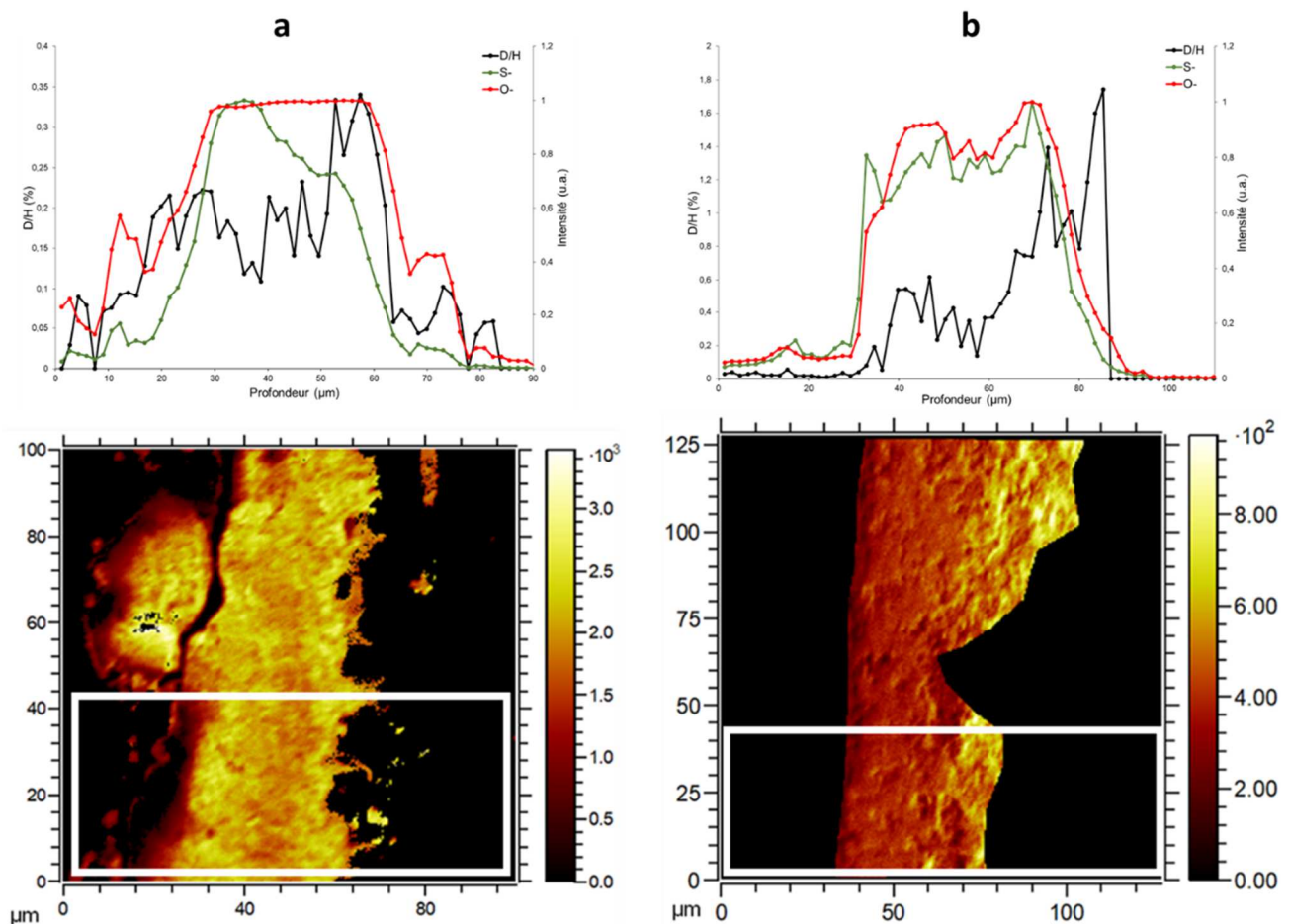


Figure 158 : Profils ToF-SIMS de D/H (noir), du soufre (vert) et de l'oxygène (rouge) ; cartographies des échantillons de Metz (a) et Strasbourg (b) sans traitement de protection immergés pendant 1 mois dans le D_2O (la résine est à gauche et le métal est à droite)

La couche de cuprite ne comprenant pas d'hydrogène il y a des risques pour que l'évaluation de l'enrichissement en D/H dans cette couche soit faussée. Il est donc préférable de considérer

seulement les enrichissements en D/H sur la couche de brochantite, celle-ci étant naturellement constituée d'hydrogène. Par la suite tous les calculs d'enrichissements en deutérium seront donc réalisés à partir des spectres de masses reconstruits sur les couches de brochantite.

2. Enrichissements moyens en deutérium dans les couches externes des échantillons après traitements de protection

Comme pour les échantillons non protégés étudiés précédemment les valeurs moyennes d'enrichissement en deutérium ont été calculées pour chaque échantillon traité à partir des intensités en deutérium et en hydrogène mesurées dans les couches de brochantite.

2.1. *Echantillons traités à la cire microcristalline*

La Figure 159 présente les valeurs d'enrichissement en deutérium des échantillons cirés et immergés 1 et 4 mois dans le D₂O (Tableau 35). Après 1 mois d'immersion on observe une importante diminution de l'enrichissement en deutérium par rapport à un échantillon non traité lorsque les couches de corrosion ont été protégées par la cire Cosmolloid. Cette diminution est encore plus importante lorsque la cire a été appliquée en deux passes à froid (diminution de 1400% à 100% environ). On retrouve cette diminution de l'enrichissement par rapport à un échantillon non traité, après 4 mois d'immersion dans le D₂O. En revanche, contrairement à une immersion de 1 mois, on observe une moins grande différence entre une application en une passe à chaud ou deux passes à froid (diminution de 3500% à 600% environ pour une application en une passe et de 3500% à 900% environ pour une application en deux passes). De plus, si pour le traitement en une passe à chaud, la valeur d'enrichissement reste stable, celle-ci augmente significativement entre 1 et 4 mois pour le traitement en deux passes à froid.

Ainsi, ces observations mettent en avant l'effet protecteur de la cire Cosmolloid face à la pénétration de l'eau dans les couches de corrosion. Il semble qu'après 1 mois d'immersion une application en deux passes à froid soit plus efficace. En revanche au bout de 4 mois dans le D₂O c'est l'application en une passe à chaud qui semble montrer une meilleure efficacité, bien que les deux valeurs soient relativement proches. Cependant l'importante différence observée entre 1 mois et 4 mois d'immersion dans le D₂O dans le cas de la cire appliquée en deux passes à froid peut également être liée à la non reproductibilité de ce mode d'application.

Tableau 35 : Enrichissements en deutérium dans les couches externes des échantillons sans traitement de protection et des échantillons traités à la cire Cosmolloïd après 1 mois et 4 mois d'immersion dans le D₂O

Echantillons	Enrichissement en D (δ_D en %) dans les couches externes	$\sigma(\delta_D)$ en %
Sans traitement (1 mois)	1417	190
CosT (1 mois)	621	86
CosT2 (1 mois)	78	10
Sans traitement (4 mois)	3500	452
CosT (4 mois)	620	86
CosT2 (4 mois)	928	123

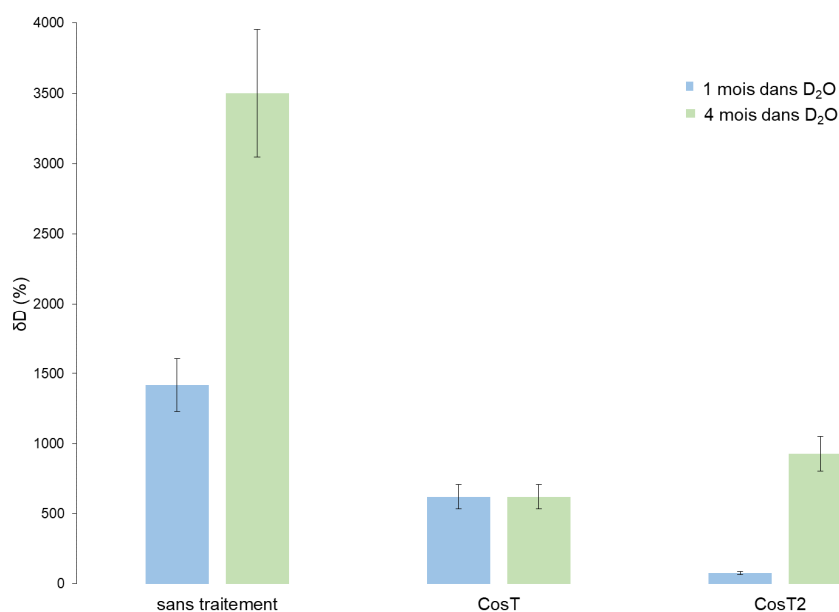


Figure 159 : Valeurs de δ_D dans les couches externes des échantillons sans traitement de protection¹⁰ et des échantillons traités à la cire Cosmolloïd, après 1 mois et 4 mois d'immersion dans le D₂O

2.2. Echantillons traités à l'acide décanoïque

Les observations sont faites pour les deux modes d'application (pinceau ou immersion) et pour tous les temps d'immersion dans le D₂O (1 et 4 mois, voir Tableau 36 et Figure 160). On observe que

¹⁰ L'échantillon sans traitement de protection est celui de Strasbourg pour une immersion de 1 mois dans le D₂O, et de Metz pour une immersion de 4 mois.

les enrichissements en deutérium calculés pour les échantillons protégés par la solution d'acide décanoïque sont tous inférieurs aux valeurs d'enrichissements de l'échantillon non traité et immergé dans le D₂O à la même durée.

Après 1 mois dans le D₂O la diminution du δ_D est semblable dans les cas d'un traitement à l'acide décanoïque appliqué au pinceau en deux passes et par immersion pendant 1 minute (respectivement 800% et 700% pour une valeur de 1286% sans traitement). Dans le cas d'un traitement par immersion sur des durées plus longues, de 30 minutes à 2 heures, la diminution des ces valeurs d'enrichissements est beaucoup plus importante (on passe à un delta d'environ 300%).

Après une immersion de 4 mois le traitement par immersion pendant 1 minute entraîne une diminution de l'enrichissement en deutérium dans la couche. Il passe de 3500% sans traitement à 1000%. Dans le cas d'une application au pinceau en deux passes et d'une application par immersion pendant 30 minutes et 2 heures cet enrichissement diminue de 3500 % à environ 600%.

En revanche on note que pour une application de l'acide décanoïque en deux passes l'enrichissement en deutérium après 4 mois est inférieur à celui observé après seulement 1 mois d'immersion dans le D₂O. Cela pourrait s'expliquer par le mode d'application au pinceau qui limite la reproductibilité de l'application du traitement de protection.

Comme pour la cire Cosmolloïd il apparait que l'acide décanoïque appliqué à la surface des couches de corrosion limite la pénétration de l'eau. L'effet protecteur de ce traitement semble donc avéré quel que soit le mode d'application et le temps d'immersion. On remarque cependant une meilleure efficacité lorsque l'acide décanoïque est appliqué par immersion de 30 minutes à 2 heures. L'efficacité de l'application au pinceau semble, elle, plus aléatoire.

Tableau 36 : Enrichissement en deutérium dans les couches externes des échantillons de Metz traités à l'acide décanoïque après 1 mois et 4 mois d'immersion dans le D₂O

Echantillons	Enrichissement en D (δ_D en %) dans les couches externes	$\sigma(\delta_D)$ en %
Sans traitement (1 mois)	1286	166
HC ₁₀ 2 passes (1 mois)	829	112
HC ₁₀ 1min (1 mois)	704	90
HC ₁₀ 30 min (1 mois)	249	32
HC ₁₀ 2h (1 mois)	296	40
Sans traitement (4 mois)	3500	452
HC ₁₀ 2 passes (4 mois)	552	80
HC ₁₀ 1min (4 mois)	1114	144
HC ₁₀ 30 min (4 mois)	424	56
HC ₁₀ 2h (4 mois)	699	93

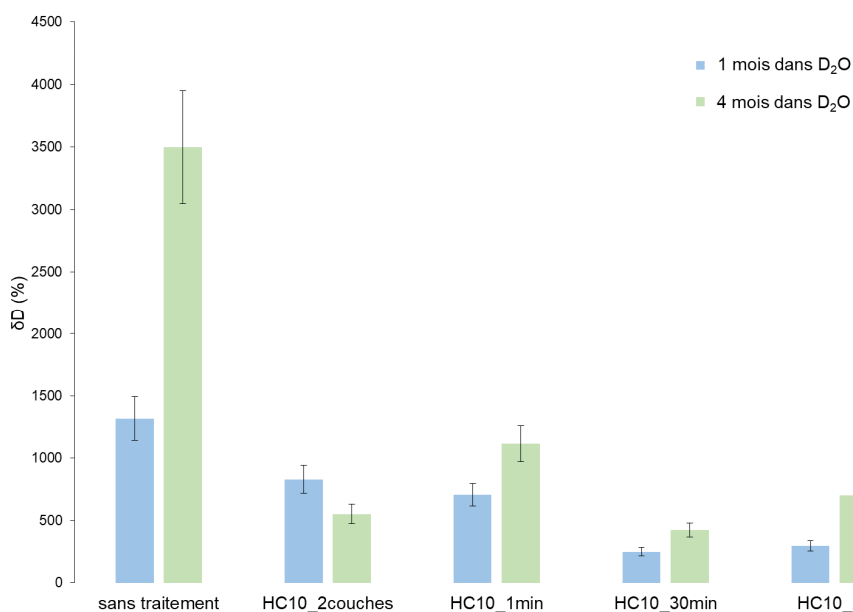


Figure 160 : Valeurs de δ_D dans les couches externes des échantillons sans traitement et des échantillons traités à l'HC₁₀, après 1 mois et 4 mois d'immersion dans le D₂O

3. Traitements de protection altérés sous rayonnement UV

Des échantillons traités ont été altérés sous rayonnement UV simulant une dose accumulée d'irradiation de 2 ans en région parisienne. Ils ont ensuite été plongés dans de l'eau deutérée et l'enrichissement en deutérium de la couche de corrosion a été analysé par ToF-SIMS. Les valeurs d'enrichissement en deutérium dans les couches de brochantite δ_D calculées pour chaque échantillon sont regroupées dans le Tableau 37 et représentées sur la Figure 161. Dans le cas des échantillons traités à l'acide décanoïque aucune augmentation significative n'est observée après exposition aux UV, les valeurs de δ_D restant dans les mêmes intervalles d'erreur. En revanche cet enrichissement est presque deux fois plus élevé dans le cas de la cire Cosmolloïd appliquée en une passe à chaud et jusqu'à cinq fois plus grand pour la cire appliquée en deux passes à froid. Cependant comme il a été vu précédemment des variations inexplicables des valeurs de δ_D après 1 mois et 4 mois dans le D₂O des deux traitements appliqués au pinceau en deux passes à froid ont été observées ce qui rends leurs comparaisons relativement difficiles.

Tableau 37 : Enrichissement en deutérium dans les couches externes des échantillons traités à la cire Cosmolloïd et à l'acide décanoïque et immergé 1 mois dans le D₂O, avant et après dégradation sous rayonnement UV

Echantillons	Enrichissement en D (δ_D en %) dans les couches externes	$\sigma(\delta_D)$ en %
CosT (sans UV)	621	86
CosT2 (sans UV)	78	10
HC₁₀ 2 passes (sans UV)	552	80
HC₁₀ 1 min (sans UV)	1114	144
CosT (avec UV)	1197	163
CosT2 (avec UV)	559	73
HC₁₀ 2 passes (avec UV)	630	86
HC₁₀ 1 min (avec UV)	922	125

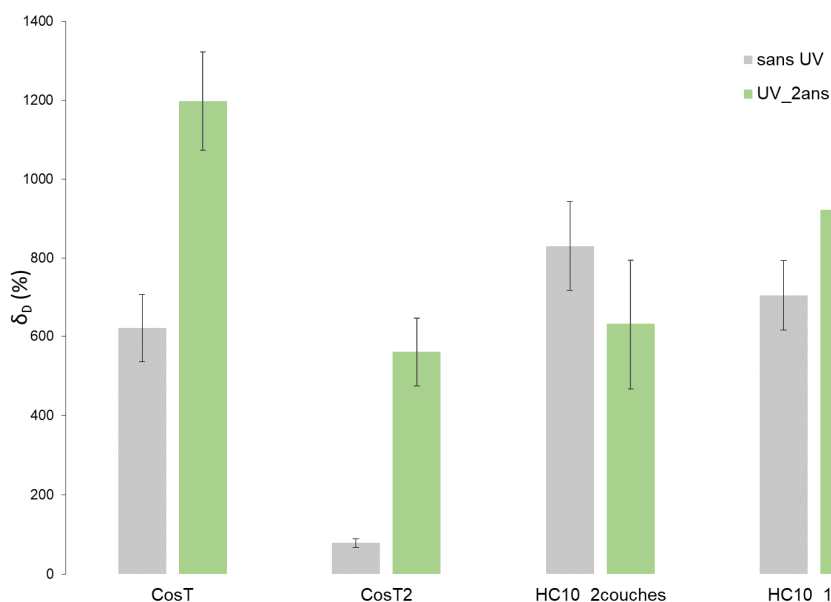


Figure 161 : Valeurs de δ_D dans les couches externes des échantillons traités avant et après altération sous rayonnement UV et immergés 1 mois dans le D_2O

Aux vues de ces résultats on constate que l'exposition aux rayonnements UV entraîne une altération difficilement détectable dans le cas des traitements carboxylates mais beaucoup plus importante dans le cas de la cire Cosmolloïd.

4. Traitements de protection altérés par lixiviation

Parallèlement aux simulations d'altérations sous rayonnement UV d'autres échantillons traités ont été soumis à une simulation d'altération par lixiviation. Suite à cette dégradation les échantillons ont été immergés 1 mois dans le D_2O et les valeurs d'enrichissement en deutérium dans les couches de brochantite δ_D ont été mesurées (Tableau 38 et Figure 162). Deux comportements face au phénomène de lixiviation simulé sont observés. Aucune augmentation de l'enrichissement en deutérium n'est observée dans le cas de l'échantillon immergé 1 minute dans la solution d'acide décanoïque et de l'échantillon protégé par la cire Cosmolloïd appliquée en une passe à chaud. En revanche l'enrichissement en deutérium est trois fois plus élevé pour l'échantillon traité à l'acide décanoïque appliqué en deux passes et jusqu'à dix fois plus élevé dans le cas de l'échantillon protégé à la cire Cosmolloïd appliquée en deux passes à froid après altération par lixiviation.

La solution d'acide décanoïque après 1 min d'immersion et la cire Cosmolloïd appliquée en une passe à chaud ne semble donc pas avoir été dégradée par la lixiviation, à la différence de l'acide décanoïque et de la cire Cosmolloïd appliqués en deux passes. Cependant ici encore la possible non

reproductibilité des traitements appliqués en deux passes ne permet pas de conclure catégoriquement à la dégradation de ces traitements.

Tableau 38 : Enrichissements en deutérium dans les couches externes des échantillons traités à la cire Cosmolloïd et à l'acide décanoïque et immergés 1 mois dans le D₂O, avant et après dégradation sous lixiviation

Echantillons	Enrichissement en D (δ_D en %) dans les couches externes	$\sigma(\delta_D)$ en %
CosT (sans lixi)	621	86
CosT2 (sans lixi)	78	10
HC₁₀ 2 passes (sans lixi)	552	80
HC₁₀ 1 min (sans lixi)	1114	144
CosT (avec lixi)	565	77
CosT2 (avec lixi)	1134	146
HC₁₀ 2 passes (avec lixi)	2835	360
HC₁₀ 1 min (avec lixi)	675	91

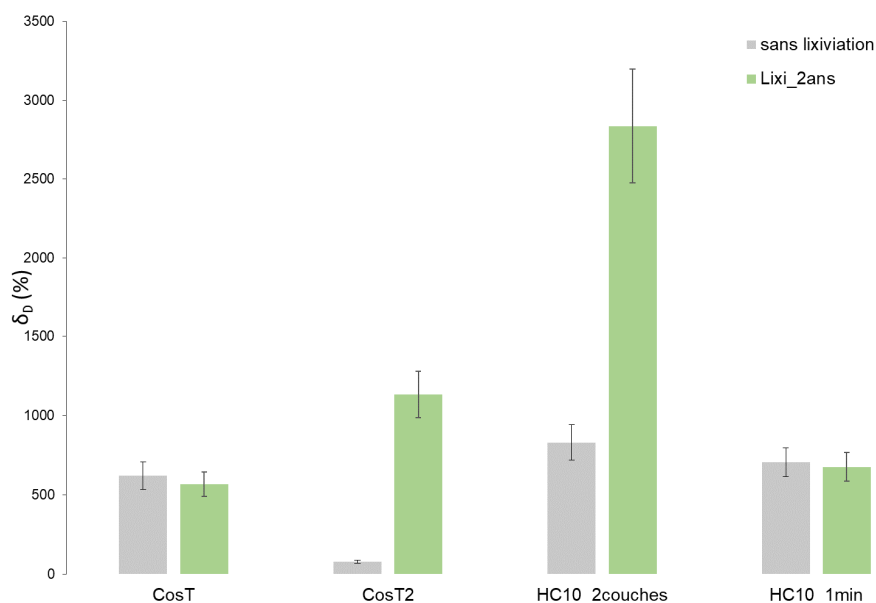


Figure 162 : Valeurs de δ_D dans les couches externes des échantillons avant et après altération sous lixiviation et immergés 1 mois dans le D₂O

II. Remise en corrosion sous atmosphère dopée

1. Détection de l'oxygène-18

Les échantillons remis en corrosion sous atmosphère dopée à l'oxygène-18 pendant 6 mois ont été analysés par réactions nucléaires et les enrichissements en oxygène-18 ($\delta^{18}\text{O}$) dans les couches de corrosion ont été calculés.

Les cartographies NRA de l'oxygène-18 n'étant pas exploitables en raison des trop faibles quantités d'oxygène-18 (Annexe) seules les valeurs moyennes mesurées dans les couches de produits de corrosion des différents échantillons seront exploitées.

Ces valeurs d'enrichissements (Tableau 39) ont été reportées sur la Figure 163. Elles indiquent un très fort enrichissement en oxygène-18 lorsque l'échantillon remis en corrosion n'est pas protégé. Cet enrichissement est abaissé de 75% lorsque l'échantillon a été immergé 1 minute dans la solution d'acide décanoïque et de plus de 80% lorsqu'il a été immergé 3 heures. Dans le cas où l'échantillon a été protégé à l'aide de la cire Cosmolloïd appliquée en une passe à chaud cette baisse de l'enrichissement en oxygène-18 est d'environ 50%.

Tableau 39 : Enrichissements en oxygène-18 des couches de produits de corrosions des échantillons avec et sans traitement et remis en corrosion atmosphérique

Echantillons	Enrichissement en ^{18}O dans la	
	couche de produits de corrosion	$\sigma(\delta^{18}\text{O})$
	($\delta^{18}\text{O}$ en ‰)	
Sans traitement	2129	146
Cosmolloïd (une passe à chaud)	1000	204
1 min dans HC ₁₀	527	164
3h dans HC ₁₀	354	164

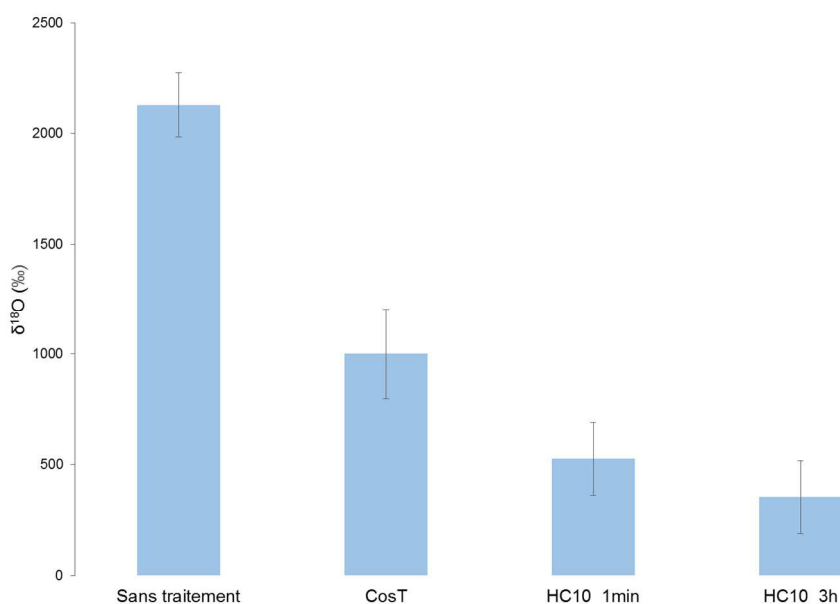


Figure 163 : Valeurs de $\delta^{18}\text{O}$ dans les couches de corrosion des échantillons avant et après traitement

2. Détection du deutérium

Dans le montage de remise en corrosion atmosphérique les échantillons ont été également en contact avec de la vapeur d'eau deutérée. Les enrichissements en deutérium dans les couches de corrosion ont donc également été calculés. On observe pour l'échantillon sans traitement et les échantillons traités des valeurs d'enrichissement en deutérium similaires (Tableau 40 et Figure 164). Ces résultats suggèrent que les deux types de traitement de protection n'empêchent pas la pénétration de l'eau sous forme gazeuse, car c'est le seul état dans lequel l'eau présente au fond du réacteur peut atteindre l'échantillon.

Tableau 40 : Enrichissements en deutérium des couches de produits de corrosions des échantillons avec et sans traitement et remis en corrosion atmosphérique

Echantillons	Enrichissement en D dans les couches externes (δ_D en %)	$\sigma(\delta_D)$
Sans traitement	2431	313
1 min dans HC₁₀	3135	425
3h dans HC₁₀	2557	335
Cosmolloid (une passe à chaud)	3262	420

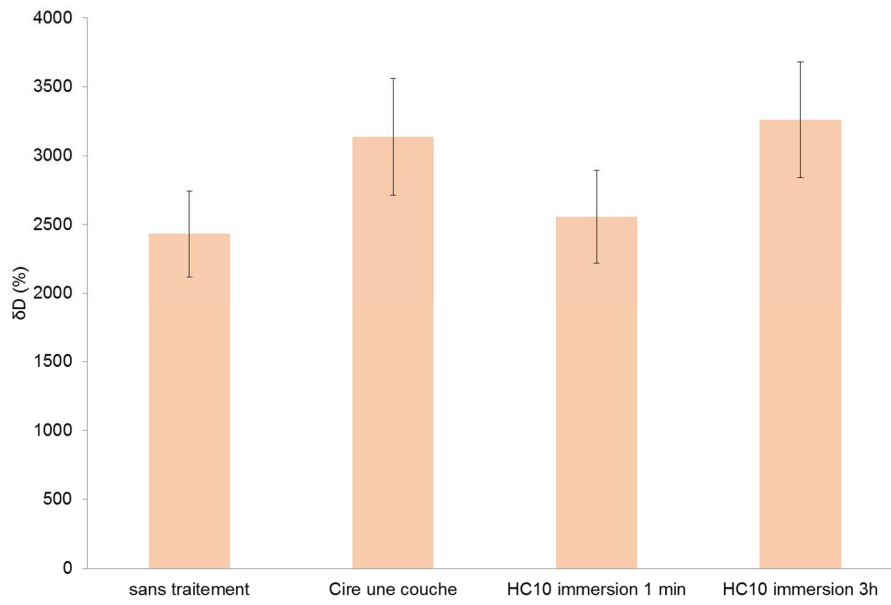


Figure 164 : Valeurs de δD dans les couches de produits de corrosion des échantillons avant et après traitement

Chapitre 5

Discussion

Chapitre 5 : Discussion

I. Mécanisme de formation de la couche de produits de corrosion du cuivre

La première partie de cette discussion portera sur les mécanismes mis en jeu dans la formation de ces couches et des différents paramètres pouvant influencer la croissance des couches de produits de corrosion.

La seconde partie de cette discussion vise à interpréter les résultats obtenus suite aux études menées sur les différents traitements de protection. Elle présente une comparaison de la cire Cosmolloid et des traitements décanoate, de leur mode d'action, de leur efficacité et de leur tenue face aux facteurs environnementaux.

1. Composition et morphologies des couches de produits de corrosion

1.1. Nature des couches de produits de corrosion

Les analyses élémentaires et structurales sur coupes transverses ont permis d'identifier des compositions similaires pour les quatre échantillons, avec une première couche interne composée de cuprite et une couche externe de brochantite. Cette structure en deux couches est classique de la corrosion du cuivre et se retrouve dans les différents travaux étudiant la corrosion atmosphérique de ce métal [16,17,24,166]. La présence d'une couche externe soufrée de brochantite est caractéristique d'une exposition en milieu extérieure. En plus de la brochantite, l'antlérite, qui est parfois formée lors de la corrosion atmosphérique du cuivre n'a jamais été identifiée ici [16].

De nombreux travaux sur la caractérisation des couches de produits de corrosion d'objets en cuivre et alliages cuivreux identifient également des phases chlorées comme l'atacamite (dans toute la couche externe) ou plus rarement de la nantokite (sous la couche de cuprite), caractéristiques d'une exposition

dans un environnement côtier [16,30,34,36,37,42]. Il a cependant été vu que bien que les quatre sites d'exposition des échantillons étudiés ici étaient tous éloignés des côtes, du chlore est pourtant observé dans les quatre échantillons en interne de la couche de brochantite. La présence de chlore dans les produits de corrosion ne résulte donc pas essentiellement des aérosols marins mais peut également provenir des sels de dégivrage ou de la présence éventuelle d'usines d'incinération et de mines d'exploitation de sel. De plus dans cette étude aucune phase chlorée n'a pu être identifiée par μ Spectroscopie Raman ou par μ XRD. Cela peut être expliqué par la trop faible quantité de chlore dans les couches de corrosion ne permettant pas une détection des phases par les outils analytiques employés.

1.2.Épaisseurs des différentes couches de corrosion

La Figure 165 regroupe les épaisseurs des différentes couches de corrosion pour les quatre échantillons étudiés. Les échantillons de Metz, Chartres et Dijon ont des épaisseurs totales de couche de corrosion très similaires, autour de 50-60 microns en moyenne. L'épaisseur totale de la couche de corrosion est significativement plus faible pour l'échantillon de Strasbourg (de l'ordre de 20 μ m). Par ailleurs, les épaisseurs de la couche interne de cuprite de l'échantillon de la cathédrale Chartres sont plus importantes que sur les autres échantillons, avec des valeurs allant jusqu'à 20 microns et des épaisseurs relativement hétérogènes sur l'ensemble de l'échantillon. A l'inverse, l'échantillon provenant de la cathédrale de Metz présente des épaisseurs de couche de cuprite plus faibles et plus homogènes. Concernant l'échantillon de Strasbourg les épaisseurs de la couche de cuprite sont également comprises entre 1 et 20 microns en revanche celles de la couche de brochantite sont beaucoup plus faibles, aux alentours de 25 microns en moyenne.

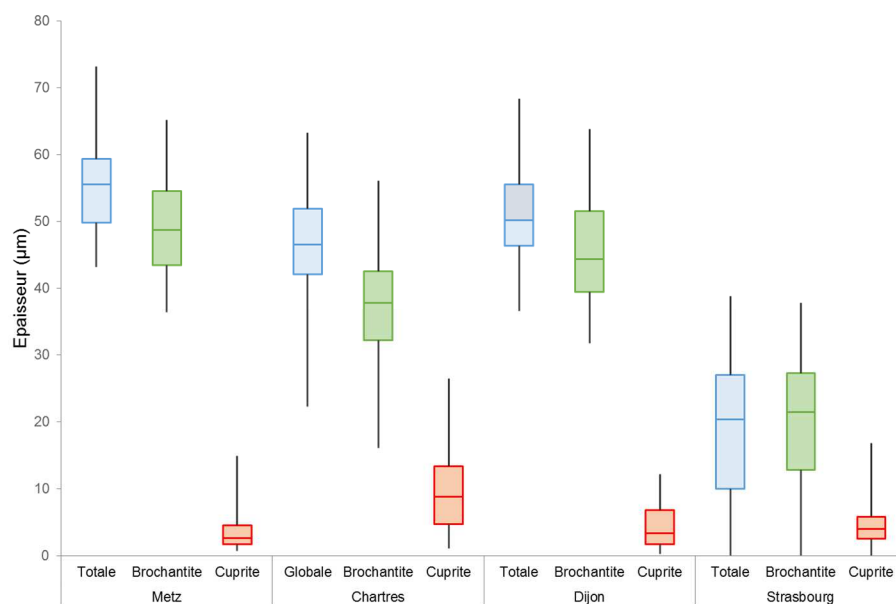


Figure 165 : Epaisseurs de la couche totale de corrosion, des couches de brochantite et de cuprite des échantillons en cuivre de la cathédrale de Metz, de la cathédrale de Chartres, de l'église Ste Anne de Dijon et de l'immeuble de Strasbourg

Il a été vu dans le chapitre méthodologie que les quatre sites de provenance des échantillons étaient tous localisés dans la moitié nord de la France. La Figure 166 représente les moyennes annuelles de précipitations et d'ensoleillement en France, et en particulier pour les sites sur lesquels ont été prélevés les échantillons. Il apparaît que les valeurs sont très proches pour les quatre sites. On ne peut donc expliquer les différences d'épaisseurs relatives mesurées sur les échantillons par une variation de ces paramètres. Plus probablement, les différences d'épaisseur des couches de corrosions observées pourraient être expliquées par des variations de la durée d'exposition ou encore l'inclinaison et l'orientation de la toiture.

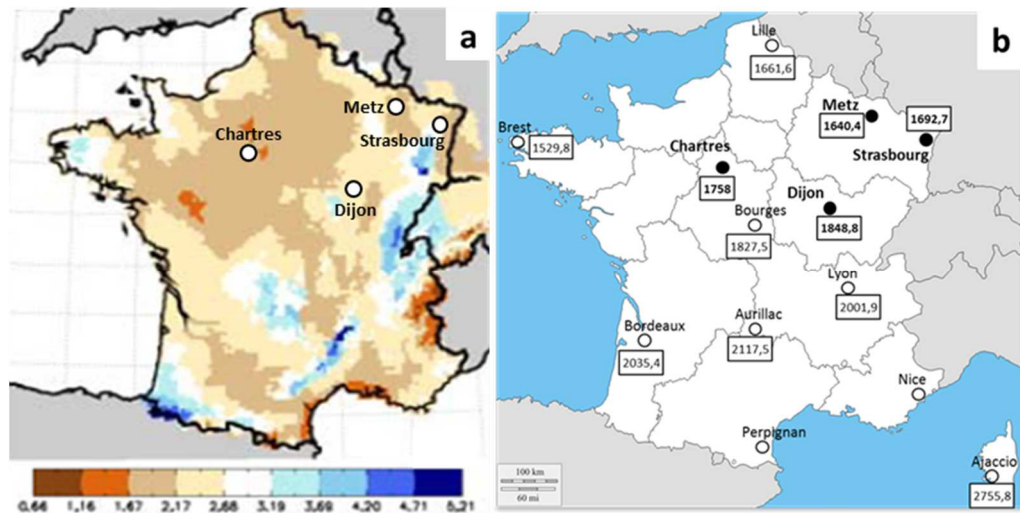


Figure 166 : Moyennes annuelles des précipitations entre 1970 et 2005 (mm/jour) [167] (a) ; Moyennes annuelles d'ensoleillement entre 1981 et 2010 (h/an) (données météo France) (b)

En 2006 Fitzgerald a mesuré les épaisseurs de couches de corrosion formées naturellement sur du cuivre exposé à Brisbane en Australie. Ces mesures révèlent une évolution linéaire des épaisseurs de brochantite en fonction du temps tandis que les épaisseurs de cuprite suivent une loi logarithmique. Pour ces dernières en effet on remarque une augmentation des épaisseurs jusqu'à environ 15 ans d'exposition puis une stabilisation de celles-ci et ce même après 180 années d'exposition. Cette stabilisation révèle une dissolution de la cuprite qui a été convertie progressivement en brochantite au cours du processus de corrosion (voir plus bas) [17]. Fitzgerald compare également les épaisseurs des couches de corrosion de ses échantillons avec une série d'échantillons provenant de plusieurs autres études réalisées à différentes localisations dans le monde (Figure 167). Les couches de cuprite de l'ensemble des échantillons semblent de la même façon suivre une loi logarithmique avec une stabilisation de l'épaisseur, tandis que les couches de brochantite montrent des comportements moins prévisibles, liés notamment au fait que la brochantite peut être lixiviée en zone externe de la couche.

Il est intéressant de noter que lorsque l'on compare nos mesures d'épaisseurs (en rouge sur la Figure 167) à ces données, les valeurs mesurées pour des durées équivalentes sont du même ordre de grandeur. Les épaisseurs de cuprite des échantillons de la présente étude semblent également se stabiliser à partir d'un certain temps, autour de 5 microns, suivant la loi logarithmique proposée par Fitzgerald.

Concernant les épaisseurs de couche de brochantite il semble que les différences observées entre l'échantillon de Strasbourg et les trois autres sites soient expliquées par la différence de durée d'exposition des échantillons. En effet bien que la date d'exposition de la toiture de Strasbourg ne soit pas connue précisément elle ne doit pas dépasser une centaine d'années. La comparaison des épaisseurs

de brochantite des échantillons de cette étude avec ceux de Fitzgerald nous amène à nuancer la linéarité de l'évolution de l'épaisseur de la couche de brochantite. En effet la couche de brochantite est directement soumise à conditions climatiques telles que les vents ou les précipitations pouvant entraîner des pertes de matière. Pour les échantillons exposés à Brisbane il a été calculé que 70% de la brochantite était éliminé par lessivage de la surface exposée. Si l'on compare les données météorologiques relatives aux précipitations à Brisbane, Metz, Chartres, Dijon et Strasbourg il ressort que les quantités d'eau de pluie sur une année soient très largement supérieures à Brisbane (Tableau 41). Il est donc possible que les couches de brochantite plus souvent soumises au lessivage par les pluies soient moins épaisses pour une même durée d'exposition. Cependant d'autres paramètres rentrent en compte comme l'inclinaison et l'orientation des toitures.

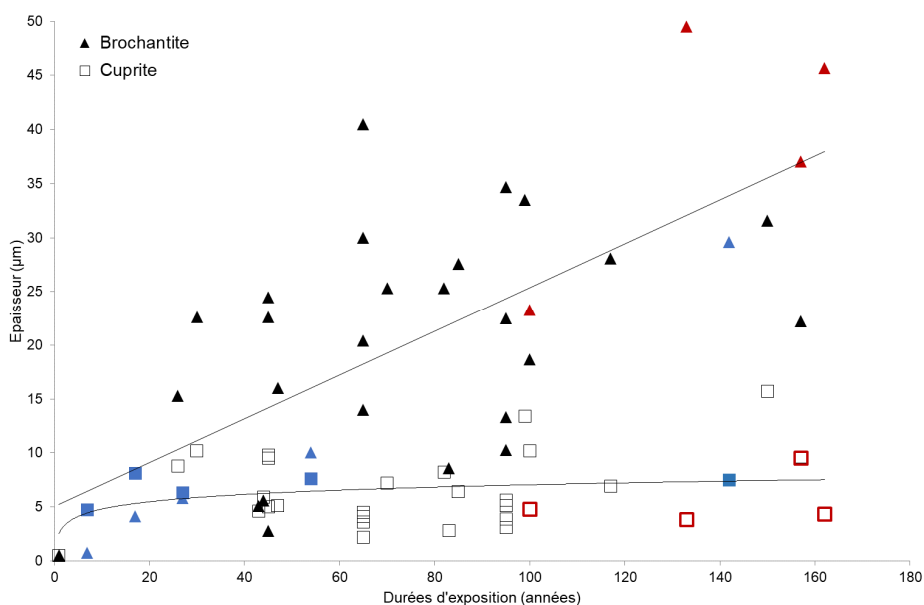


Figure 167 : Valeurs moyennes des épaisseurs des couches de brochantite et de cuprite provenant de différents sites d'après l'étude de Fitzgerald [17] (en bleu les valeurs de Brisbane et en rouge les valeurs mesurées sur les échantillons de cette étude)

Tableau 41 : Hauteurs de précipitations moyennes dans les différentes villes d'exposition des échantillons en cuivre

	Metz	Chartres	Dijon	Strasbourg	Brisbane
Hauteur de précipitations	757,8 mm	598,9 mm	760,5 mm	665,0 mm	~ 1000 mm

En plus des épaisseurs des couches de corrosion entre les échantillons, des différences au sein d'un même échantillon sont à noter. Ces hétérogénéités doivent s'expliquer non pas par les conditions d'exposition mais par des facteurs intrinsèques.

2. Influence du substrat métallique sur le mécanisme de corrosion du cuivre

2.1. *Influence de la microstructure du métal*

Les résultats des études métallographiques ont montré des microstructures similaires entre les échantillons avec cependant des tailles de grains de l'ordre de quelques dizaines de microns pour les échantillons de Metz, Chartres et Dijon et de seulement quelques microns dans le cas de Strasbourg. Cette microstructure en grains explique en partie l'hétérogénéité des couches internes de cuprite observées. En effet les études menées sur la corrosion du cuivre mettent en avant une dissolution préférentielle au niveau des joints de grains du substrat métallique [17,168,169]. La Figure 168 illustre cette formation d'oxyde de cuivre au niveau des joints de grains du cuivre sur un échantillon exposé au Danemark (Figure 168) d'après l'étude de Fitzgerald & al. [17].

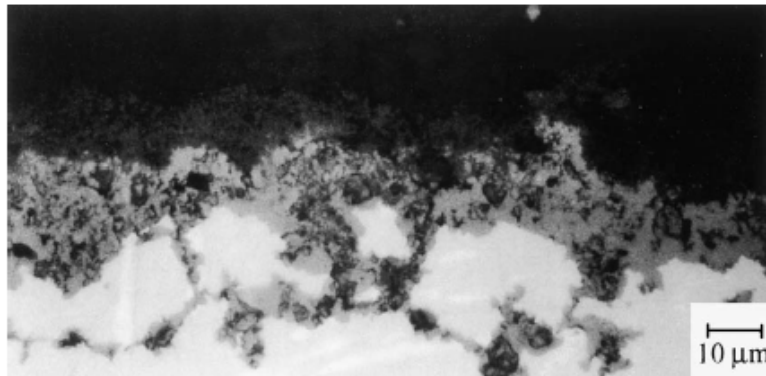


Figure 168 : Micrographie optique sur coupe transverse d'un échantillon de cuivre naturellement corrodé provenant du château d'Elsinore au Danemark [17]

2.2. *Influence des inclusions dans le métal*

La composition des inclusions observées dans les échantillons correspond aux données de la littérature pour des cuivres de toiture du XIX^e siècle, avec majoritairement du plomb et de l'arsenic et en plus faible quantité de l'antimoine, du nickel et du bismuth [5].

La présence d'inclusions dans le substrat métallique pourrait également expliquer l'irrégularité des interfaces entre le métal et la couche interne de cuprite. Certaines études ont mis en avant l'influence de ces inclusions sur le ralentissement à certains endroits de la cinétique de corrosion [18,46]. La très faible épaisseur localement de la couche interne de cuprite pourrait en effet s'expliquer comme le propose Chang & al. par un effet micro-galvanique induit par les inclusions d'oxydes métalliques (plomb et antimoine dans l'étude de Chang & al.). Ces inclusions électrochimiquement

plus nobles que les oxydes de cuivre vont progressivement se retrouver dans la couche de cuprite et jouer le rôle de cathode pour dissoudre localement la cuprite [46].

Il est possible de faire cette hypothèse sur certains échantillons de cette étude où l'on remarque l'épaisseur très fine voir l'absence de cuprite visible à l'échelle microscopique sur certaines zones où l'on observe des inclusions d'oxydes de plomb et d'arsenic dans la couche externe de brochantite (Figure 169). Les mesures d'épaisseurs rapportées dans le Tableau 42 montrent un rapport d'épaisseur de la couche de cuprite sur la couche de brochantite presque dix fois inférieur dans les zones avoisinant les des zones sans inclusion. Cependant l'absence de couche de cuprite visible à l'échelle microscopique ne s'accompagne pas toujours de la présence d'inclusions plus hautes, dans la couche de brochantite, il convient donc de nuancer cette explication.

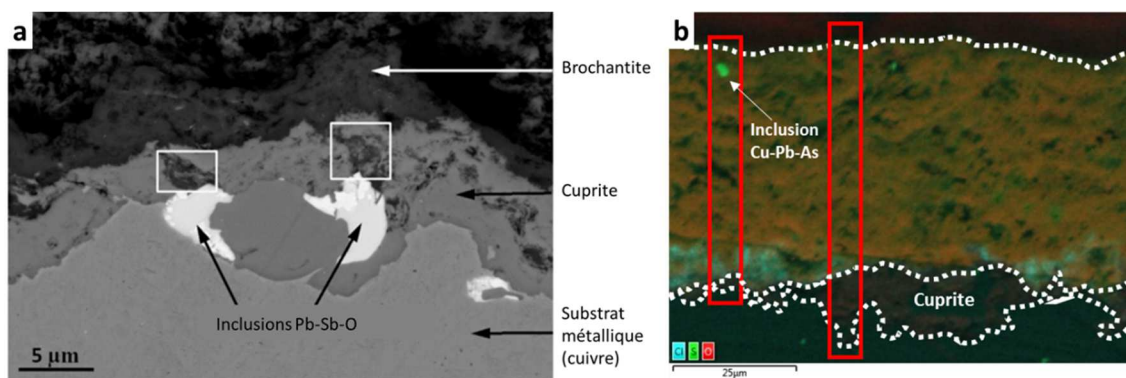


Figure 169 : Micrographie MEB d'un échantillon de cuivre naturellement corrodé de la toiture du Palais royal d'été de Prague, préparé en coupe transverse [46] (a); Cartographies EDS de l'oxygène, du soufre et du chlore en superposition de l'échantillon en cuivre de Metz. Les rectangles rouges correspondent aux zones où le rapport d'épaisseur cuprite/brochantite a été calculé, avec et sans inclusion dans la couche de brochantite (b)

Tableau 42 : Epaisseurs des couches de cuprite et de brochantite et rapports d'épaisseurs cuprite/brochantite dans les zones encadrées en rouge dans la couche de produits de corrosion avec et sans inclusion

	Epaisseur cuprite (µm)	Epaisseur brochantite (µm)	Rapport d'épaisseurs cuprite/brochantite
Zone avec inclusion	1,961	45,94	0,043
Zone sans inclusion	14,54	46,43	0,313

L'étude des inclusions peut également apporter des informations quant à l'évolution de la couche de corrosion au cours de l'exposition. En effet, on observe la présence d'inclusions dans le métal mais également dans les couches de corrosion, parfois même presque à la surface de celles-ci. La présence

de ces inclusions dans la couche de produits de corrosion est un marqueur du sens de croissance de la couche. Elle confirme en effet la croissance des couches de cuprite et de brochantite vers le métal (par oxydation du métal), comme représenté sur la Figure 170.

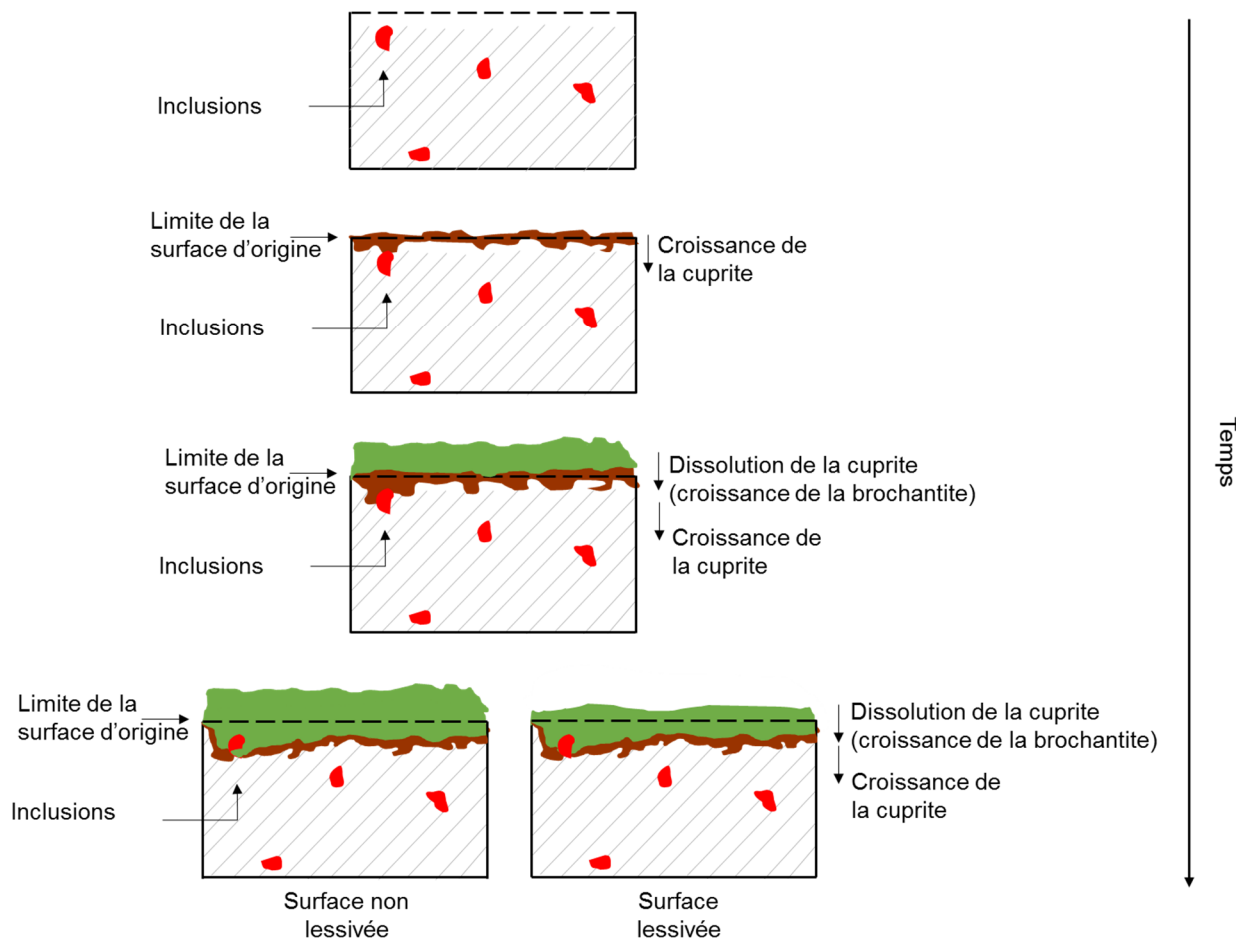


Figure 170 : Schéma du mécanisme de formation de la couche de produits de corrosion du cuivre exposé en milieu extérieur

L'étude des couches de corrosion formées naturellement sur les cuivres de toitures a révélé des profils de corrosion semblables à ce qui est décrit dans la littérature. La croissance de la couche interne de cuprite et de la couche externe de brochantite se fait vers le métal. Les hétérogénéités d'épaisseur des couches de cuprite au sein d'un même échantillon ont pu être attribuées entre autres à l'influence de la microstructure du substrat métallique (orientation des grains, présence d'inclusions). Il semble également que les épaisseurs des couches de cuprite se stabilisent au cours du temps. En revanche la prédiction de l'évolution de la couche de brochantite est, comme il a été vu précédemment, plus complexe. Celle-ci est en effet directement liée aux conditions climatiques ainsi qu'à l'orientation et à la géométrie de l'objet.

II. Comparaison des traitements de protection

1. Récapitulatif des résultats de l'étude des traitements de protection

Le Tableau 43 regroupe les résultats obtenus lors des différentes études menées sur les deux types de traitements de protection considérés : la cire microcristalline (Cosmolloid) et les solutions de décanoate (NaC₁₀ et HC₁₀).

Tableau 43 : Tableau récapitulatif des analyses des échantillons en surface et sur coupes transverses

Echantillon	Surface			Coupe transverse	
	Aspect de la surface	Test de mouillabilité (cosθ)	Détection du traitement par μ Spectroscopie Raman	Détection du traitement par analyses NRA	
Cire Cosmolloid®					
1 passe à chaud	Vert foncé Légèrement brillant	0,2	Oui	Oui	-
2 passes à froid	Vert clair	-0,3	Oui	Non	-
NaC₁₀ par immersion					
1 semaine	Léger blanchiment	-0,5	-		
HC₁₀ appliquée au pinceau					
2 passes	Zones bleues	-0,4	Oui	Non	Non
4 passes	Bleu – Vert	-0,6	Oui	Non	-
HC₁₀ appliquée par immersion					
1 min	Pas de modification	-0,5	Oui	Non	Oui
5 min		-0,6	Oui	Non	Oui
30 min	Léger bleuissement	-0,7	Oui	Non	Oui
1h	Bleu turquoise	-0,7	Oui	Oui	-
2h	Bleu turquoise	-0,8	Oui	Oui	Oui

2. Action des traitements de protection en surface

L'observation en surface des échantillons traités par la cire Cosmolloïd et les solutions de décanoate associée à l'étude la réactivité de la brochantite avec les solutions de décanoate apportent des informations quant à la manière dont ces deux types de traitements agissent lorsqu'ils sont appliqués à la surface des couches de corrosion.

2.1. *Nature des traitements en surface*

2.1.1. *Cire Cosmolloïd*

L'observation par microscopie électronique à balayage des surfaces traitées nous donne des informations quant à la morphologie des traitements de protection lorsqu'ils sont appliqués à la surface de la couche de corrosion. La cire microcristalline recouvre la surface de l'échantillon d'une couche relativement uniforme et homogène (Figure 171). En effet la cire appliquée au pinceau s'étale sur l'ensemble de la surface de la couche et en séchant forme un film imperméable.

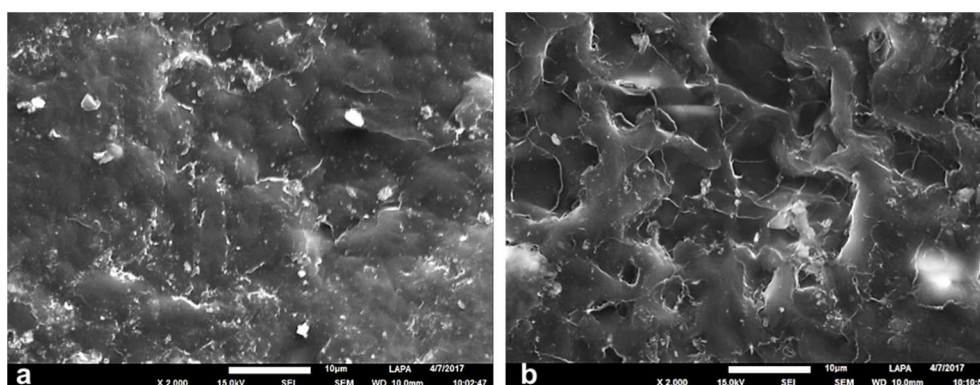


Figure 171 : Micrographies MEB en SE des surfaces des échantillons cirés à chaud (a) et à froid (b)

Les mêmes échantillons traités à la cire Cosmolloïd ont été étudiés dans le cadre d'une précédente étude menée au LRMH [58,63]. L'observation des surfaces traitées par microscopie électronique à balayage a permis plusieurs constats :

- La présence de traces parallèles au sens d'application de la cire correspondant aux traces du pinceau et à des différences d'épaisseur liées à l'application. Ces hétérogénéités de surface liées au mode d'application entraînent une diminution de l'hydrophobicité du film protecteur à certains endroits.

- Des différences au niveau des motifs de cristallisation de la cire entre les modes d'application. En effet, pour une application en une passe à chaud, des motifs distincts et anguleux sont observés tandis qu'une application en deux passes à froid entraîne un recouvrement partiel et des figures dont l'aspect est plus « écrasé ».

Une étude de 1997 a également observé les surfaces d'échantillons en bronze protégées par une cire microcristalline appliquée à froid et à chaud [69]. Comme dans notre étude il est remarqué que le mode d'application de la cire entraînant des morphologies en surface très différentes. Tandis qu'une application à froid présente des motifs anguleux de quelques microns et relativement peu recouvrant (Figure 172a) une application à chaud permet d'obtenir un film de cire recouvrant, formé de lamelles composées de cristaux plus petits. (Figure 172b).

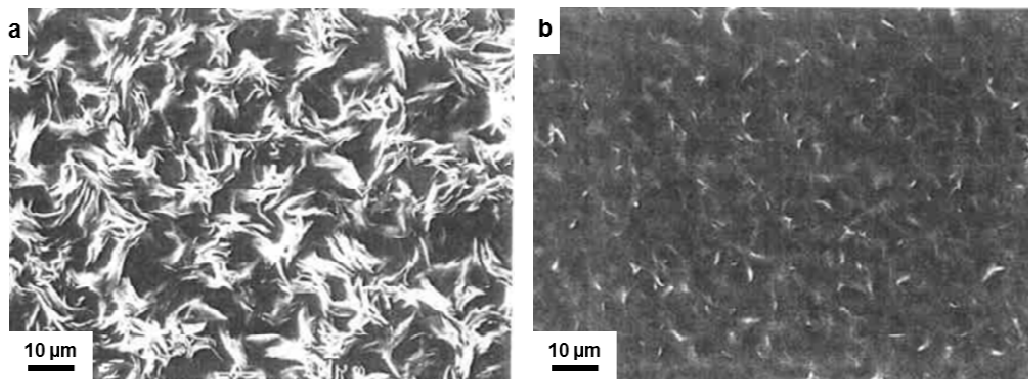


Figure 172 : Micrographies MEB de la surface d'échantillons en bronze traités à la cire microcristalline à froid (a) et à chaud (b) [69]

Ces observations sont très différentes des celles faites dans le cadre de cette étude. En effet les aspects de surface de nos échantillons cirés sont relativement semblables, que l'application ait été faite en une passe à chaud ou en deux passes à froid. Aucune cristallisation d'aspect anguleux n'est observée dans ce premier cas. Ce constat est d'autant plus singulier que nos échantillons sont ceux étudiés au cours de l'étude faite au LRMH [58,63]. Une hypothèse pour expliquer cette différence est le temps écoulé entre l'application de la cire sur les échantillons et l'observation des surfaces cirées au microscope électronique à balayage (4 ans environ). En effet Texier & al. a expliqué comment les montées en température au cours du vieillissement accéléré des échantillons cirés entraînaient un ramollissement et donc une homogénéisation de la cire. Le vieillissement naturel de plusieurs années subit par les échantillons cirés que nous avons observés pourrait avoir entraîné le même phénomène de ramollissement, notamment de la cire appliquée en une passe à chaud [58].

Concernant l'étude de Price il est cependant difficile de comparer les aspects de surfaces observées avec les échantillons cirés de cette étude. En effet les modes opératoires utilisés pour l'application de la cire sont légèrement différentes. La cire appliquée à chaud a été appliquée sans solvant, et il n'y a pas eu de lustrage des surfaces cirées contrairement aux échantillons étudiés dans cette thèse.

2.1.2. Acide décanoïque

Le traitement HC₁₀, contrairement à la cire Cosmolloïd, forme des structures qui semblent relativement poreuses et plus ou moins éparpillées à la surface de la couche de corrosion en fonction de la durée de traitement (Figure 173). En effet, comme l'ont montré les analyses par μ Spectroscopie Raman, l'HC₁₀ lorsqu'il est en contact avec la couche de corrosion, par application au pinceau ou par immersion, réagit avec les phases de cuivre (II), ici la brochantite, pour former un nouveau composé, le Cu(C₁₀)₂. Les chaînes carbonées hydrophobes du Cu(C₁₀)₂ croissent de manière anisotrope pour recouvrir progressivement la surface de la couche de corrosion. Cette croissance anisotrope forme un film poreux à la surface de l'échantillon et la continuité de la couche de Cu(C₁₀)₂ en surface est directement liée à la durée du traitement et au mode d'application. Des différences de tailles de particules formées sont également observées. On peut noter en effet que les particules formées après une immersion de 5 minutes sont d'un diamètre submicrométrique tandis que les diamètres des particules formées après 3 heures sont de l'ordre de quelques microns de diamètre. Cette même observation est faite dans le cas de l'application du traitement au pinceau, entre une application en deux passes et une application en 4 passes. Le mode et le temps d'application a donc un impact sur la taille des chaînes de décanoate.

Le rôle du temps d'immersion sur la taille des cristaux formés a également été observé par Milosev & al. lors du traitement de surfaces en cuivre non corrodées par une solution de HC₁₄ (0,06M) [124]. Au bout de 3 jours d'immersion on retrouve ces cristaux anisotropes de plusieurs dizaines à une centaine de microns de long (Figure 174a) puis de plus d'une centaine de microns de long après 10 jours d'immersion (Figure 174b). Les cristaux de Cu(C_n)₂ observés dans l'étude de Milosev ont tous des longueurs plus grandes que ceux de cette étude en raison des temps d'immersion sensiblement plus longs. Néanmoins la différence de longueur des chaînes carbonées peut également jouer un rôle dans la taille des cristaux formés.

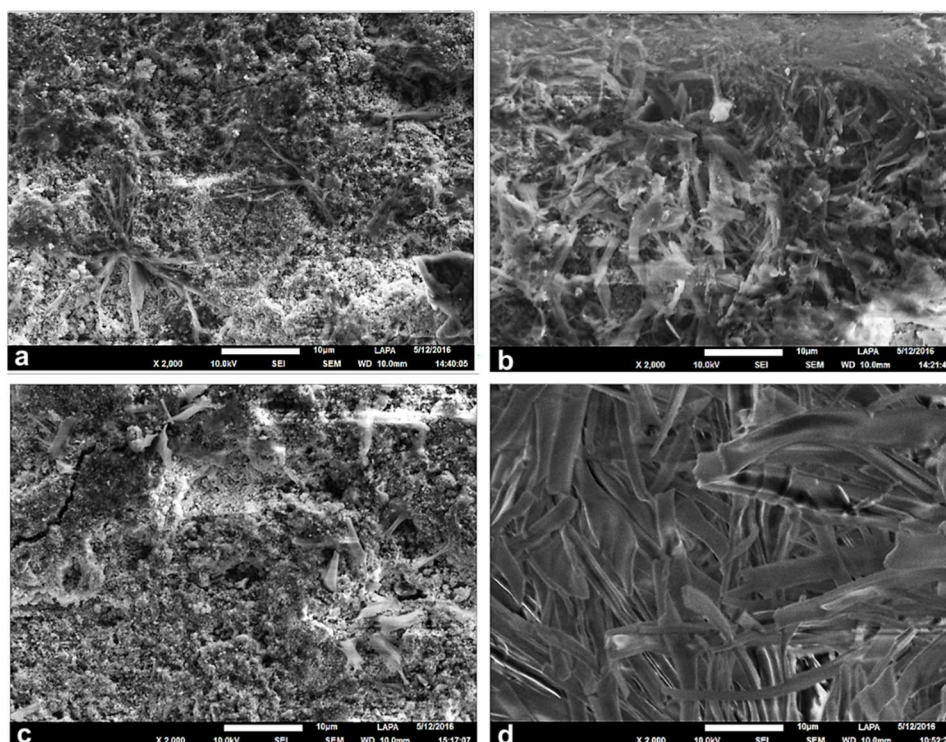


Figure 173 : Micrographies MEB en SE des surfaces des échantillons traités par la solution HC_{10} appliquée au pinceau en 2 passes (a) et 4 passes (b) ou par immersion pendant 5 minutes (c) et 3 heures (d)

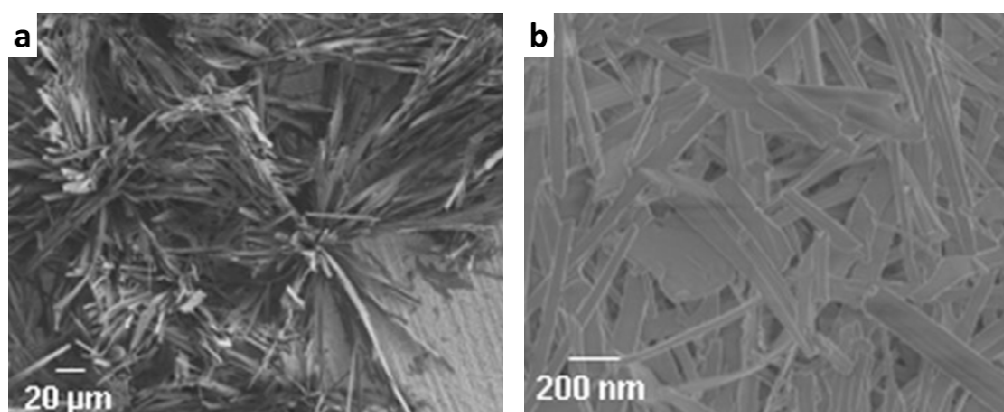


Figure 174 : Micrographies MEB d'échantillons en cuivre non corrodés et immergés dans HC_{14} (0,06M) pendant 3 jours (a) et 10 jours (b) [124]

Dans une étude de Rocca & al. en 2001 des échantillons en cuivre également non corrodés ont été immergés pendant 3 jours dans une solution de NaC_7 (0,08M) et l'observation en surface par microscopie électronique à balayage révèle également la présence de cristaux anisotropes d'environ quelques dizaines de microns recouvrant la surface de l'échantillon (Figure 175a) [90]. Ces cristaux sont beaucoup plus grands que ceux observés à la surface de l'échantillon immergé pendant une semaine dans la solution de NaC_{10} (0,1M) au cours de cette étude (Figure 175b). Cette différence ne

pouvant s'expliquer par la différence de longueur de chaînes (les chaînes utilisées dans cette étude sont plus longues que celles utilisées par Rocca & al.), il est possible qu'elle soit due à la présence de couche de corrosion à la surface de l'échantillon étudié ici.

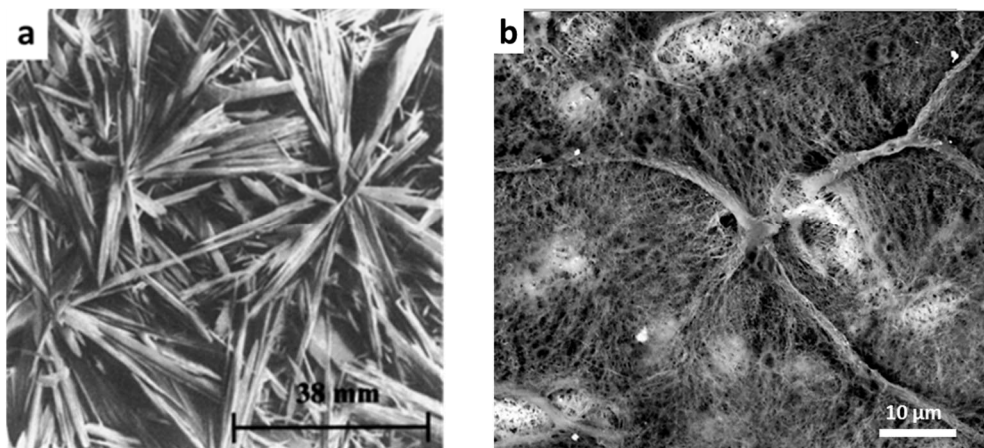


Figure 175 : Micrographie MEB d'un échantillon en cuivre non corrodé et immergé dans NaC_7 (0,08M) pendant 3 jours [90], et de l'échantillon naturellement corrodé immergé dans NaC_{10} (0,1M) pendant 1 semaine

L'étude des morphologies de surface des échantillons traités confirme une différence de mode d'action entre la cire microcristalline et les solutions de décanoate. Le premier traitement est relativement filmogène tandis que le deuxième forme un nouveau composé à partir du substrat. Des différences liées à l'application pour un même traitement ont également été observées et correspondent, pour les carboxylates, à celles mentionnées dans la littérature (taille des cristaux, recouvrement). La cire microcristalline montre moins de différences entre les deux modes d'application.

2.2. Réactivité des solutions de décanoate

Comme nous venons de le voir, la réaction du décanoate avec les ions cuivre libérés par les constituants de la couche de produits de corrosion est à la base du mode de protection par ce traitement. Il s'avère donc important de considérer la réactivité de ces solutions avec ces phases constitutives des couches de corrosion. Comme l'ont montré les tests de réactivité, la réaction qui a lieu entre la solution d' HC_{10} et la brochantite se fait très rapidement après quelques secondes. De plus on peut observer des aiguilles attribuables au $\text{Cu}(\text{C}_{10})_2$ à la surface d'un échantillon immergé seulement après quelques minutes d'immersion dans la solution de traitement. Dans le cas de la brochantite « naturelle » il a été observé une différence de réactivité entre la solution de NaC_{10} (absence de formation de $\text{Cu}(\text{C}_{10})_2$) et

la solution de HC_{10} (formation de $\text{Cu}(\text{C}_{10})_2$). Cette différence peut s'expliquer par le pH des solutions de décanoate, puisque à pH 7 (solution de NaC_{10}) la brochantite est moins soluble et donc libère moins rapidement des ions Cu^{2+} permettant la formation de décanoate de cuivre $\text{Cu}(\text{C}_{10})_2$.

Des différences de réactivité de la brochantite avec la solution de NaC_{10} ont également été observées selon que la brochantite ait été synthétisée en laboratoire ou formée naturellement à la surface de toitures en cuivre. En effet la brochantite dite « naturelle » ne semble pas réagir avec le NaC_{10} pour former du $\text{Cu}(\text{C}_{10})_2$, tout du moins dans le temps de traitements que nous avons testé ici (1 semaine d'immersion). Ce n'est en revanche pas le cas de la brochantite de synthèse pour laquelle une réaction a été observée dès les premières secondes. Cette absence de réaction entre la brochantite « naturelle » et la solution de NaC_{10} est confirmée sur l'échantillon immergé dans cette solution de traitement (absence de coloration et de signal Raman correspondant au $\text{Cu}(\text{C}_{10})_2$).

Les deux brochantites que nous avons étudiées ont été formées dans des conditions différentes. La brochantite de synthèse est formée relativement rapidement par ajout de carbonate de sodium Na_2CO_3 à une solution de sulfate de cuivre $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$. En revanche la brochantite dite « naturelle » collectée sur la toiture de la cathédrale de Metz s'est formée très lentement au cours de l'exposition (sur plus d'un siècle) de la toiture en extérieur par réaction des ions cuivre (II) issus de l'oxydation de la cuprite ou du métal et des ions sulfates présents dans l'atmosphère et dissous dans l'eau. De telles différences dans les conditions de formation entraînent des différences dans la forme et la tailles des grains de brochantite formés. Nous avons vu dans le chapitre 3 que la brochantite de synthèse présentait des tailles de granulats 5 fois plus importantes que celle de la brochantite naturelle, ce qui suggère une moins grande surface spécifique que la brochantite naturelle et donc une moins grande réactivité. Ainsi, ce n'est pas ce paramètre qui pourrait permettre d'expliquer la différence de réactivité [170,171].

Un autre paramètre pouvant influencer sur la réactivité d'une phase cristalline est son taux de cristallinité. En effet plus un matériau est cristallisé plus les liaisons assurant sa cohésion vont être fortes et donc moins il sera réactif. Un des moyens d'évaluer cette cristallinité est de d'évaluer les tailles de grains en considérant la largeur à mi-hauteur des pics de diffraction, en lien avec la taille des cristallites selon la loi de Scherrer [172] :

$$L = \frac{0,9 \times \lambda}{\Delta(2\theta) \times \cos \theta}$$

avec L la taille du cristallite, $\Delta(2\theta)$ la largeur du pic à mi-hauteur et θ l'angle de diffraction correspondant

L'examen des diffractogrammes de chaque brochantite (Figure 176) ne permet pas d'établir une réelle différence de cristallinité entre les deux phases pouvant être à l'origine de cette différence de réactivité. Les largeurs à mi-hauteur des pics de diffraction sont en effet similaires entre la brochantite « naturelle » et la brochantite synthétisée (Tableau 44) attestant d'une même cristallinité entre les deux brochantites.

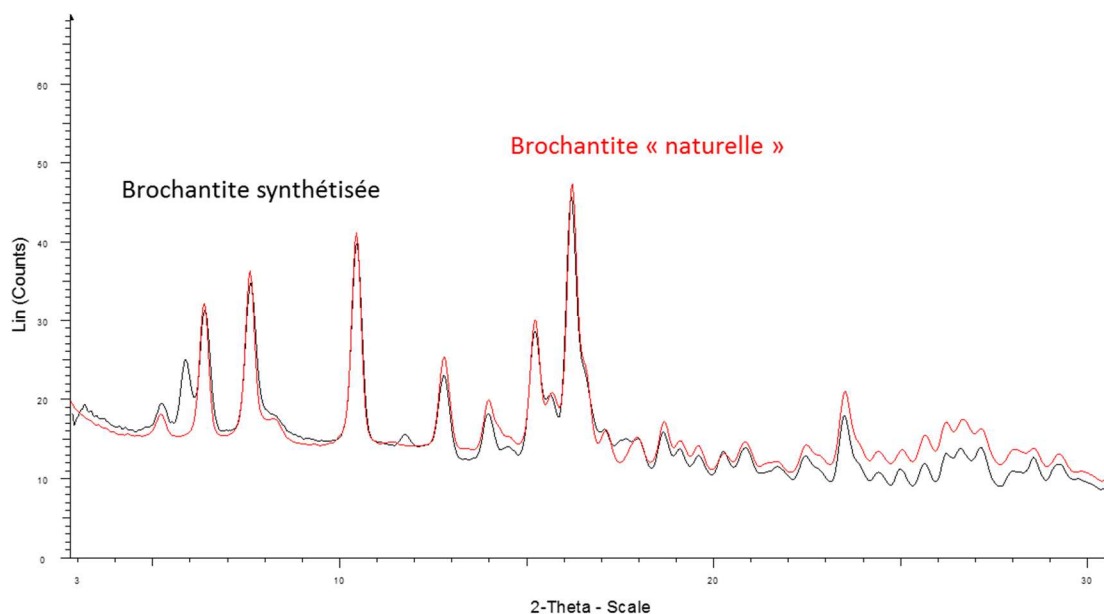


Figure 176 : Diffractogrammes superposés de la brochantite "naturelle" et de la brochantite synthétisée

Tableau 44 : Largeurs à mi-hauteurs des pics de diffraction de la brochantite "naturelle" et de la brochantite synthétisée

	Brochantite « naturelle »	Brochantite synthétisée
2θ	$\Delta(2\theta)$	
6,4	0,29	0,29
7,6	0,29	0,28
10,5	0,30	0,30
12,8	0,33	0,34
15,2	0,37	0,38

D'autres facteurs doivent donc être envisagés pour expliquer les différences de réactivité entre les deux brochantites. La présence d'impuretés en est un et pourrait expliquer la présence d'autres liaisons

chimiques [170]. Il semble en effet réaliste de penser qu'au cours de sa formation en milieu extérieur la brochantite « naturelle » ai intégrer des impuretés présentes dans l'atmosphère.

2.3. Hydrophobicité des traitements de protection

Les tests de mouillabilité effectués sur les échantillons traités ont révélé l'action protectrice des traitements de protection par augmentation de l'hydrophobicité des surfaces traitées. La Figure 177 illustre les différences d'hydrophobicité de ces surfaces en fonction des traitements de protection et de leur mode d'application Cette échelle d'hydrophobicité a été construite à partir des valeurs d'angle de contact (θ) mesurées lors de tests de mouillabilité. En effet plus l'angle de contact θ entre la goutte d'eau et la surface de l'échantillon va être grand plus son hydrophobicité sera importante (cf page 108). On remarque que l'augmentation de l'hydrophobicité des surfaces par rapport à un échantillon non traité est observée pour tous les traitements de protection et les différents modes d'application. De plus, à l'exception de l'échantillon protégé à la cire appliquée en une passe à chaud, il semble que les propriétés hydrophobes des surfaces traitées soient globalement assez similaires entre elles.

On peut cependant noter que dans le cas du traitement par immersion dans l'HC₁₀ l'hydrophobicité augmente avec le temps d'immersion. Ces différences peuvent s'expliquer par le recouvrement des surfaces plus ou moins importants observés par microscopie électronique à balayage en fonction du temps d'immersion (cf page 234). On retrouve ces différences d'hydrophobicité en fonction de ce temps d'immersion et donc du recouvrement de la surface de l'échantillon dans une étude de Milosev & al. en 2010 dans laquelle des échantillons en cuivre non corrodés ont été immergés pendant plusieurs jours dans une solution d'acide myristique HC₁₄ [124].

Lorsque l'échantillon a été immergé dans la solution de NaC₁₀ nous avons pu montrer l'absence de formation de Cu(C₁₀)₂ à la surface de la couche de corrosion. Cependant l'hydrophobicité de la surface traitée est tout de même avérée par cette étude. Elle avait également été démontrée par des travaux antérieurs [82]. Cette hydrophobicité s'explique par la présence des longues chaînes carbonées à la surface de l'échantillon, rendant le traitement NaC₁₀ efficace contre la pénétration de l'eau. Cependant le NaC₁₀ reste plus soluble dans l'eau que le Cu(C₁₀)₂, rendant ce premier composé plus facilement éliminable par les eaux de pluie.

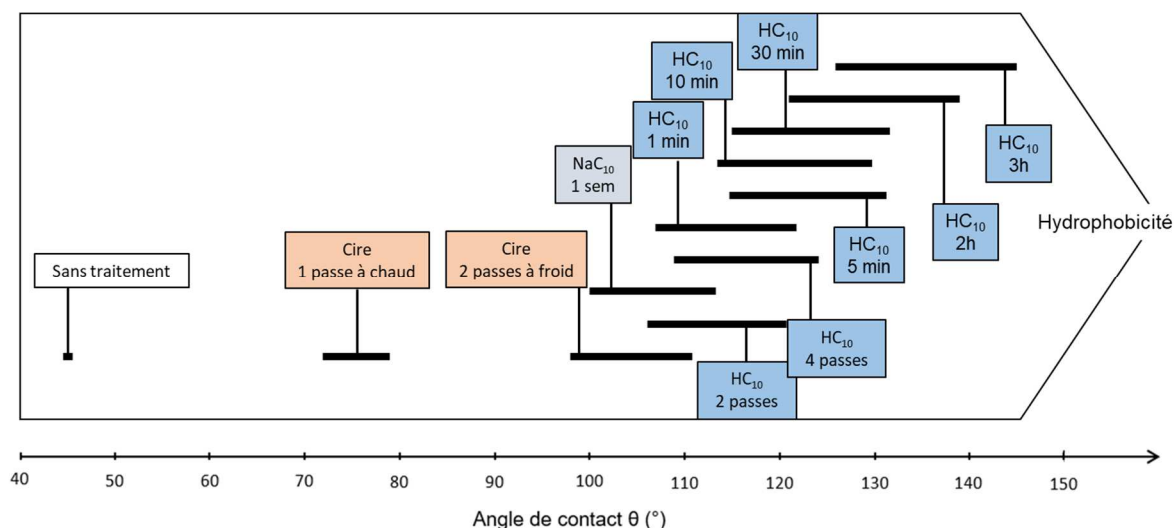


Figure 177 : Echelle d'hydrophobicité de la surface des couches de corrosion sans traitement, traitées à la cire Cosmolloïd et par les solutions de décanoate (les barres noires correspondent aux incertitudes)

3. Pénétration des traitements de protection

3.1. *Influence du mode d'application*

A l'aide de la μ Spectroscopie Raman et des analyses NRA par microsonde nucléaire il a été possible de confirmer ou d'infirmer la présence du traitement HC₁₀¹¹ et de la cire Cosmolloïd à l'intérieur des couches de corrosion des échantillons en cuivre. Le bilan de ces résultats est représenté sur la Figure 181.

Pour la cire Cosmolloïd, lorsqu'elle a été appliquée en une passe à chaud jusqu'à saturation de la couche de produits de corrosion les analyses montrent que toute la couche est imprégnée. Dans le cas de d'une application au pinceau en 2 passes à froid, il semble que le traitement ne pénètre pas. Il est possible que cette différence de pénétration soit liée à la différence de température lors de l'application pour le premier mode d'application. En effet l'application en une passe à chaud se fait en chauffant le substrat à 60°C tout au long de l'application de la cire. Pour l'application en deux passes en revanche le substrat est chauffé dans un premier temps essentiellement pour sécher la surface de l'échantillon (cf page 98). Après refroidissement les deux passes de cire sont ensuite appliquées sans chauffer le substrat. Il est donc possible que le chauffage du substrat provoque un ramollissement de la cire entraînant une modification de sa viscosité lors de l'application en une passe à chaud. La loi de

¹¹ Dans la suite de l'étude seule la solution de HC₁₀ a été considérée, la solution de NaC₁₀ n'ayant pas réagi avec la couche de corrosion pour former le Cu(C₁₀)₂

Darcy définit la relation entre la viscosité d'un fluide compressible et sa vitesse de pénétration dans un milieu poreux [173] :

$$\vec{u} = -\frac{k}{\mu} (\overrightarrow{\text{grad}} p - \rho \vec{g})$$

avec \vec{u} la vitesse de filtration du fluide, $\overrightarrow{\text{grad}} p$ le vecteur gradient de la pression p , ρ la masse volumique du fluide, μ sa viscosité, \vec{g} le vecteur accélération de la pesanteur et k un coefficient défini pour une surface

Cette modification de la viscosité de la cire en fonction de son mode d'application peut donc expliquer sa différence de pénétration dans les couches de corrosion. Cependant dans le cas de la cire appliquée en 2 passes à froid ces considérations se doivent d'être nuancées. En effet il se peut que l'absence de détection de la cire dans la couche de corrosion soit liée à la limite de détection de la μ Spectroscopie Raman. L'impossibilité de formuler une cire microcristalline dopée au carbone-13 dans le cadre de cette étude ne nous a donc pas permis d'effectuer des analyses NRA par microsonde et donc de confirmer ou d'infirmer l'absence de pénétration de la cire appliquée en deux passes dans la couche de corrosion.

La présence de cire à l'intérieur de la couche de corrosion a également été montrée lors d'une précédente étude au LRMH (stage de Delphine Syvilay). L'imagerie MEB a en effet révélé la présence du réseau de cire en zone interne (Figure 178). Ceci n'a pas été observé dans le cas d'une application en deux passes. Malheureusement, dans cette étude, la détection seule du carbone par EDS ne permet pas de conclure à la pénétration de la cire dans la couche de corrosion (possibilité d'un apport de carbone par la résine d'enrobage) [63].

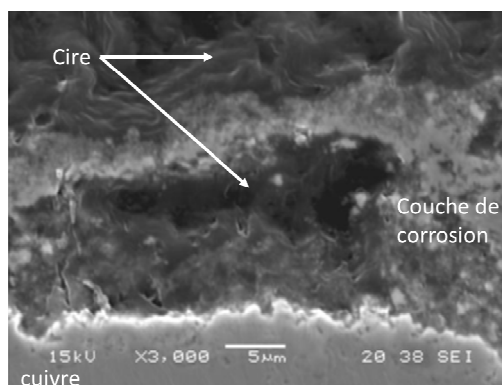


Figure 178 : Micrographie MEB en l'échantillon ciré en une passe en coupe transverse [63]

Au cours de sa thèse Syvilay a par la suite étudié entre autres la pénétration de la cire dans les couches de corrosion de ces mêmes échantillons mais également des échantillons traités avec une autre cire microcristalline (cire Renaissance) [79]. A l'aide d'analyse par Spectroscopie Raman l'auteur a ciblé le massif de pics entre 2847 et 2882 cm^{-1} comme traceur de la cire microcristalline dans les couches de corrosion. Ce massif correspondant aux liaisons C-H se différencie de celui de la résine par sa forme et par l'absence de pic après 3000 cm^{-1} (Figure 179). On remarque également que les pics à 1061 et 1130 cm^{-1} , qui ont été utilisés dans cette étude pour identifier la cire Cosmolloid, sont également présents sur le spectre de la cire Renaissance. Des profils effectués sur les coupes transverses ont révélé la présence de pics vers 2880 cm^{-1} , attribuables aux liaisons C-H, dans toute l'épaisseur des couches de corrosion des échantillons traités à la cire Cosmolloid en une passe à chaud mais également en deux passes à froid. Il semble néanmoins que la cire appliquée en deux passes soit moins présente en zone interne qu'en surface, contrairement à la cire appliquée en une passe, révélant une différence de pénétration en fonction du mode d'application (Figure 180). De plus les pics à 1061 et 1130 cm^{-1} caractéristiques de la cire microcristalline sont essentiellement visibles dans le cas de la cire en une passe. En outre il est souvent difficile de cibler les pics attribués aux liaisons C-H car marqueurs de tout élément de nature organique (traitement de protection organique mais également pollution extérieur). Il serait donc intéressant d'approfondir l'étude sur la pénétration des traitements de protection dans les couches de corrosion et notamment dans le cas de la cire microcristalline. L'analyse d'un plus grand nombre d'échantillons permettrait de vérifier la reproductibilité de ces résultats.

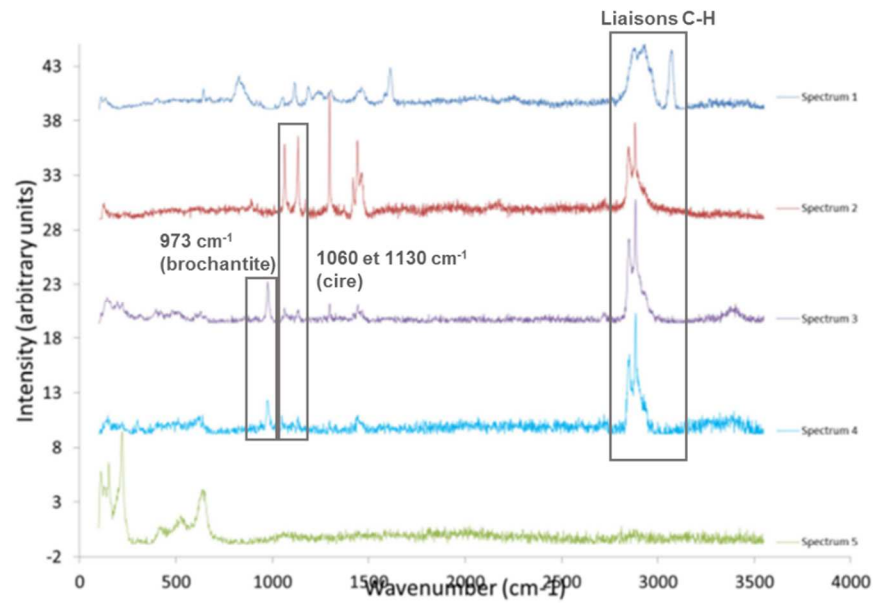


Figure 179 : Spectres Raman des cinq couches du profil sur coupe transverse d'un échantillon ciré en une passe (cire Renaissance) [79]

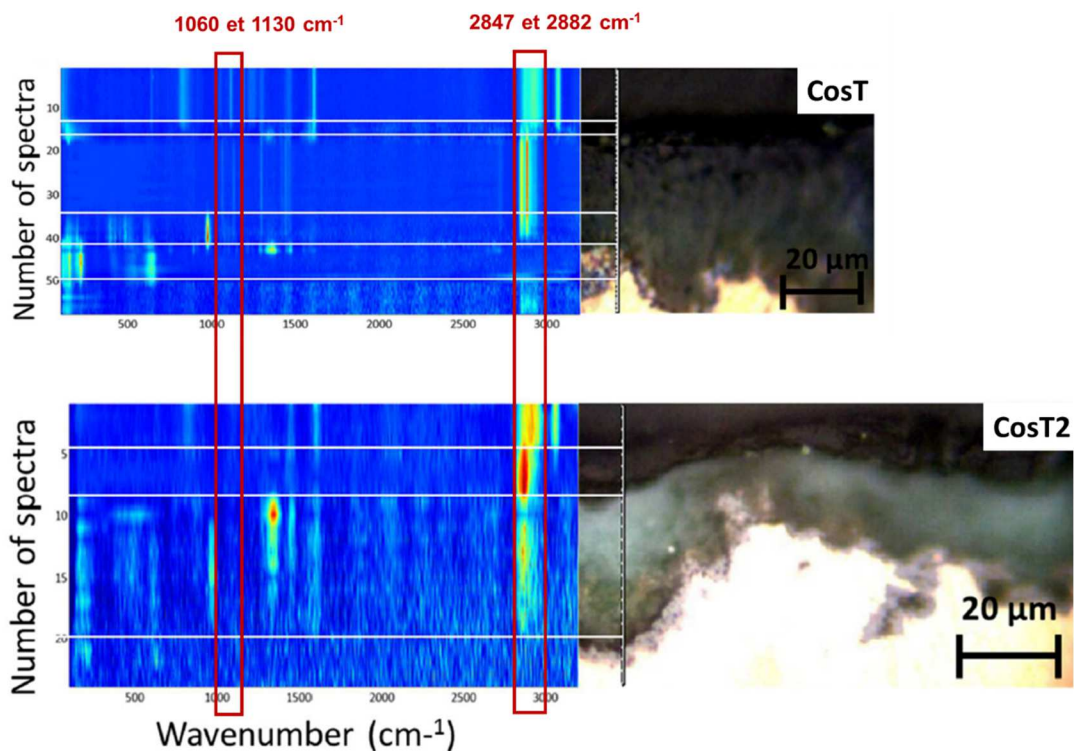


Figure 180 : Représentation en 3D couleur à partir des spectres Raman dans les couches de corrosion des échantillons cirés en une passe et deux passes [79]

Dans le cas du traitement HC₁₀ la μ Spectroscopie Raman associée aux analyses NRA ont révélé la pénétration du traitement de protection dans les couches de corrosion pour tous les échantillons ayant été immergés dans la solution de traitement. En revanche l'application du traitement au pinceau n'entraîne pas de pénétration de celui-ci dans la couche de corrosion. Dans le cas d'un traitement par immersion de l'objet dans la solution d'HC₁₀ le fait que le Cu(C₁₀)₂ ait été détecté à l'intérieur de la couche dès une minute d'immersion suggère que la porosité ouverte de la couche de corrosion se remplis rapidement en raison de la grande quantité de solution disponible. La « stabilisation » de l'enrichissement en ¹³C dans les couches immergées dans H¹³C₁₀, effectués à l'aide des analyses NRA, suggèrent une saturation en traitement de ces couches à partir de 30 minutes d'immersion. En revanche dans le cas de l'HC₁₀ appliqué au pinceau il semble que l'absence d'immersion nuise significativement à la pénétration du traitement. De plus les applications étant espacées par un temps de séchage nous pouvons supposer qu'une partie du traitement a pu s'évaporer avant de pénétrer dans la couche de produits de corrosion.

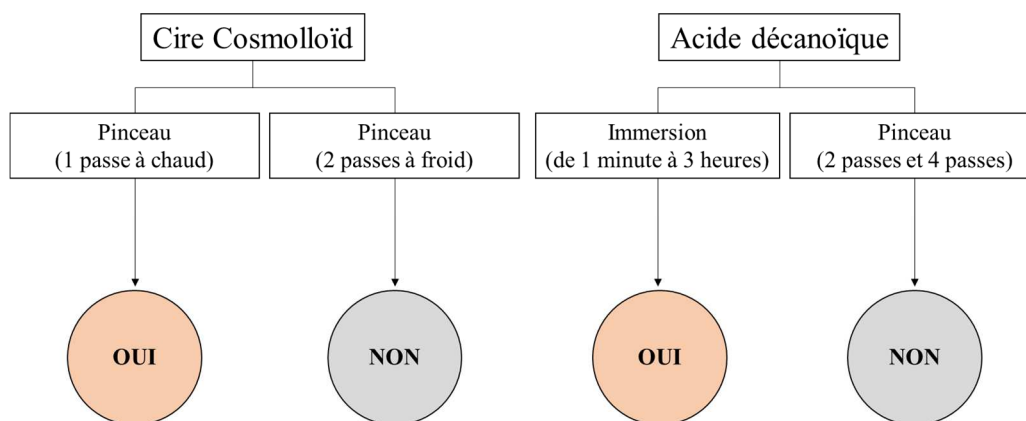


Figure 181 : Schéma récapitulatif de la pénétration ou non des traitements de protection étudiés à l'intérieur de la couche de produits de corrosion

3.2. Spécificité de la couche interne de cuprite

De nombreuses études avancent l'idée d'une propriété protectrice de la couche interne de cuprite [17,18,27]. Cet effet « barrière » de la couche de cuprite a été mis en avant précédemment par la stabilisation de l'épaisseur de la couche de cuprite au cours du temps (cf page 226). La propriété relativement protectrice de la cuprite est directement liée à sa faible porosité limitant la pénétration de l'eau jusqu'à l'interface avec le métal. Dans la présente étude, les observations des couches de corrosion par microscopie optique et par microscopie électronique à balayage ont en effet mis en avant l'absence de porosité à l'échelle microscopique au niveau de la couche de cuprite, par rapport à la

couche externe de brochantite beaucoup plus poreuse (Figure 182). Cependant ces observations ne nous permettent pas d'étudier l'éventuelle porosité nanométrique de la couche de cuprite.

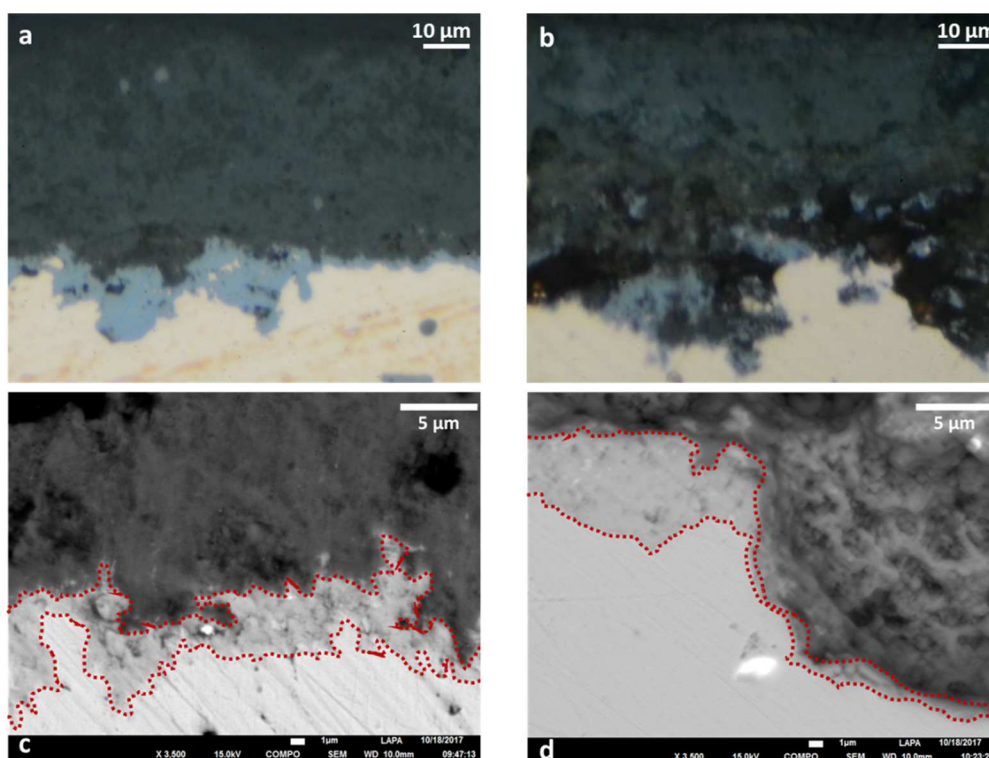
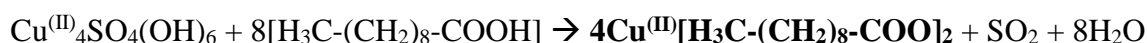


Figure 182 : Micrographies optiques et images en électrons secondaires par microscopie électronique à balayage des échantillons de Metz (a et c) et de Dijon (b et d)

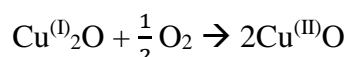
Le fait qu'aucun traitement de protection n'ait été détecté au sein de la cuprite par μ Spectroscopie Raman des échantillons traités, et ce même lorsqu'ils étaient identifiés dans la brochantite, tend également à suggérer la nature peu poreuse de la couche de cuprite. Ainsi, concernant la cire microcristalline nous avons pu voir la présence des pics caractéristiques de la cire Cosmolloïd dans la couche externe de brochantite de l'échantillon traité en une passe mais pas dans la couche de cuprite. Il semble donc que la cire n'ait pas pénétrer dans la couche interne. L'absence de détection par spectroscopie Raman de la cire microcristalline dans la couche de cuprite sur des échantillons similaires a également été observée lors de la thèse de Delphine Syvilay [79].

L'absence du pic Raman caractéristique du $\text{Cu}(\text{C}_{10})_2$ dans les couches de cuprite sur des échantillons où il était visible dans la brochantite est également observée. Cependant l' HC_{10} réagit avec les produits de corrosion pour former le $\text{Cu}(\text{C}_{10})_2$. Il faut donc considérer non pas seulement la pénétration du traitement grâce à la porosité de la couche mais également sa réactivité avec les différentes phases pour interpréter cette observation. La formation du $\text{Cu}(\text{C}_{10})_2$ à partir de la brochantite se fait selon cette réaction :

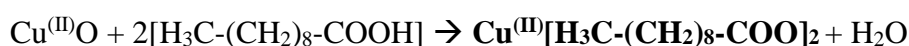


La formation du $\text{Cu}(\text{C}_{10})_2$ à partir de la cuprite doit en revanche se faire en deux étapes :

- 1^{ère} étape : l'oxydation de l'oxyde de cuivre (I) en oxyde de cuivre (II)



- 2^e étape : réaction entre l'oxyde de cuivre (II) et l' HC_{10}



Cette différence de mécanisme tend à démontrer, en l'absence d'un oxydant fort, la plus faible réactivité de la cuprite par rapport à la brochantite, pouvant expliquer l'absence de détection du $\text{Cu}(\text{C}_{10})_2$ dans les couches de cuprite. Or nous avons pu voir lors des tests de réactivité de HC_{10} avec les différentes phases cuivrées que la formation du $\text{Cu}(\text{C}_{10})_2$ lors du mélange de cuprite avec de l' HC_{10} se faisait beaucoup plus lentement que pour la brochantite, confirmant l'hypothèse d'une différence de cinétique entre les deux réactions. Ces observations pourraient expliquer l'absence de $\text{Cu}(\text{C}_{10})_2$ dans les couches de cuprite par une réactivité moindre autant que par l'absence de porosité. La détection par μ Spectroscopie Raman non pas du $\text{Cu}(\text{C}_{10})_2$ mais de l' HC_{10} dans les couches de cuprite, en nous intéressant à la gamme spectrale autour de $2800\text{-}3000\text{ cm}^{-1}$, permettrait d'étudier la pénétration de l' HC_{10} directement liée à la porosité de la couche. Or les analyses μ Raman qui ont été faites sur les couches de cuprite ont montré beaucoup de fluorescence à partir de 2000 cm^{-1} rendant la détection des pics attribués aux liaisons C-H difficile. De plus il a été vu que les pics attribués aux liaisons C-H pouvait provenir de pollutions organiques extérieures rendant l'utilisation de ces pics comme traceurs du traitement plus compliqué.

Les analyses NRA qui ont permis d'évaluer l'enrichissement en ^{13}C et donc la pénétration du traitement $\text{H}^{13}\text{C}_{10}$ dans les couches de corrosion ont quant à elles révélé des concentrations plus importantes dans les zones internes des couches de brochantite pour les échantillons à partir de 5 minutes d'immersion dans la solution de $\text{H}^{13}\text{C}_{10}$. Cependant les trop faibles épaisseurs des couches de

cuprite ne permettent pas d'évaluer précisément les enrichissements en ^{13}C dans ces couches internes et donc de confirmer ou d'infirmer l'absence de pénétration du traitement dans la cuprite.

Bien que toutes ces observations par microscopies et ces résultats d'analyses par μ Spectroscopie Raman semblent confirmer l'idée d'une couche de cuprite non poreuse, il est important de nuancer les explications en raison d'une part de l'échelle microscopique de toutes ces techniques utilisées mais également de leur limite de détection. D'autres analyses à des échelles submicrométriques et dotées de limites de détection plus basses sont à envisager pour confirmer l'absence de porosité dans les couches internes de cuprite.

III. Efficacité des traitements de protection

L'étude sur les traitements de protection discutée précédemment a mis en avant la différence de mode d'action des deux systèmes étudiés : la cire à tendance filmogène et l' HC_{10} qui réagit avec le substrat pour former un nouveau produit. Les expériences de remise en corrosion que nous avons menées vont nous permettre d'évaluer qualitativement l'efficacité et la durabilité de ces deux systèmes.

1. Protection contre la pénétration de l'eau en conditions d'immersion

1.1. Comparaison des deux traitements de protection

Les résultats des calculs d'enrichissements en deutérium dans les couches de brochantite des différents échantillons avec et sans traitement de protection sont regroupés sur la Figure 183. L'évolution des enrichissements en deutérium dans les échantillons non traités semble montrer une tendance linéaire. Cette absence de saturation avec le temps laisse penser que le remplissage du réseau poral des couches de corrosion n'est pas total. La remise en corrosion par immersion d'échantillons non traités sur des durées plus longues permettrait de confirmer ou d'infirmer cette hypothèse.

Les valeurs mesurées sur les échantillons traités, après 1 mois d'immersion dans le D_2O , sont toutes significativement inférieures à celle observées sur l'échantillon sans traitement, mettant en avant leur effet protecteur. De plus tandis que l'enrichissement en deutérium dans l'échantillon sans traitement augmente d'un facteur 2,6 après 4 mois dans le D_2O , les facteurs d'enrichissement de tous les échantillons traités sont significativement moindres (entre 500 et 1300% d'enrichissement par rapport à un enrichissement de 3500% pour l'échantillon non traité).

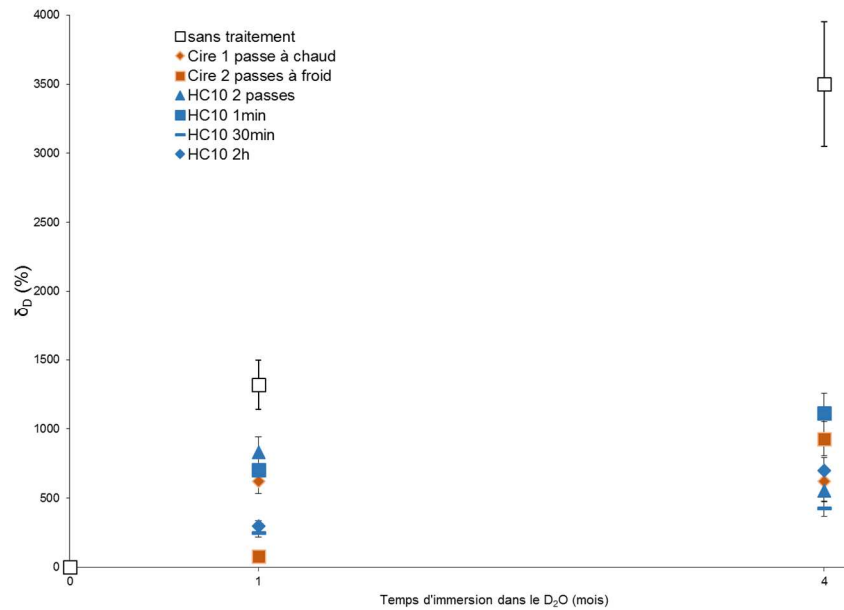


Figure 183 : Enrichissements en deutérium dans les couches de corrosion en fonction du temps d'immersion dans le D₂O

Les mesures d'enrichissements en deutérium dans les couches de corrosion traitées permettent d'exprimer une efficacité des différents traitements de protection face à la pénétration de l'eau à partir de la formule suivante :

$$\text{Efficacité} = 1 - \frac{\delta_{D(\text{traité})}}{\delta_{D(\text{sans traitement})}}$$

avec $\delta_{D(\text{traité})}$ et $\delta_{D(\text{sans traitement})}$ les enrichissements en deutérium dans les couches de corrosion des échantillons traité et non traité

La Figure 184 regroupe les efficacités des différents traitements de protection après une immersion de 1 mois et 4 mois dans le D₂O. Il semble ici encore que cette efficacité ne dépende pas simplement de la nature du traitement de protection mais également de son mode d'application.

En effet, dans le cas du traitement HC₁₀ on observe une efficacité importante et relativement constante dans le temps à partir de 30 minutes d'immersion. En revanche une immersion de 1 minute ou une application au pinceau en 2 passes montrent des comportements moins efficaces ou moins reproductibles. Cette efficacité des traitements carboxylates confirme, pour nos systèmes, celle observée dans de précédents travaux. En effet dans le cadre du projet PROMET une étude a été menée sur l'efficacité du NaC₁₀ face à la corrosion de coupons en fer et en cuivre nus [115]. Les analyses

d'impédances ont révélé une forte diminution de la vitesse de corrosion lorsqu'une solution de NaC_{10} était ajoutée au milieu corrosif. Par ailleurs cette inhibition de la corrosion est attribuée à la formation d'une couche micrométrique de $\text{Cu}(\text{C}_{10})_2$ à la surface du coupon. Il est donc possible de corrélérer ce ralentissement du processus de corrosion à la diminution de la pénétration de l'électrolyte en raison de la formation de cette couche hydrophobe soit directement à la surface du métal ou sur la couche de corrosion déjà existante. Cependant cette étude ne considère que le traitement d'échantillons nus, tandis que ce travail de thèse a révélé la formation, dans certains cas, de $\text{Cu}(\text{C}_{10})_2$ à l'intérieur de la couche de corrosion formé à la surface de l'échantillon (cf page 242).

Concernant la cire Cosmolloïd une application en 2 passes à froid est très efficace après un mois d'immersion dans le D_2O mais ce comportement semble peu reproductible sur la durée. Cette efficacité de la cire microcristalline à court terme en conditions d'immersion a également été observée par Otieno-Alego & al. à l'aide d'analyses électrochimiques [70]. Cette étude a démontré le ralentissement du processus de corrosion d'échantillons en bronze protégés par plusieurs cires microcristallines lié aux propriétés barrières de ce type de traitement de protection. Comme précédemment cette étude ne considère que la protection d'échantillons non corrodés tandis que cette thèse s'intéresse à l'effet de la cire microcristalline sur les couches de corrosion. Ce dernier système correspond d'ailleurs d'avantage aux surfaces traitées par les restaurateurs avec la présence d'une couche de corrosion naturelle ou artificielle.

En résumé, les deux traitements de protection semblent donc montrer des efficacités comparables mais le traitement HC_{10} à partir de 30 minutes d'immersion montre un comportement plus constant dans le temps par rapport à la cire.

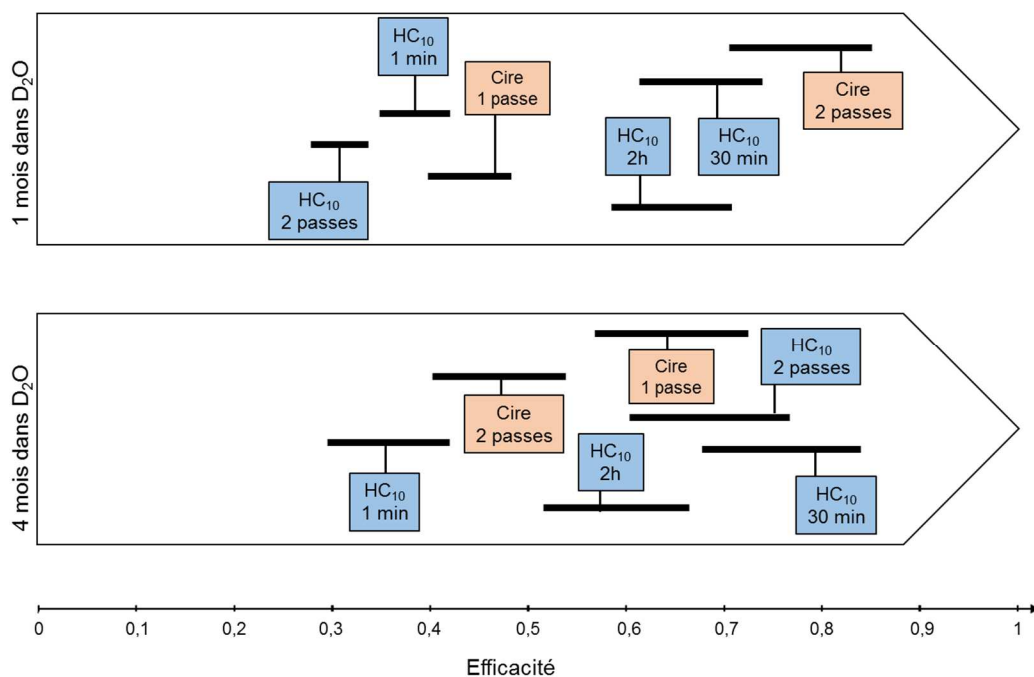


Figure 184 : Echelles d'efficacité des traitements de protection (cire en rose et HC₁₀ en bleu) après 1 mois (a) et 4 mois (b) dans le D₂O (les barres noires correspondent aux incertitudes)

1.2. Impact des facteurs à l'origine de la dégradation des traitements de protection

L'étude de l'efficacité des traitements de protection ayant subi des dégradations relatives à certains facteurs environnementaux est essentielle pour les comparer. Deux de ces facteurs ayant le plus d'effet sur les revêtements organiques sont les UVB et le lessivage par les eaux de pluie [56,57]. Dans le cadre de cette étude la cire Cosmolloïd et l'HC₁₀ appliqués sur les couches de corrosion des échantillons ont été soumis à des doses cumulées simulant 2 ans sous rayonnement UVB et une lixiviation correspondant à un écoulement d'eau liées à des précipitations sur la même durée en région parisienne, d'après les données météo-France. On notera que ces expériences, si elles reproduisent les doses, ont été menées sur des délais significativement plus courts. Ainsi, si les résultats observés donnent une première approximation il conviendra de les confirmer à l'avenir sur des durées plus longues avec la même dose. Les résultats de ces expériences nous donnent essentiellement des informations qualitatives et comparatives sur la tenue des deux types de traitements. La Figure 185 regroupe les valeurs d'enrichissements en deutérium mesurées dans les couches de corrosion avant et après dégradation.

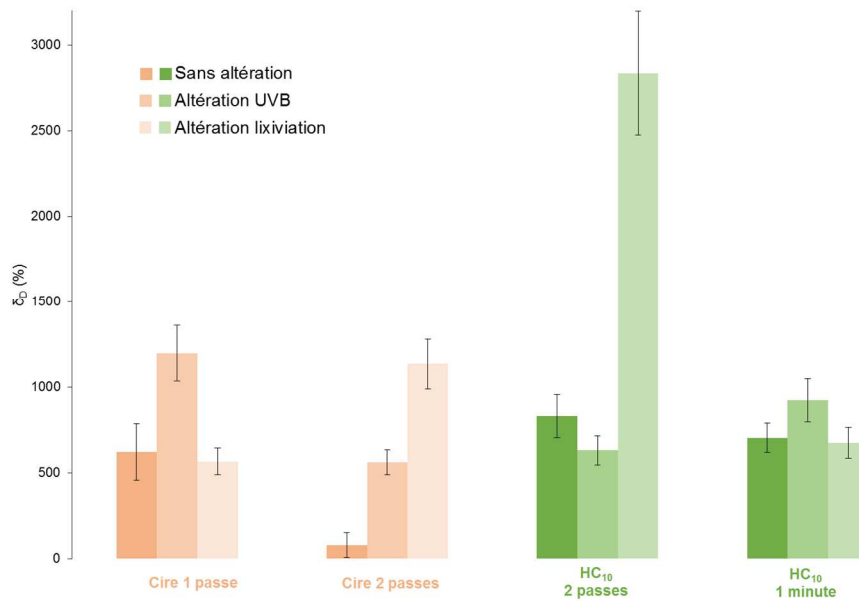


Figure 185 : Enrichissements en deutérium dans les couches de corrosion des échantillons traités sans dégradation, altérés par rayonnement UV et part lixiviation

A partir de ces enrichissements la tenue des différents traitements de protection peut être évaluée d'après la formule suivante :

$$\text{Tenue} = \frac{\text{Efficacité}_{\text{après dégradation}}}{\text{Efficacité}_{\text{avant dégradation}}} = \frac{\left[1 - \frac{\delta_D(\text{traité après dégradation})}{\delta_D(\text{sans traitement})} \right]}{\left[1 - \frac{\delta_D(\text{traité avant dégradation})}{\delta_D(\text{sans traitement})} \right]}$$

avec $\delta_{D(\text{traité})}$ et $\delta_{D(\text{sans traitement})}$ les enrichissements en deutérium dans les couches de corrosion des échantillons traité et non traité, avant et après dégradation (UV ou lixiviation).

La Figure 186 illustre l'échelle de tenue des traitements de protection face à la dégradation par UV. Elle suggère que la cire Cosmolloïd est plus sensible au rayonnement UV que l'HC₁₀.

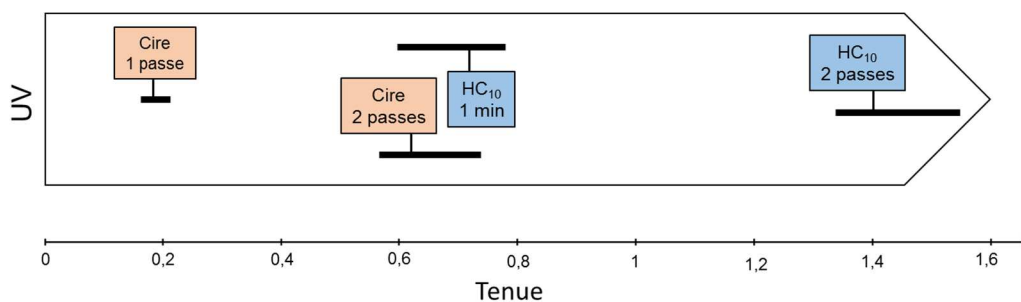


Figure 186 : Echelle de tenue des traitements de protection sous rayonnement UV (les barres noires correspondent aux incertitudes)

La tenue des traitements de protection sous lixiviation, représentée sur la Figure 187, semble en revanche dépendre non pas de la nature du traitement de protection mais de son mode d'application. En effet dans le cas où il a été démontré que le traitement de protection a pénétré de manière importante dans la couche de corrosion (cire en 1 passe à chaud ou HC₁₀ par immersion) celui-ci n'est pas dégradé par la lixiviation. En revanche lorsque le traitement est superficiel (cire en 2 passes à froid ou HC₁₀ au pinceau) il semble plus sensible à la lixiviation puisque son efficacité diminue.

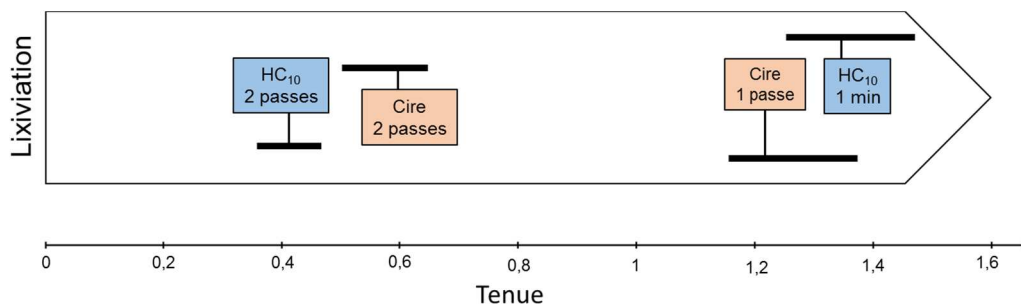


Figure 187 : Echelle de tenue des traitements de protection sous lixiviation (les barres noires correspondent aux incertitudes)

Cette baisse d'efficacité des traitements n'ayant pas pénétré dans la couche de corrosion s'explique par la disparition progressive du traitement en surface lors de la lixiviation. Cette perte de matière, a par ailleurs été observée sur les échantillons cirés vieillis artificiellement en enceinte climatique¹² et en armoire à condensat¹³ dans l'étude faite au LRMH [58,63].

¹² Cycles de 8 heures de -20°C à +60°C et de 0 à 100% d'humidité relative, 3 fois par jour pendant 30 jours, avec simultanément une exposition aux U.V pendant 200 heures.

¹³ Alternances de 16 heures à 35°C et à 100% d'humidité relative, puis 8 heures à 20°C et à 55% d'humidité relative pendant 30 jours.

Dans le cadre du projet POINT des essais d'applications de solutions de NaC₁₀ et de HC₁₀ ont été effectués sur des pièces de musées en acier (chariot) et en laiton (obus d'artillerie). Cette étude a également permis de mettre en avant les différences d'efficacité liées au mode d'application du traitement de protection, puisqu'une application en spray apporte dans les deux cas une protection moindre par rapport à une application au pinceau [89].

2. Protection contre la corrosion en conditions atmosphériques

2.1. *Pénétration de l'eau en conditions atmosphériques*

Le montage de remise en corrosion sous une atmosphère dopée en deutérium et en ¹⁸O sous cyclages d'humidité relative a permis de simuler les conditions réelles d'exposition en extérieur. Les résultats des calculs d'enrichissement en deutérium dans les couches de corrosion des échantillons remis en corrosion dans ce montage durant 6 mois sont reportés sur la Figure 188 et comparés aux enrichissements mesurés après remise en corrosion par immersion.

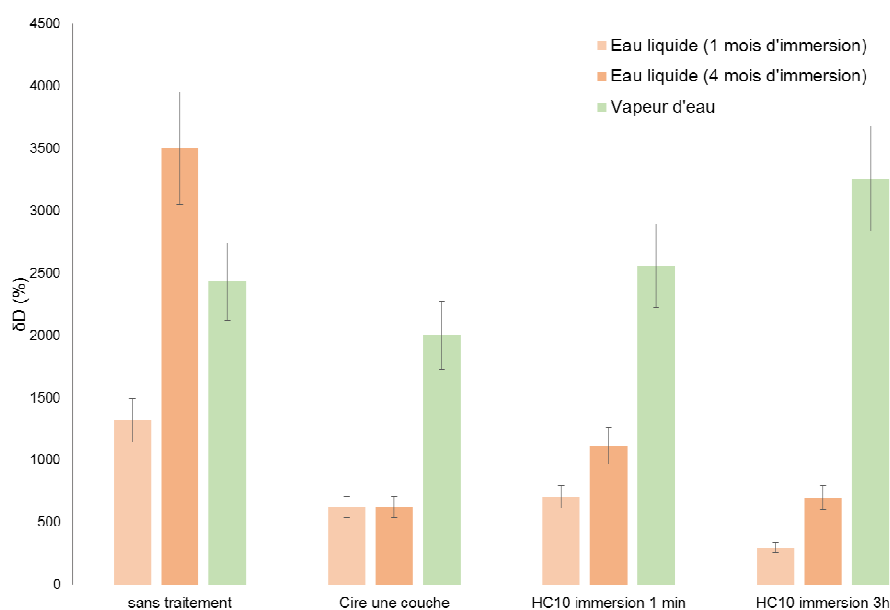


Figure 188 : Enrichissements en deutérium dans les couches de brochantite des échantillons sans traitement de protection, protégé à la cire Cosmolloïd et l'HC₁₀ par immersion 1 minute et 3h, puis remis en corrosion par immersion (saumon) ou en conditions atmosphériques sous cyclage d'humidité relative (vert)

Dans le cas de l'échantillon non traité l'enrichissement en deutérium est supérieur à celui mesuré après une immersion de 1 mois dans le D₂O mais inférieur à celui correspondant à 4 mois d'immersion. On peut attribuer cet enrichissement « plus lent » des couches de corrosion dans le cas d'une remise

en corrosion sous atmosphère au cyclage d'humidité relative entraînant une alternance de phases d'humidification (provoquant la condensation d'eau liquide dans les couches) et des phases de séchages provoquant une évaporation empêchant une saturation des pores de la couche de corrosion aussi rapide que lors de l'immersion¹⁴.

Dans le cas où les couches de corrosion ont été préalablement traitées à la cire Cosmolloïd ou à l'HC₁₀, il est frappant de noter que, quel que soit le traitement, aucune diminution significative de la quantité d'eau détectée dans la couche après cyclage humidité basse/humidité haute n'est observée. Ce comportement est radicalement différent de celui observé en immersion où un effet protecteur des traitements a été clairement mis en évidence. La différence de deux ordres de grandeur de viscosité dynamique de l'eau à l'état liquide et gazeux pourrait permettre d'expliquer cette différence. En effet, nous avons montré que les traitements de protection gênaient de manière significative la pénétration de l'eau à l'état liquide dans la couche. En revanche, la perméabilité de ces traitements, si elle dépend de facteur intrinsèque à leur structure, dépend également de la viscosité du fluide considéré [174] :

$$k \propto \frac{K}{\eta}$$

avec k le coefficient de perméabilité du milieu poreux à un fluide (en $m^3.s.kg^{-1}$), K la perméabilité intrinsèque ou absolue du milieu poreux (en m^2) et η la viscosité dynamique du fluide (en $kg.m^{-1}.s^{-1}$).

L'eau à l'état gazeux de viscosité significativement moindre (Tableau 45) pourrait pénétrer bien plus facilement à travers la couche de cire ou d'HC₁₀, condensant ensuite dans les pores. La présence de la couche de traitement, peu perméable à l'eau liquide pourrait de plus atténuer l'effet de la baisse d'humidité se produisant dans la suite du cycle sur l'évaporation de l'eau porale. En effet, cette dernière étant à l'état liquide dans les pores, ne peut plus traverser la couche de cire ou de HC₁₀ dans l'autre sens, provoquant une augmentation progressive de la quantité d'eau dans la couche¹⁵. La Figure 189 résume ce mécanisme.

¹⁴ Notons que pour notre expérience, le seuil d'humidité basse a été fixé à 50%, or le seuil bas permettant un séchage total doit être autour de 30% [136]. Il est donc possible que la phase de séchage imposée par l'expérience ne permette pas l'évaporation de la totalité de l'eau condensée sur les parois du réseau poral.

¹⁵ Précisons que malgré le fait que les observations ont été faites sur des échantillons pour lesquels il apparaît que les traitements ont pénétré dans les couches de produits de corrosion, tous les pores ne sont certainement pas bouchés par la présence des traitements de protection.

Tableau 45 : Valeurs des viscosités dynamiques η de l'eau sous forme liquide ou gazeuse

Eau	Liquide	Gaz
Viscosités dynamiques η (en $\text{kg}\cdot\text{m}^{-1}\cdot\text{s}^{-1}$ ou Pa.s)	$1\cdot 10^{-3}$	$1,02\cdot 10^{-5}$

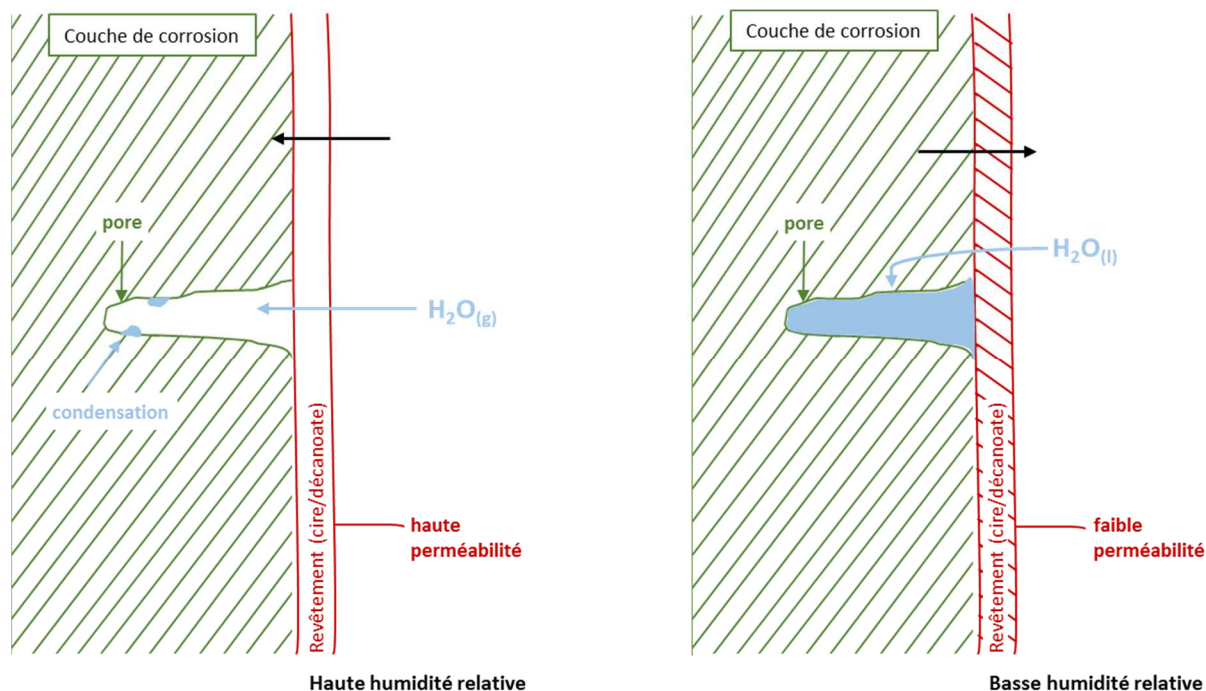


Figure 189 : Schéma de la pénétration et de la condensation de de l'eau à l'état gazeux dans les pores de la couche externe de brochantite

2.2. Détection de phases néoformées dans les couches de corrosion

Nous avons vu précédemment que les traitements de protection avaient peu d'effet sur la pénétration de la vapeur d'eau dans les couches de produits de corrosion, les valeurs d'enrichissement en deutérium ne variant pas entre les différents échantillons. Les valeurs d'enrichissement en oxygène-18 mesurées par analyses NRA à l'aide de la microsonde nucléaire (cf page 219) sont en revanche très différentes (Figure 190) puisque pour tous les échantillons protégés et analysés dans le cadre de cette étude elles diminuent significativement en présence de traitement de protection. Rappelons que la présence d'oxygène-18 est liée à la précipitation de phases issues de la réaction de corrosion avec l'oxygène dopé de l'atmosphère. Ainsi la baisse de cette teneur dans la couche de produits de corrosion

des échantillons protégés suggère un ralentissement de la corrosion malgré une présence toujours significative d'eau attestée par la mesure du deutérium dans la couche. Cet effet est observé aussi bien pour la solution d'HC₁₀¹⁶ que pour la cire Cosmolloïd. Cependant il semble que cet effet soit légèrement moins important pour la cire.

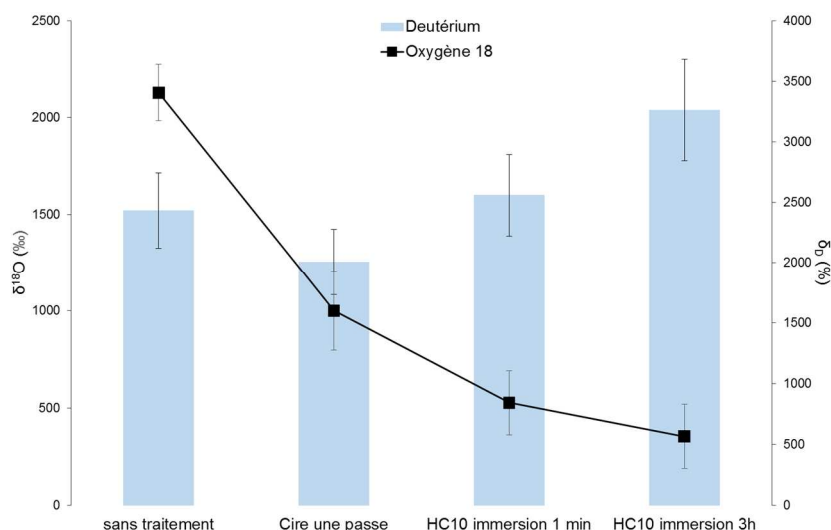


Figure 190 : Valeurs d'enrichissement en deutérium et en oxygène-18 dans les couches de brochantite des échantillons après 6 mois dans le montage de remise en corrosion sous atmosphère dopé en oxygène-18 et en deutérium

Ainsi, au vu des quantités de deutérium évaluées précédemment dans ces échantillons, il semble que cette diminution de la reprise de corrosion dans le cas des échantillons traités ne soit pas due à une baisse de la pénétration de l'eau dans les couches de produits de corrosion. Une autre hypothèse doit donc être avancée pour expliquer ce phénomène.

Les échantillons remis en corrosion dans le montage ont été soumis à des cycles d'humidité haute/humidité basse et donc à des phases d'humidification et des phases de séchage. Comme expliqué dans le chapitre bibliographie la vitesse de corrosion du métal en conditions atmosphériques est influencée par ces cyclages humidification/séchage car liée à l'épaisseur de l'électrolyte [50].

Dans le cas de l'échantillon en cuivre sans traitement de protection la reprise de corrosion est facilitée par le cyclage humidification/séchage. Comme nous l'avons expliqué précédemment, la présence du film protecteur en surface des échantillons, s'il ne gêne pas la pénétration de l'eau sous forme gazeuse et sa condensation dans les pores, pourrait empêcher l'évaporation de cette eau et ainsi, atténuer considérablement l'effet du cycle humidification/séchage. On pourrait ainsi considérer que

¹⁶ Le temps d'immersion des échantillons dans la solution d'HC₁₀ semble en revanche avoir peu d'influence sur la quantité d'oxygène-18 détecté dans l'échantillon.

les pores restent saturés en eau liquide tout au long du cycle. Cette absence de cycle a pour conséquence que l'oxygène de l'atmosphère, afin d'atteindre les zones anodiques pour se réduire, doit d'abord traverser par diffusion l'eau saturant les pores. Ce processus est significativement plus long que celui lié à un cycle humidification/séchage, vidant au moins en partie les pores par évaporation. Dans ce type de cycle, lors de la phase de mouillage la vapeur d'eau pénètre jusqu'à saturation dans les porosités de la couche de produits de corrosion et se condense à la surface de l'adsorbant solide. La diffusion des espèces oxydantes présentes dans ce film aqueux va entraîner une reprise de corrosion de l'échantillon. En phase de séchage l'eau condensée sur les parois des porosités de la couche de produits de corrosion s'évapore progressivement diminuant ainsi l'épaisseur de la couche de l'électrolyte et donc la vitesse de corrosion. Le phénomène de corrosion est donc dans ce cas directement lié à la quantité d'eau qui pénètre dans la couche de produits de corrosion. Si cette hypothèse est vérifiée, il apparaît que le facteur lié à la pénétration du traitement dans les pores, et donc à l'obturation de celle-ci, devient prépondérant.

IV. Application à la restauration d'objets en cuivre et alliage cuivreux

1. Aspect de surface des traitements appliqués

L'un des premiers critères pour le choix d'un traitement de protection est sa couleur et son aspect. Pour pouvoir être utilisé sur des objets d'intérêt patrimonial un traitement doit en effet respecter l'esthétisme de l'objet. L'observation à l'œil nu des surfaces traitées a permis de distinguer des différences en fonction des traitements utilisés et de leur mode d'application (cf page 178).

L'échantillon traité à la cire Cosmolloïd appliquée en une passe à chaud présente une surface vert foncé homogène avec un aspect brillant tandis qu'une application en deux passes à froid entraîne une coloration vert clair de la couche, très proche de la couleur d'origine. Nos résultats confirment donc que l'application de la cire Cosmolloïd ne modifie pas ou très peu l'aspect et la couleur de la couche de corrosion, rendant son utilisation adaptée à la protection d'objets patrimoniaux. Les cires microcristallines sont en effet très largement utilisées en France notamment pour la protection de statues en bronze.

En revanche, dans le cas de l'utilisation de solutions de décanoate nous avons pu noter des différences en fonction de la nature de la solution. L'immersion pendant 1 semaine d'un échantillon corrodé dans la solution de NaC_{10} n'a provoqué qu'un léger blanchiment de la surface de la couche de corrosion. Milbled, en 2010, avait également noté le blanchiment des couches de corrosion d'objets archéologiques en bronze lors de l'application de NaC_{10} [82]. Cette absence de coloration bleue est

vraisemblablement due au fait que la solution réagit très peu avec les phases constituant la couche de brochantite (voir plus haut).

L'immersion ou l'application au pinceau de la solution d' HC_{10} , en revanche, a entraîné une coloration bleue plus ou moins visible de la couche de corrosion en fonction de la durée du traitement. Lorsque l' HC_{10} a été appliqué au pinceau cette coloration, bien que visible dès 2 passes, apparaît néanmoins beaucoup plus prononcée après 4 passes. Dans le cas d'une application par immersion la coloration n'est réellement observable qu'après 30 minutes à 1 heure d'immersion dans la solution. Cette coloration en présence d' HC_{10} est due à la formation de $\text{Cu}(\text{C}_{10})_2$ qui a la propriété d'être bleu-turquoise comme décrit dans le chapitre 2 (cf page 93) et dans la littérature [126,129,131]. L'apparition progressive de la coloration de la couche de corrosion traduit donc un recouvrement progressif de la surface par le $\text{Cu}(\text{C}_{10})_2$. A partir de 2 heures d'immersion dans l' HC_{10} la couche de corrosion est en effet totalement bleue avec un aspect très pulvérulent.

2. Modification chromatique et efficacité du traitement HC_{10}

Comme nous venons de le voir l'application du traitement l' HC_{10} sur les échantillons entraîne une coloration turquoise de la couche de produits de corrosion qui est d'autant plus visible que le temps d'immersion dans la solution de traitement était important (Figure 191). Une coloration trop visible de la couche de produits de corrosion rendrait l'utilisation de l' HC_{10} potentiellement inadaptée pour la protection d'objet en cuivre d'intérêt patrimonial.

Cependant, comme il a été vu précédemment, les valeurs d'enrichissement en ^{13}C dans les couches de corrosion semblent montrer une saturation en traitement à partir de 30 minutes d'immersion (cf page 242). Cette saturation s'accompagne d'une stabilisation de l'efficacité du traitement également à partir d'une immersion de 30 minutes (Figure 192). Un effet protecteur suffisant peut donc être atteint bien avant la forte coloration bleue.

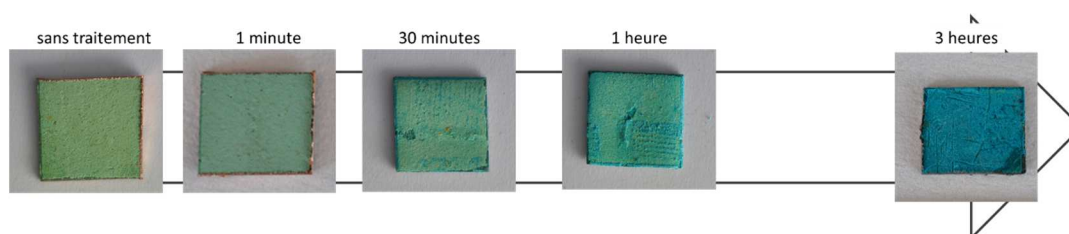


Figure 191 : Evolution de la coloration de la couche de produits de corrosion en fonction du temps d'immersion dans la solution d' HC_{10}

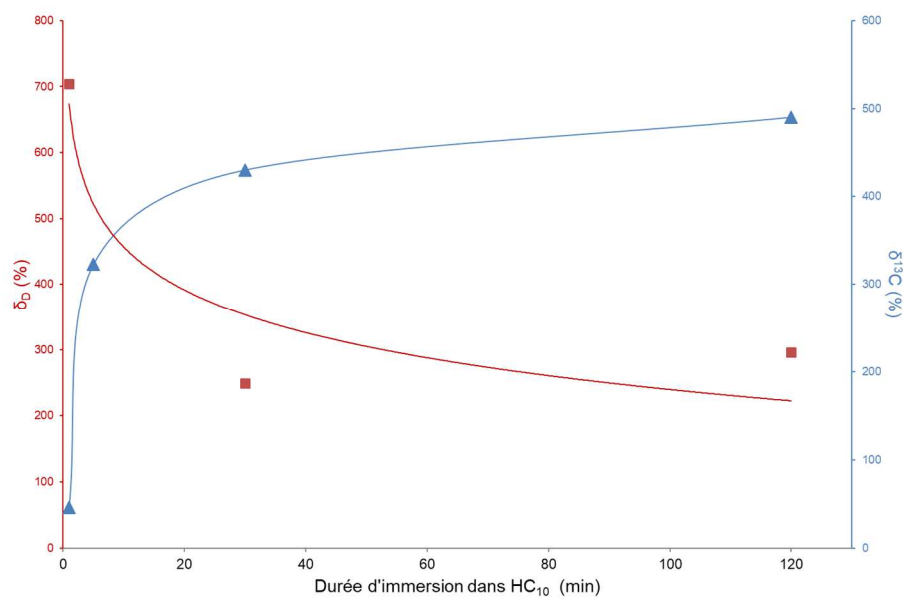


Figure 192 : Enrichissements en carbone 13 (bleu) et en deutérium (rouge) dans les couches traitées à l'HC₁₀

Comme le montrent les travaux actuels d'Erika Ferrari, en cours dans le cadre du projet ANR LETRIP, un point important à noter est que la coloration de la couche de corrosion peut également être atténuée par une élimination de la couche bleue pulvérulente de Cu(C₁₀)₂ en surface (Figure 193a et Figure 193b). Un test de mouillabilité a ensuite été effectué et les mêmes ordres de grandeur de $\cos\theta$ ont été mesurés avant et après élimination de la couche bleue (Figure 193c). Il semble donc que le retrait en surface du Cu(C₁₀)₂ et donc de l'atténuation de la coloration bleue de la couche n'ait pas d'incidence sur l'hydrophobicité de la surface. Une expérience de remise en corrosion par immersion dans le D₂O permettrait de confirmer l'efficacité du traitement même après élimination de la couche bleue de Cu(C₁₀)₂.

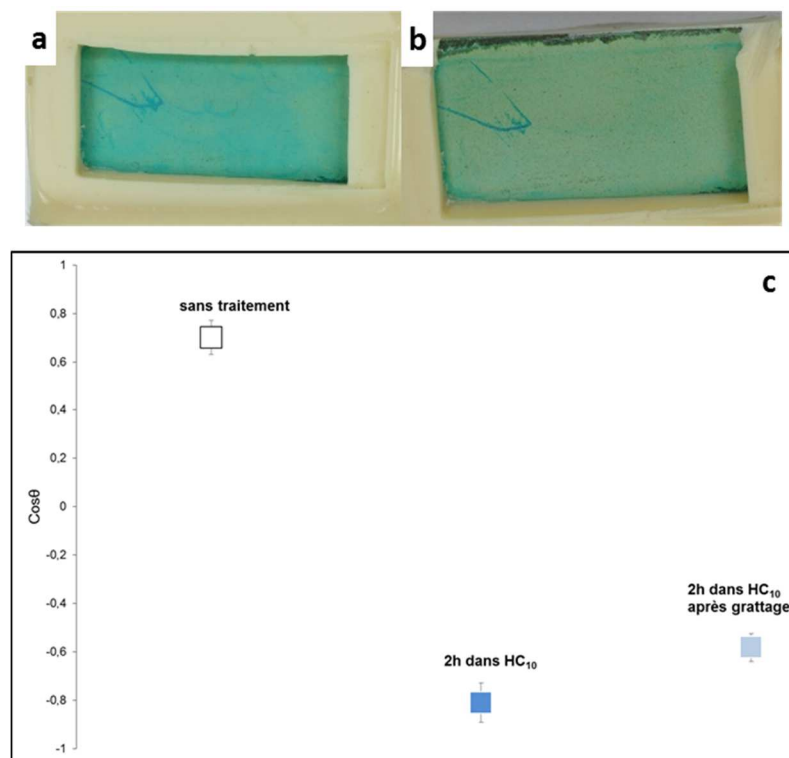


Figure 193 : Echantillon immergé pendant 2 heures dans HC₁₀ avant (a) et après (b) élimination de la couche bleue superficielle ; Angles de contact entre la goutte et la surface des échantillons sans traitement, immergé 2 heures dans HC₁₀ avant et après élimination de la couche bleue superficielle (Résultats E. Ferrari)

Pour permettre l'utilisation de traitements de protection dans le cadre de la restauration d'objets d'intérêt patrimonial un des paramètres à considérer est le mode d'application du traitement. Celui-ci doit en effet être adapté à la taille et à la forme de l'objet à traiter. Une application par immersion semble relativement adaptée pour les petits objets tandis que l'application au pinceau sera plus adaptée pour le traitement des statues. Cependant les résultats de cette étude ont montré une efficacité et une tenue du traitement HC₁₀ appliqué au pinceau moindre par rapport au traitement par immersion. Il a été vu que cette moins bonne tenue était probablement liée à l'absence de pénétration du traitement dans les couches de corrosion. Il serait donc nécessaire pour l'application du traitement décanoate sur des statues en cuivre et en alliages cuivreux de développer un autre mode d'application ne nécessitant pas d'immersion et permettant une bonne pénétration du traitement. On pourrait également considérer dans le futur, l'usage de chaînes plus courtes et donc d'avantages susceptibles de pénétrer dans les pores des produits de corrosion. Or il est possible que cette meilleure pénétration des chaînes plus courtes se fasse au détriment de l'efficacité du traitement. Des études ont cependant montré que cela n'était pas toujours observé. En effet Rocca et Mirambet ont observé, à l'aide d'analyses électrochimiques, des efficacités similaires lors de la protection d'objets en bronze immergés dans des

solutions de NaC₇ et NaC₁₀ [175]. Rapin & al. ont également étudié l'influence des longueurs de chaînes carbonées sur la diminution de la vitesse de corrosion du cuivre nu. Bien que l'efficacité du traitement NaC_n soit en partie liée au nombre de carbones, il semble que la diminution de la corrosion soit significative quelle que soit la longueur des chaînes carbonées [108]. L'étude approfondie des efficacités des traitements à différentes longueurs de chaînes représente donc un axe de recherche important.

Conclusion

Conclusion et Perspectives

La première étape de ce travail de thèse a été d'étudier la corrosion atmosphérique du cuivre à travers la caractérisation d'échantillons provenant de toitures naturellement corrodées. Leur étude a permis de mettre en avant un faciès commun, semblable à ce que l'on retrouve dans la littérature, avec une fine couche interne de cuprite (inférieure à 10 μm d'épaisseur) et une couche externe plus épaisse de brochantite (de 30 à 50 μm d'épaisseur).

La présence d'inclusions, à l'origine dans le métal, dans les couches de brochantite confirme la croissance vers le métal des couches de corrosion, avec la formation de la cuprite par oxydation du métal et formation de la brochantite par dissolution de cette cuprite.

L'évolution des épaisseurs des différentes couches de corrosion semble montrer un comportement logarithmique de la croissance de la cuprite avec une stabilisation de son épaisseur au cours du temps. Au sein d'un même échantillon des hétérogénéités d'épaisseur de la couche de cuprite ont été observées et pourraient être attribuées à la microstructure du substrat métallique (corrosion préférentielle aux joints de grain, effet microgalvanique induit par les inclusions).

L'évolution des épaisseurs de couches de brochantite paraît en revanche plus aléatoire car dépendante des conditions d'expositions. Les phénomènes de lixiviation par les eaux de pluie et d'érosion par les vents entraînent en effet une élimination plus ou moins importante de la brochantite en surface en fonction notamment de l'exposition, de la géométrie et de l'orientation de l'objet.

Dans un second temps l'effet des deux traitements a été étudié. La comparaison des résultats obtenus sur les échantillons traités à la cire Cosmolloid et les solutions de décanoate (NaC_{10} et HC_{10}) a révélé des modes d'action différents en fonction de la nature du traitement. La cire microcristalline a une tendance filmogène, comme le montrent les observations faites au microscope électronique à

balayage. En revanche, les solutions de décanoate vont réagir avec les phases de Cu(II) de la couche de corrosion pour former une nouvelle espèce hydrophobe, le $\text{Cu}(\text{C}_{10})_2$. Il est cependant apparu que la formation du $\text{Cu}(\text{C}_{10})_2$ avait été significativement plus rapide avec une solution de HC_{10} qu'avec une solution de NaC_{10} . Cette constatation nous a amené à poursuivre l'étude en concentrant les observations sur la solution de HC_{10} .

Il a été vu que quelle que soit la nature et donc le mode d'action du traitement de protection l'hydrophobicité de la surface des échantillons étaient largement augmentée par rapport à un échantillon sans traitement. En revanche la cire appliquée en une passe semble apporter une hydrophobicité moindre par rapport aux autres traitements et modes d'application.

Outre l'action en surface des traitements de protection leur pénétration dans les couches de corrosion a pu être étudiée grâce à la μ Spectroscopie Raman et aux analyses NRA. En outre il est ressorti que cette pénétration ne dépendait pas de la nature du traitement de protection mais de la façon dont il était appliqué :

- Une application de la cire au pinceau en une passe à chaud jusqu'à saturation de la couche ou une application de l' HC_{10} par immersion facilite la pénétration du traitement
- Une application de la cire au pinceau en deux passes à froid ou de l' HC_{10} au pinceau semble limiter la pénétration du traitement

Par ailleurs l'absence de détection de traitement de protection dans les couches internes de cuprite tends à valider l'idée d'une couche interne peu poreuse et donc relativement protectrice à l'échelle micrométrique.

Le troisième axe de ce travail a été l'étude de l'efficacité et de la tenue des traitements de protection. Des expériences de remise en corrosion des échantillons ont été développées en conditions d'immersion ou de corrosion atmosphérique sous cyclage d'humidité relative. La détection des marqueurs isotopiques (D par ToF-SIMS et ^{18}O par analyses NRA) a permis de comparer la pénétration de l'eau dans les deux conditions de remise en corrosion ainsi que la présence de phases néoformées, issues des processus de corrosion, en conditions atmosphériques.

Dans le cas d'une remise en corrosion par immersion (Figure 194) l'augmentation de la protection est avérée pour tous les traitements de protection, à court (1 mois) comme à plus long terme (4 mois).

- ➔ L' HC_{10} montre en outre une meilleure efficacité et une meilleure tenue dans le temps à partir de 30 minutes d'immersion, tandis qu'une immersion de 1 minute ou une application au pinceau semble moins efficace et montre des comportements peu reproductibles. Par ailleurs il semble que l'efficacité de l' HC_{10} appliqué par immersion n'augmente plus à partir

de 30 minutes de traitement et que ce comportement corresponde à une relative saturation en $\text{Cu}(\text{C}_{10})_2$ dans les couches de corrosion.

- ➔ La cire Cosmolloïd montre une bonne efficacité à court terme lorsqu'elle est appliquée en deux passes à froid mais cette efficacité paraît largement diminuée à plus long terme. A l'inverse la cire appliquée en une passe à chaud montre une efficacité moindre mais d'une meilleure tenue dans le temps.
- ➔ L'HC₁₀ montre une meilleure tenue sous rayonnement UV que la cire Cosmolloïd.
- ➔ La tenue sous lixiviation semble être en revanche liée au mode d'application du traitement de protection. Un traitement de protection dont le mode d'application permet une bonne pénétration dans la couche de corrosion va montrer une meilleure tenue sous lixiviation

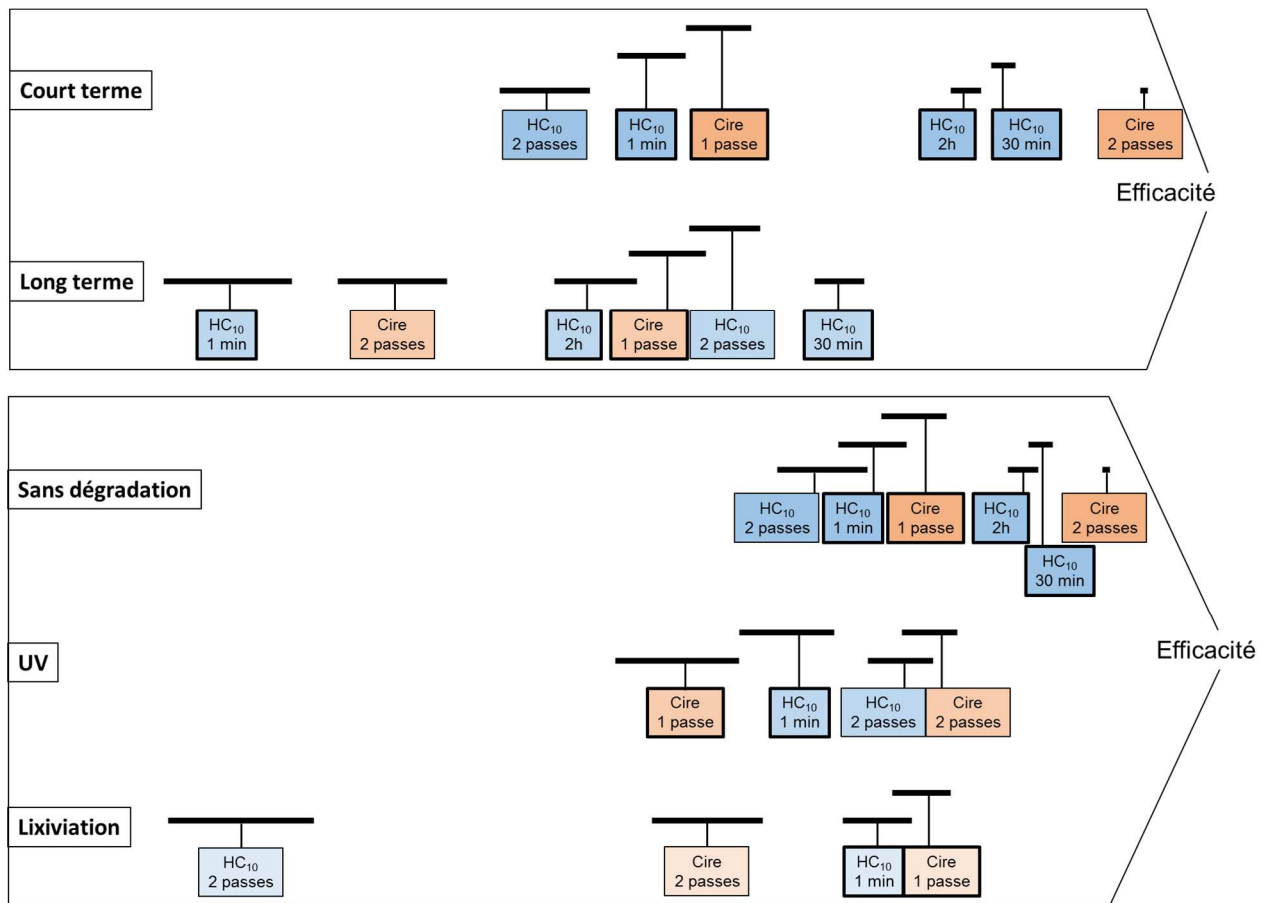


Figure 194 : Efficacités des traitements de protection à court terme (1 mois) et plus long terme (4 mois) en conditions d'immersion (en haut) et après altération sous UV et lixiviation (en bas). Les échantillons encadrés en gras correspondent aux traitements ayant pénétré dans la couche de corrosion. Les barres noires correspondent aux incertitudes

Le comportement des échantillons traités remis en corrosion sous atmosphère dopée (D et ¹⁸O) est en revanche différent de la remise en corrosion par immersion. Aucune diminution de la pénétration

de l'eau dans les couches de corrosion traitées n'a en effet été notée. Ce comportement peut s'expliquer par les différences de perméabilité du revêtement organique en fonction des états physiques de l'eau (gazeux ou liquide). La pénétration de l'eau sous forme gazeuse est donc facilitée par rapport à l'eau liquide tandis qu'une fois l'eau condensée dans les pores, son évaporation est plus difficile. Cette difficulté à sécher les pores lorsqu'ils sont relativement saturés en eau peut par ailleurs expliquer le ralentissement de la formation de nouvelles phases de corrosion qui a été observé, le processus de corrosion étant accéléré par les cycles humidification/séchage à l'intérieur des pores, qui intervient en l'absence de traitement.

L'aspect des traitements de protection a également été considéré dans cette étude puisque l'application de revêtement à la surface d'objets d'intérêt patrimonial se doit de respecter l'intégrité esthétique de l'œuvre. Les cires microcristallines sont déjà très largement utilisées par les restaurateurs en raison de leur aspect relativement transparent. Il a été vu dans cette étude que le traitement HC₁₀ entraînait, au-delà de 30 minutes d'immersion, une coloration turquoise de la couche de corrosion. Nous avons cependant montré que l'efficacité nominale du traitement était atteinte avant cette durée d'immersion. De plus de récentes observations ont permis de montrer que, lorsque le produit a pénétré suffisamment dans les pores (ce qui est le cas pour les traitements après immersion) il était possible de retirer les fortes épaisseurs de carboxylates de cuivre précipitées en surface, qui donnent la couleur bleu turquoise caractéristique, sans que les propriétés hydrophobiques ne soient significativement altérées. Ces observations se devront d'être confirmées dans l'avenir par des tests systématiques.

Les différentes observations faites aux cours de ce travail sont regroupées dans le Tableau 46 présentant les points positifs et négatifs pour chaque traitement de protection et les différents modes d'application, aussi bien en termes d'aspect des couches de produits de corrosion que de facilité de mise en œuvre et d'efficacité et de tenue.

Le travail de thèse qui a été mené a permis d'approfondir des connaissances sur le processus de corrosion atmosphérique mais également de développer un protocole analytique visant à étudier la pénétration des traitements organiques dans les couches de corrosion ainsi qu'à appréhender leur efficacité et leur tenue relative. De multiples perspectives s'ouvrent donc à la suite de cette étude. Du point de vue de la compréhension des mécanismes de transport dans les couches de corrosion, des analyses à l'échelle submicrométrique de la couche de cuprite apporteront des informations supplémentaires quant à ces propriétés protectrices liées à sa faible porosité. De manière générale, une investigation plus approfondie et à valeur statistique de la porosité et des fissurations des couches de

corrosion associée à l'étude de l'évolution des viscosités des traitements organiques, en particulier en fonction de la longueur de chaîne apporterait également un complément d'information utile.

Nous avons vu que les traitements utilisant l'HC₁₀ par immersion étaient globalement plus efficaces et plus résistants que les applications au pinceau, notamment face à la lixiviation. Il peut donc être envisagé de protéger de petits objets par ce mode d'application. Cependant la mise en œuvre d'un tel mode d'application n'est pas envisageable pour les pièces de taille importante comme la statuaire. Pour ce type d'objet seule une application au pinceau ou au spray est envisageable, limitant grandement la pénétration du produit. Une solution pourrait être d'utiliser des longueurs de chaînes plus courtes qui permettraient une meilleure pénétration dans la couche. Il conviendra cependant de contrôler la baisse d'efficacité de la protection qui pourrait être liée à ce changement de longueur de chaîne. Des études menées notamment sur les ferreux permettent cependant d'avoir une idée de l'évolution de l'efficacité des traitements carboxylates en fonction de la longueur des chaînes carbonées : bien que l'efficacité semble augmenter avec la longueur des chaînes l'effet protecteur du traitement est tout de même avéré avec des chaînes plus courtes.

Au cours de cette étude nous avons envisagé essentiellement les altérations dues au rayonnement UV et au lessivage par les eaux de pluie. Cependant d'autres facteurs environnementaux et climatiques peuvent être à l'origine de la dégradation des traitements de protection, comme le givre, les montées en températures liées aux grosses chaleurs ou encore l'impact des particules polluantes. Il semble donc intéressant d'étudier l'impact de ces facteurs sur la cire Cosmolloïd et les solutions de décanoate. De même l'application d'autres cires microcristallines et d'autres solutions de carboxylates (en faisant varier les longueurs de chaînes et les concentrations) permettrait d'enrichir cette étude.

L'utilisation d'échantillons modèles en grand nombre permettrait de multiplier les expériences de remises en corrosion en faisant varier les différents paramètres cités ci-dessus et donc d'enrichir nos connaissances sur l'efficacité des traitements à la cire microcristalline et aux solutions à base de carboxylate.

Enfin l'ensemble de cette étude a été faite sur un seul et même type d'échantillon en cuivre naturellement corrodé. L'application de la méthodologie de remise en corrosion développée dans cette thèse à d'autres type d'échantillons (bronze ou laiton, couches de corrosion artificielles) permettrait d'étendre les connaissances sur l'efficacité des traitements de protection en fonction des substrats.

De manière plus générale il serait intéressant d'envisager l'étude d'autres modes de traitements de protection agissant par réaction avec la couche de corrosion et dont les propriétés physico-chimiques (viscosité, réactivité) permettraient une bonne pénétration en profondeur et donc une meilleure tenue dans le temps.

Tableau 46 : Bilan des observations (points positifs et négatifs) faites pour les deux traitements de protection étudiés et les différents modes d'application

Traitements de protection		Points positifs	Points négatifs
Cire microcristalline	A chaud (1 passe)	<ul style="list-style-type: none"> ○ Pénétration dans la couche de produits de corrosion ○ Mode d'application adapté à la statuaire monumentale ○ Augmentation de l'hydrophobicité en surface ○ Bonne tenue sous lixiviation 	<ul style="list-style-type: none"> ▪ Mauvaise efficacité à long terme ▪ Tenue moyenne sous UV
	A froid (2 passes)	<ul style="list-style-type: none"> ○ Mode d'application adapté à la statuaire monumentale ○ Augmentation de l'hydrophobicité en surface 	<ul style="list-style-type: none"> ▪ Pas de pénétration dans la couche de produits de corrosion ▪ Tenue moyenne sous UV ▪ Mauvaise tenue sous lixiviation
NaC ₁₀	Immersion	<ul style="list-style-type: none"> ○ Augmentation de l'hydrophobicité en surface ○ Pas de coloration de la couche de produits de corrosion 	<ul style="list-style-type: none"> ▪ Mode d'application peu adapté à la statuaire monumentale ▪ Pas de formation de Cu(C₁₀)₂ (NaC₁₀ plus soluble dans l'eau donc plus rapidement éliminée)
HC ₁₀	Pinceau	<ul style="list-style-type: none"> ○ Mode d'application adapté à la statuaire monumentale ○ Augmentation de l'hydrophobicité en surface 	<ul style="list-style-type: none"> ▪ Pas de pénétration dans la couche de produits de corrosion ▪ Mauvaise tenue sous lixiviation
	Immersion	<ul style="list-style-type: none"> ○ Pénétration dans la couche de produits de corrosion ○ Augmentation de l'hydrophobicité en surface ○ Bonne efficacité à court et à long terme ○ Bonne tenue sous UV ○ Bonne tenue sous lixiviation ○ Efficacité dès quelques minutes d'immersion ○ Efficacité optimale obtenue avant la coloration bleue 	<ul style="list-style-type: none"> ▪ Mode d'application peu adapté à la statuaire monumentale ▪ Coloration bleue après une immersion trop longue

Bibliographie

- [1] D.A. Scott, Copper and bronze in art: corrosion, colorants, conservation, Getty publications, 2002.
- [2] D. Bourgarit, N. Thomas, Late medieval copper alloying practices: a view from a Parisian workshop of the 14th century AD, *J. Archaeol. Sci.* 39 (2012) 3052–3070.
- [3] N. Thomas, I. Leroy, J. Plumier, L’or des dinandiers : fondeurs et batteurs mosans au Moyen Âge, Catalogue de l’exposition présentée à la Maison du patrimoine médiéval mosan, mars-novembre 2014, Bouvignes, MPMM, 2014, 136 p. (Cahiers de la MPMM ; 7)., 2014.
- [4] S. Audisio, G. Béranger, Anticorrosion et durabilité dans le bâtiment, le génie civil et les ouvrages industriels, PPUR Presses polytechniques, 2010.
- [5] J.M. Welter, La couverture en cuivre en France: Une promenade à travers les siècles, *Le Métal Dans L’architecture, Monum.* (2007) 104–112.
- [6] A. Bulteau, Description de la cathédrale de Chartres , suivie d’une courte notice sur les églises, (1851).
- [7] A. Prost, La cathédrale de Metz: étude sur ses édifices actuels et sur ceux qui les ont précédés ou accompagnés depuis le Ve siècle, Even frères & Compagnie, 1885.
- [8] A. Texier, La sculpture monumentale en cuivre et alliages cuivreux, (2010).
- [9] J.M. Hau, Metallurgie du zinc, (2010).
- [10] M. Castelle, Les techniques de fabrication de la grande statuaire en bronze 1540-1660 en France, (2016).
- [11] L. Robbiola, L.-P. Hurtel, Nouvelle contribution à l’étude des mécanismes de corrosion des

bronzes de plein air: caractérisation de l'altération de bronzes de Rodin, *Mém. Et. Scien. Rev. Mét.* 12 (1991) 809–823.

- [12] S. Celle, C. Usai, *Restauration de la statue de Henri IV*, 14 (2010).
- [13] W. Mohammed, M. Rifai, N.A. Ghany, M. Elmetwaly, Conservation of an outdoor historical bronze, in: *Métal À Ciel Ouvert - 15es Journées D'étude La SFIIC - ICOMOS Fr.*, Paris, 2014.
- [14] D. Landolt, *Corrosion et chimie de surfaces des métaux*, PPUR presses polytechniques, 1997.
- [15] S. Hollner, *Developpement de nouveaux traitements de protection à base d'acide carboxylique pour La conservation d'objets en fer du patrimoine culturel*, These. UHP Nancy (2009).
- [16] A. Kratschmer, I. Wallinder, C. Leygraf, The evolution of out copper patina, *Corros. Sci.* 44 (2002) 425–450.
- [17] K.P. FitzGerald, J. Nairn, G. Skennerton, A. Atrens, Atmospheric corrosion of copper and the colour, structure and composition of natural patinas on copper, *Corros. Sci.* 48 (2006) 2480–2509.
- [18] W.H.J. Vernon, Second experimental report to the atmospheric corrosion research committee (british non-ferrous metals research association), *Trans. Faraday Soc.* 23 (1927) 113–183.
- [19] T.E. Graedel, Copper patinas formed in the atmosphere-II. A qualitative assessment of mechanisms, *Corros. Sci.* 27 (1987) 721–740.
- [20] W.H.J. Vernon, L. Whitby, The open-air corrosion of copper: A chemical study of the surface patina, *J. Inst. Met.* 42 (1929) 181–202.
- [21] W.H.J. Vernon, L. Whitby, The open-air corrosion of copper. Part II: the mineralogical relationships of corrosion products, *J. Inst. Met.* 44 (1930) 389–408.
- [22] K.P. Fitzgerald, J. Nairn, A. Atrens, The chemistry of copper patination, *Corros. Sci.* 40 (1998) 2029–2050.
- [23] M. Pourbaix, N. de Zoubov, *Atlas d'équilibres électrochimiques*, Gauthier-Villars Paris, 1963.
- [24] T.E. Graedel, K. Nassau, J.P. Franey, Copper patinas formed in the atmosphere-I. Introduction, *Corros. Sci.* 27 (1987) 639–649.
- [25] E. Ruiz, S. Alvarez, P. Alemany, R. a Evarestov, Electronic structure and properties of Cu₂O, *Phys. Rev. B.* 56 (1997) 7189–7196.
- [26] P.A. Korzhavyi, B. Johansson, Literature review on the properties of cuprous oxide Cu₂O and the process of copper oxidation, Swedish Nuclear Fuel and Waste Management Company,

2011.

- [27] R.F. North, M.J. Pryor, The influence of corrosion product structure on the corrosion rate of Cu-Ni alloys, *Corros. Sci.* 10 (1970) 297–311.
- [28] G. Kear, B.D. Barker, F.C. Walsh, Electrochemical corrosion of unalloyed copper in chloride media—a critical review, *Corros. Sci.* 46 (2004) 109–135.
- [29] G.A. El-Mahdy, Atmospheric corrosion of copper under wet/dry cyclic conditions, *Corros. Sci.* 47 (2005) 1370–1383.
- [30] D. de la Fuente, J. Simancas, M. Morcillo, Morphological study of 16-year patinas formed on copper in a wide range of atmospheric exposures, *Corros. Sci.* 50 (2008) 268–285.
- [31] S. Oesch, M. Faller, Environmental effects on materials: The effect of the air pollutants SO₂, NO₂, NO and O₃ on the corrosion of copper, zinc and aluminium. A short literature survey and results of laboratory exposures, *Corros. Sci.* 39 (1997) 1505–1530.
- [32] D.W. Rice, P. Peterson, E.B. Rigby, P.B.P. Phipps, R.J. Cappell, R. Tremoureux, Atmospheric corrosion of copper and silver, *J. Electrochem. Soc.* 128 (1981) 275–284.
- [33] S. Oesch, P. Heimgartner, Environmental effects on metallic materials—results of an outdoor exposure programme running in Switzerland, *Mater. Corros.* 47 (1996) 425–438.
- [34] H. Strandberg, Reactions of copper patina compounds—I. Influence of some air pollutants, *Atmos. Environ.* 32 (1998) 3511–3520.
- [35] K. Nassau, A.E. Miller, T.E. Graedel, The reaction of simulated rain with copper, copper patina, and some copper compounds, *Corros. Sci.* 27 (1987) 703–719.
- [36] M.T. Sougrati, *Corrosion atmosphérique des bronzes et Spectroscopie Mössbauer*, (2008).
- [37] E. Mattsson, R. Holm, Atmospheric corrosion of copper and its alloys, *Atmos. Corros.* (1980) 365–381.
- [38] L. Robbiola, C. Fiaud, S. Pennec, New model of outdoor bronze corrosion and its implications for conservation, in: *ICOM Comm. Conserv. Tenth Trienn. Meet.*, 1993: pp. 796–802.
- [39] M. Wadsak, T. Aastrup, I. Odnevall Wallinder, C. Leygraf, M. Schreiner, Multianalytical in situ investigation of the initial atmospheric corrosion of bronze, *Corros. Sci.* 44 (2002) 791–802.
- [40] C. Chiavari, E. Bernardi, C. Martini, F. Passarini, F. Ospitali, L. Robbiola, The atmospheric corrosion of quaternary bronzes: The action of stagnant rain water, *Corros. Sci.* 52 (2010) 3002–3010.

- [41] C. Chiavari, K. Rahmouni, H. Takenouti, S. Joiret, P. Vermaut, L. Robbiola, Composition and electrochemical properties of natural patinas of outdoor bronze monuments, *Electrochim. Acta.* 52 (2007) 7760–7769.
- [42] L. Robbiola, K. Rahmouni, C. Chiavari, C. Martini, D. Prandstraller, A. Texier, H. Takenouti, P. Vermaut, New insight into the nature and properties of pale green surfaces of outdoor bronze monuments, *Appl. Phys. A Mater. Sci. Process.* 92 (2008) 161–169.
- [43] A. Schreiber, C. Rosenkranz, M.M. Lohrengel, Grain-dependent anodic dissolution of iron, *Electrochim. Acta.* 52 (2007) 7738–7745.
- [44] L. Lapeire, E.M. Lombardia, K. Verbeken, I. De Graeve, L.A.I. Kestens, H. Terryn, Effect of neighboring grains on the microscopic corrosion behavior of a grain in polycrystalline copper, *Corros. Sci.* 67 (2013) 179–183.
- [45] D. Bourgarit, B. Mille, La transformation en métal de minerais de cuivre à base de sulfures: et pourquoi pas dès le Chalcolithique, *Rev. D'archéométrie.* 25 (2001) 145–155.
- [46] T. Chang, I. Odnevall Wallinder, D. de la Fuente, B. Chico, M. Morcillo, J.-M. Welter, C. Leygraf, Analysis of Historic Copper Patinas. Influence of Inclusions on Patina Uniformity, *Materials (Basel).* 10 (2017) 298.
- [47] M. Forslund, C. Leygraf, P.M. Claesson, C. Lin, J. Pan, Micro-galvanic corrosion effects on patterned copper-zinc samples during exposure in humidified air containing formic acid, *J. Electrochem. Soc.* 160 (2013) C423–C431.
- [48] G. Guyot, *Climatologie de l'environnement: cours et exercices corrigés*, Dunod, 1999.
- [49] N.D. Tomashov, Development of the electrochemical theory of metallic corrosion, *Corrosion.* 20 (1964) 7t–14t.
- [50] S. Eliane, *Corrosion atmosphérique*, Les Tech. l'Ingenieur. (2016) 17–pages.
- [51] C. Leygraf, I.O. Wallinder, J. Tidblad, T. Graedel, *Atmospheric corrosion*, John Wiley & Sons, 2016.
- [52] J. Tidblad, *Atmospheric corrosion of heritage metallic artefacts: Processes and prevention*, (2013).
- [53] L. Serveau, M. Tuddenham, *Travaux du CITEPA: mise à jour de l'inventaire national SECTEN. Evolution des émissions de la France métropolitaine (1960-2009) pour les principaux polluants*, 2268-3798. (2013).
- [54] P. Eriksson, L. Johansson, H. Strandberg, Initial stages of copper corrosion in humid air containing SO₂ and NO₂, *J. Electrochem. Soc.* 140 (1993) 53–59.

- [55] P. Eriksson, L. Johansson, J. Gullman, A laboratory study of corrosion reactions on statue bronze, *Corrosion*. 34 (1993) 1083–1097.
- [56] Icomos, Charte internationale de Venise sur la conservation et la restauration des monuments et des sites, (1965) 4.
- [57] G. Bierwagen, T.J. Shedlosky, L. Ellingson, Electrochemical studies of the protection of bronzes from corrosion by organic coatings, in: *Met. 2001 Proc. Int. Conf. Met. Conserv.* Santiago, Chile, 2-6 April 2001, Western Australian Museum, 2004: pp. 291–296.
- [58] A. Texier, A.-M. Geffroy, D. Syvilay, T. Brocard-Rosa, Les cires microcristallines dans la protection de la statuaire en cuivre et alliages de cuivre exposée en extérieur, in: *Métal À Ciel Ouvert - 15es Journées D'étude La SFIIC - ICOMOS Fr.*, Paris, 2014.
- [59] L.B. Brostoff, *Coating strategies for the protection of outdoor bronze art and ornamentation*, (2003).
- [60] C.J. McNamara, M. Breuker, M. Helms, T.D. Perry, R. Mitchell, Biodeterioration of Inralac used for the protection of bronze monuments, *J. Cult. Herit.* 5 (2004) 361–364.
- [61] H.O. Ćurković, T. Kosec, K. Marušić, A. Legat, An electrochemical impedance study of the corrosion protection of artificially formed patinas on recent bronze, *Electrochim. Acta.* 83 (2012) 28–39.
- [62] T. Kosec, H.O. Ćurković, A. Legat, Investigation of the corrosion protection of chemically and electrochemically formed patinas on recent bronze, *Electrochim. Acta.* 56 (2010) 722–731.
- [63] D. Syvilay, *Evaluation des systèmes de protection pour la statuaire en cuivre exposée en extérieur*, (2011).
- [64] W. Mourey, Étude comparée de la résistance à diverses formes de corrosion des revêtements protecteurs utilisés en conservation des métaux, in: *ICOM Comm. Conserv. 8th Trienn. Meet.* Sydney, Aust. 6-11 Sept. 1987. Prepr., The Getty Conservation Institute, 1987: pp. 1087–1091.
- [65] E. Joseph, P. Letardi, R. Mazzeo, S. Prati, M. Vandini, Innovative treatments for the protection of outdoor bronze monuments, in: *Proc. Interim Meet. ICOM-CC Met. WG*, Amsterdam, Netherlands, 2007: p. 7177.
- [66] P. Letardi, Laboratory and field tests on patinas and protective coating systems for outdoor bronze monuments, in: *Proc. Int. Conf. Met. Conserv.* Canberra, Aust., 2004: p. 379387.
- [67] L.A. Ellingson, T.J. Shedlosky, G.P. Bierwagen, E.R. de la Rie, L.B. Brostoff, The use of electrochemical impedance spectroscopy in the evaluation of coatings for outdoor bronze, *Stud. Conserv.* 49 (2004) 53–62.

- [68] P. Letardi, R. Spiniello, Characterisation of bronze corrosion and protection by contact-probe electrochemical impedance measurements, in: *Met. 2001 Proc. Int. Conf. Met. Conserv.* Santiago, Chile, 2-6 April 2001, Western Australian Museum, 2004: pp. 316–319.
- [69] C. Price, D. Hallam, G. Heath, D. Creagh, J. Ashton, An electrochemical study of waxes for bronze sculpture, in: *Conférence Int. Sur La Conserv. Des Métaux*, 1997: pp. 233–241.
- [70] V. Otieno-Alego, G. Heath, D. Hallam, D. Creagh, Electrochemical evaluation of the anti-corrosion performance of waxy coatings for outdoor bronze conservation, in: *Conférence Int. Sur La Conserv. Des Métaux*, 1998: pp. 309–314.
- [71] V. Otieno-Alego, D. Hallam, A. Viduka, G. Heath, D. Creagh, Electrochemical impedance studies of the corrosion resistance of wax coatings on artificially patinated bronze, in: *Conférence Int. Sur La Conserv. Des Métaux*, 1998: pp. 315–319.
- [72] E. Franceschi, P. Letardi, G. Luciano, Colour measurements on patinas and coating system for outdoor bronze monuments, *J. Cult. Herit.* 7 (2006) 166–170.
- [73] G. Luciano, R. Leardi, P. Letardi, Principal component analysis of colour measurements of patinas and coating systems for outdoor bronze monuments, *J. Cult. Herit.* 10 (2009) 331–337.
- [74] S. Goidanich, L. Toniolo, S. Jafarzadeh, I.O. Wallinder, Effects of wax-based anti-graffiti on copper patina composition and dissolution during four years of outdoor urban exposure, *J. Cult. Herit.* 11 (2010) 288–296.
- [75] G. D’Ercoli, M. Marabelli, V. Santin, A. Buccolieri, G. Buccolieri, A. Castellano, G. Palamà, Restoration and conservation of outdoor bronze monuments: diagnosis and non-destructive investigation, in: *Proc. 9th Int. Conf. NDT Art*, Notea, A., Ed., Hebr. Univ. Jerusalem Jerusalem, Isr., 2008: p. 30.
- [76] I.M. Marcelli, M. Mercalli, The conservation of outdoor bronze monuments: the restoration project for the Monumento ai Mille by Eugenio Baroni (1915) Genoa-Quarto dei Mille, in: *9th Int. Conf. NDT Art*, Jerusalem, Isr., 2008: pp. 25–30.
- [77] W. Carlin, D.H. Keith, An improved tannin-based corrosion inhibitor-coating system for ferrous artefacts, *Int. J. Naut. Archaeol.* 25 (1996) 38–45.
- [78] NACE, Glossary of Corrosion Terms. *Materials Protection*, 4 (1965) 79–80.
- [79] D. Syvilay, Evaluation of LIBS LIF Raman spectroscopies to analyze materials from cultural heritage, Cergy-Pontoise, 2016.
- [80] P. Bommersbach, D. Francis, P.I. Lyon, I.A. Saint-etienne, Evolution des propriétés d ’ un film inhibiteur de corrosion sous l ’ influence de la température et des conditions hydrodynamiques : caractérisation par techniques électrochimiques par, (2005).

- [81] H.E. Waldrip, Present Day Aspects of Condensate Well Corrosion, *Corrosion*. 4 (1948) 611–618.
- [82] S. Milbled, La stabilisation de la corrosion réactivée des alliages cuivreux : Étude comparative du décanoate de sodium et du benzotriazole, (2010).
- [83] C. Rapin, Etude de l'inhibition de la corrosion aqueuse du cuivre, (1994).
- [84] M.M. Antonijevic, M.B. Petrovic, Copper Corrosion Inhibitors . A review, *Rev. Lit. Arts Am.* 3 (2008) 1–28.
- [85] B.H. Madsen, A preliminary note on the use of benzotriazole for stabilizing bronze objects, *Stud. Conserv.* 12 (1967) 163–167.
- [86] T. Stambolov, Corrosion inhibitors, in: *ICOM Comm. Conserv. 5th Trienn. Meet. Zagreb. 1-8 Oct. 1978. Prepr.*, International Council of Museums, 1978: pp. 23–78.
- [87] S. Keene, Corrosion inhibitors in conservation: the proceedings of a conference held by UKIC in association with the Museum of London, United Kingdom Institute for Conservation, 1985.
- [88] R.B. Faltermeier, A corrosion inhibitor test for copper-based artifacts, *Stud. Conserv.* 44 (1999) 121–128.
- [89] G. Rapp, C. Degriigny, F. Mirambet, S. Ramseyer, A. Tarchini, The application of non-toxic corrosion inhibitors for the temporary protection of iron and copper alloy in uncontrolled environments, *Metal*. (2010) 185–190.
- [90] E. Rocca, G. Bertrand, C. Rapin, J.C. Labrune, Inhibition of copper aqueous corrosion by non-toxic linear sodium heptanoate: Mechanism and ECAFM study, *J. Electroanal. Chem.* 503 (2001) 133–140.
- [91] E. Rocca, C. Rapin, F. Mirambet, Inhibition treatment of the corrosion of lead artefacts in atmospheric conditions and by acetic acid vapour: Use of sodium decanoate, *Corros. Sci.* 46 (2004) 653–665.
- [92] C. Fiaud, *Inhibiteurs de corrosion*, 33 (1990) 0–14.
- [93] G. Wranglén, An introduction to corrosion and protection of metals, *Anti-Corrosion Methods Mater.* 19 (1972) 5.
- [94] F. Mansfeld, M.W. Kendig, W.J. Lorenz, Corrosion inhibition in neutral, aerated media, *J. Electrochem. Soc.* 132 (1985) 290–296.
- [95] W. Qafsaoui, C. Blanc, N. Pébère, H. Takenouti, A. Srhiri, G. Mankowski, Quantitative characterization of protective films grown on copper in the presence of different triazole derivative inhibitors, *Electrochim. Acta.* 47 (2002) 4339–4346.

- [96] T. Kosec, A. Legat, I. Milošev, The comparison of organic protective layers on bronze and copper, *Prog. Org. Coatings*. 69 (2010) 199–206.
- [97] J.B. Cotton, Control of surface reactions on copper by means of organic reagents, in: *Int. Congr. Met. Corros.*, 1963: pp. 590–596.
- [98] G. Brunoro, A. Frignani, A. Colledan, C. Chiavari, Organic films for protection of copper and bronze against acid rain corrosion, *Corros. Sci.* 45 (2003) 2219–2231.
- [99] L. Tommesani, G. Brunoro, A. Frignani, C. Monticelli, M. Dal Colle, On the protective action of 1, 2, 3-benzotriazole derivative films against copper corrosion, *Corros. Sci.* 39 (1997) 1221–1237.
- [100] K. Rahmouni, H. Takenouti, N. Hajjaji, A. Srhiri, L. Robbiola, Protection of ancient and historic bronzes by triazole derivatives, *Electrochim. Acta*. 54 (2009) 5206–5215.
- [101] A. Frignani, L. Tommesani, G. Brunoro, C. Monticelli, M. Fogagnolo, Influence of the alkyl chain on the protective effects of 1,2,3-benzotriazole towards copper corrosion. Part I: Inhibition of the anodic and cathodic reactions, *Corros. Sci.* 41 (1999) 1205–1215.
- [102] L.B. Brostoff, Investigation into the interaction of benzotriazole with copper corrosion minerals and surfaces, in: *Conférence Int. Sur La Conserv. Des Métaux*, 1997: pp. 99–108.
- [103] X. Wu, N. Chou, D. Luper, L.C. Davis, Benzotriazoles: Toxicity and Degradation, *Conf. Hazard. Waste Res.* (1998) 374–382.
- [104] D. Pillard, J. Cornell, D. Dufresne, M. Hernandez, Toxicity of Benzotriazole and Benzotriazole Derivatives to three Aquatic Species, *Water Res.* 35 (2001) 557–560.
- [105] J.-W. Kim, K.-H. Chang, T. Isobe, S. Tanabe, Acute toxicity of benzotriazole ultraviolet stabilizers on freshwater crustacean (*Daphnia pulex*), *J. Toxicol. Sci.* 36 (2011) 247–251.
- [106] S. Jacques, Nouveau traitement de surface du zinc par des acides organiques d'origine végétale: la carboxylation, (2005).
- [107] A.D. Mercer, The properties of carboxylates as corrosion inhibitors for steel and other metals in neutral aqueous solutions, *Corros. Inhib. Fifth.* 2 (1980) 563–581.
- [108] C. Rapin, P. Steinmetz, J. Steinmetz, Etude de l'inhibition de la corrosion aqueuse du cuivre par les carboxylates linéaires saturés. I. Pouvoir inhibiteur des carboxylates linéaires de formule $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_n\text{-2COONa}$, *Rev. Métallurgie*. 93 (1996) 281–290.
- [109] D. Daloz, C. Rapin, P. Steinmetz, G. Michot, Corrosion inhibition of rapidly solidified Mg-3% Zn-15% Al magnesium alloy with sodium carboxylates, *Corrosion*. 54 (1998) 444–450.
- [110] G.T. Hefter, N.A. North, S.H. Tan, Organic corrosion inhibitors in neutral solutions; part 1—

inhibition of steel, copper, and aluminum by straight chain carboxylates, *Corrosion*. 53 (1997) 657–667.

- [111] Y. Kuznetsov, O. Lukyanchikov, Inhibition of Iron Corrosion by Fatty Acid Anions [Previously Titled: Corrosion of Iron Inhibited by Anions of Fat Acids.], *Prot. Met.* 27 (1991) 52–58.
- [112] E. Rocca, J. Steinmetz, Inhibition of lead corrosion with saturated linear aliphatic chain monocarboxylates of sodium, *Corros. Sci.* 43 (2001) 891–902.
- [113] S. Hollner, *Developpement De Nouveaux Traitements De Protection a Base D'Acide Carboxylique Pour La Conservation D'Objets En Fer Du Patrimoine Culturel*, These. UHP Nancy (2009).
- [114] S. Hollner, F. Mirambet, E. Rocca, S. Reguer, Evaluation of new non-toxic corrosion inhibitors for conservation of iron artefacts, *Corros. Eng. Sci. Technol.* 45 (2010) 362–366.
- [115] S. Hollner, F. Mirambet, A. Texier, E. Rocca, J. Steinmetz, Development of new non-toxic corrosion inhibitors for cultural property made of iron and copper alloys, in: *Strateg. Sav. Our Cult. Heritage. Proc. Int. Conf. Conserv. Strateg. Sav. Indoor Met. Collect. Cairo, 2007*: pp. 156–161.
- [116] H. Faiz, *Étude du mécanisme de corrosion atmosphérique à long terme des aciers: nouvelles stratégies de protection des aciers du patrimoine culturel*, (2012).
- [117] J. Peultier, E. Rocca, J. Steinmetz, Zinc carboxylating: a new conversion treatment of zinc, *Corros. Sci.* 45 (2003) 1703–1716.
- [118] E. Rocca, F. Mirambet, P. Dillmann, M. Folzan, S. Reguer, Traitements de protection à base de dérivés d'huiles végétales pour les objets ferreux corrodés : cas de couches épaisses de « rouille », in: *M. de la C. et de la Communication (Ed.), Actes Du Colloq. Sci. Des Matériaux Du Patrim. Cult. PARIS, 20 21 Novembre 2012, Ministère de la Culture et de la Communication, Paris, 2013*: pp. 120–125.
- [119] C. Rapin, P. Steinmetz, J. Steinmetz, Temporary protection of metals against atmospheric corrosion by saturated straight chain aliphatic monocarboxylates. Mechanisms of inhibition, NACE International, Houston, TX (United States), 1998.
- [120] C. Chiavari, C. Martini, G. Poli, D. Prandstraller, Conservation of organ pipes: protective treatments of lead exposed to acetic acid vapours, in: *Met. 04. Proc. Int. Conf. Met. Conserv. Natl. Museum Aust. Canberra, 2004*: pp. 281–293.
- [121] V. Beucler-Bour, *Etude d'une famille d'inhibiteurs organiques de la corrosion de l'acier*, (1993).
- [122] E. Rocca, F. Mirambet, P. Dillmann, M. Folzan, S. Reguer, Protection treatments based on

derivatives of vegetable oils for iron corroded object : the case of thick corrosion layers, (2012) 120–125.

- [123] C. Rapin, A. D'huysser, J.-P. Labbe, L. Gengembre, P. Steinmetz, Etude de l'inhibition de la corrosion aqueuse du cuivre par les carboxylates linéaires saturés.-II. Caractérisation des films superficiels formés par réaction entre le cuivre et l'anion heptanoate, *Rev. Métallurgie*. 93 (1996) 719–727.
- [124] I. Milošev, T. Kosec, M. Bele, The formation of hydrophobic and corrosion resistant surfaces on copper and bronze by treatment in myristic acid, *J. Appl. Electrochem.* 40 (2010) 1317–1323.
- [125] R.D. Vold, G.S. Hattiangdi, Characterization of heavy metal soaps by X-ray diffraction, *Ind. Eng. Chem.* 41 (1949) 2311–2320.
- [126] S. Mauchauffee, Etude et caractérisation de carboxylates métalliques - Application à la séparation sélective, 2007.
- [127] R.A. Taylor, H.A. Ellis, P.T. Maragh, N.A.S. White, The room temperature structures of anhydrous zinc (II) hexanoate and pentadecanoate, *J. Mol. Struct.* 787 (2006) 113–120.
- [128] L. Robinet, M.-C. Corbeil, The Characterization of Metal Soaps, *Stud. Conserv.* 48 (2003) 23–40.
- [129] C. Santoro, Caractérisation de composés hybrides organiques-inorganiques à base de cuivre en peinture : étude de leur formation et transformation, 2014.
- [130] T.R. Lomer, K. Perera, Anhydrous copper (II) octanoate, *Acta Crystallogr. Sect. B Struct. Crystallogr. Cryst. Chem.* 30 (1974) 2913–2915.
- [131] T. Lomer, K. Perera, Anhydrous copper (II) decanoate, *Acta Crystallogr. Sect. B Struct. Crystallogr. Cryst. Chem.* 30 (1974) 2912–2913.
- [132] M. Ibn-Elhaj, D. Guillon, A. Skoulios, Volumetric and x-ray investigations of the crystalline and columnar phases of copper (II) soaps under pressure, *Phys. Rev. A.* 46 (1992) 7643.
- [133] M.R. Riesco, F.J.M. Casado, S. López-Andrés, M. V García Pérez, M.I.R. Yélamos, M.R. Torres, L. Garrido, J.A.R. Cheda, Monotropic polymorphism in copper (II) decanoate, *Cryst. Growth Des.* 8 (2008) 2547–2554.
- [134] N.-E. Ghermani, C. Lecomte, C. Rapin, P. Steinmetz, J. Steinmetz, B. Malaman, Structure and preliminary electron distribution of copper heptanoate from room-temperature X-ray data, *Acta Crystallogr. Sect. B Struct. Sci.* 50 (1994) 157–160.
- [135] H. Abied, D. Guillon, A. Skoulios, H. Dexpert, A.M. Giroud-Godquin, J.C. Marchon, Etude par spectroscopie EXAFS au seuil K du cuivre des phases cristalline et colonnaire du stéarate

de cuivre, *J. Phys.* 49 (1988) 345–352.

- [136] J. Monnier, *Corrosion atmosphérique sous abri d'alliages ferreux historiques - Caractérisation du système, mécanismes et apport à la modélisation*, Paris Est, 2008.
- [137] G. Seckmeyer, D. Pissulla, M. Glandorf, D. Henriques, B. Johnsen, A. Webb, A.M. Siani, A. Bais, B. Kjeldstad, C. Brogniez, J. Lenoble, B. Gardiner, P. Kirsch, T. Koskela, J. Kaurola, B. Uhlmann, H. Slaper, P. Den Outer, M. Janouch, P. Werle, J. Gröbner, B. Mayer, A. De La Casiniere, S. Simic, F. Carvalho, *Variability of UV irradiance in Europe*, *Photochem. Photobiol.* 84 (2008) 172–179.
- [138] G. Malvault, *Détermination expérimentale de la distribution de taille de pores d'un milieu poreux par l'injection d'un fluide à seuil ou analyse harmonique*, (2013).
- [139] S. Lowell, J.E. Shields, *Powder surface area and porosity*, Springer Science & Business Media, 2013.
- [140] K. Saleh, P. Guigon, *Caractérisation et analyse des poudres: Propriétés physiques des solides divisés*, Tech. L'ingénieur. Génie Des Procédés. (2009).
- [141] A. Marchand, *Mouillage statique et dynamique: Influences géométriques aux échelles moléculaires*, (2012).
- [142] B. Ramezanzadeh, A. Ahmadi, M. Mahdavian, *Enhancement of the corrosion protection performance and cathodic delamination resistance of epoxy coating through treatment of steel substrate by a novel nanometric sol-gel based silane composite film filled with functionalized graphene oxide nanosheets*, *Corros. Sci.* 109 (2016) 182–205.
- [143] J.-P. Eberhart, *Analyse structurale et chimique des matériaux*, Dunod, 1989.
- [144] J.R. Ferraro, *Introductory raman spectroscopy*, Academic press, 2003.
- [145] N. Colthup, *Introduction to infrared and Raman spectroscopy*, Elsevier, 2012.
- [146] L. Burgio, R.J.H. Clark, *Library of FT-Raman spectra of pigments, minerals, pigment media and varnishes, and supplement to existing library of Raman spectra of pigments with visible excitation*, 2001.
- [147] R.L. Frost, *Raman spectroscopy of selected copper minerals of significance in corrosion*, *Spectrochim. Acta - Part A Mol. Biomol. Spectrosc.* 59 (2003) 1195–1204.
- [148] V. Hayez, J. Guillaume, A. Hubin, H. Terry, *Micro-Raman spectroscopy for the study of corrosion products on copper alloys: setting up of a reference database and studying works of art*, *J. Raman Spectrosc.* 35 (2004) 732–738.
- [149] M. Bouchard, *Evaluation des Capacités de la Microscopie Raman dans la Caractérisation*

Minéralogique et Physico- chimique de Matériaux Archéologiques : Métaux, Vitraux & Pigments., (2001) 358p–358p.

- [150] F. Ospitali, C. Chiavari, C. Martini, E. Bernardi, F. Passarini, L. Robbiola, The characterization of Sn-based corrosion products in ancient bronzes: A Raman approach, *J. Raman Spectrosc.* 43 (2012) 1596–1603.
- [151] H.G.M. Edwards, M.J.P. Falk, Fourier-transform Raman spectroscopic study of unsaturated and saturated waxes, *Spectrochim. Acta Part A Mol. Biomol. Spectrosc.* 53 (1997) 2685–2694.
- [152] G. Donhowe, O. Fennema, Water vapor and oxygen permeability of wax films, *J. Am. Oil Chem. Soc.* 70 (1993) 867–873.
- [153] E. Darque-Ceretti, H.-N. Migeon, M. Aucouturier, Émission ionique secondaire SIMS: Principes et appareillages, *Tech. L'ingénieur. Anal. Caractérisation.* 12 (1998) P2618-1.
- [154] S. Grousset, Détermination de la composition isotopique du soufre pour l'étude de l'origine, biotique ou abiotique, des sulfures de fer en corrosion anoxique, (2016).
- [155] P. Berger, G. Revel, Microsonde nucléaire: principe et appareillage, *Tech. L'ingénieur. Anal. Caractérisation.* (2005).
- [156] H. Khodja, E. Berthoumieux, L. Daudin, J.-P. Gallien, The Pierre Süe Laboratory nuclear microprobe as a multi-disciplinary analysis tool, *Nucl. Instruments Methods Phys. Res. Sect. B Beam Interact. with Mater. Atoms.* 181 (2001) 83–86.
- [157] J.B. Marion, G. Weber, Compound Nucleus Effects in Deuteron Reactions: C 13 (d, p) C 14, *Phys. Rev.* 103 (1956) 167.
- [158] D. Huo, Impact de la nanostructuration sur la diffusion de l'hydrogène étudiée par une approche multi-échelle dans le matériau pyrochlore $\text{La}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$ dopé Sr, (2015).
- [159] P. Berger, L. Gaillet, R. El Tahhann, G. Moulin, M. Viennot, Oxygen diffusion studies in oxide scales thermally grown or deposited on mechanically loaded metallic surfaces (MS-P2), *Nucl. Instruments Methods Phys. Res. B.* 181 (2001) 382–388.
- [160] J.R. Liu, Y.P. Li, Q.Y. Chen, X.T. Cui, R. Christoffersen, A. Jacobson, W.K. Chu, Depth resolution and dynamic range of ^{18}O (p, α) ^{15}N depth profiling, *Nucl. Instruments Methods Phys. Res. Sect. B Beam Interact. with Mater. Atoms.* 136 (1998) 1306–1311.
- [161] L.S. Wielunski, L. Wieczorek, Detection of submonolayer ^{18}O on a gold surface by nuclear reaction analysis, *Nucl. Instruments Methods Phys. Res. B.* 85 (1994) 352–355.
- [162] G. Amsel, D. Samuel, Microanalysis of the stable isotopes of oxygen by means of nuclear reactions, *Anal. Chem.* 39 (1967) 1689–1698.

- [163] L. Daudin, H. Khodja, J.-P. Gallien, Development of “position-charge-time” tagged spectrometry for ion beam microanalysis, *Nucl. Instruments Methods Phys. Res. Sect. B Beam Interact. with Mater. Atoms.* 210 (2003) 153–158.
- [164] M. Mayer, SIMNRA user’s guide, (1997).
- [165] M. Bouchar, Mécanismes de la corrosion atmosphérique multiséculaire des alliages ferreux : Le cas des renforts de la cathédrale de Metz, Paris Saclay, 2015.
- [166] I.O. Wallinder, C. Leygraf, A study of copper runoff in an urban atmosphere, *Corros. Sci.* 39 (1997) 2039–2052.
- [167] J. Boe, Changement global et cycle hydrologique: Une étude de régionalisation sur la France, (2007).
- [168] G. Bertrand, E. Rocca, C. Savall, C. Rapin, J.C. Labrune, P. Steinmetz, In-situ electrochemical atomic force microscopy studies of aqueous corrosion and inhibition of copper, *J. Electroanal. Chem.* 489 (2000) 38–45.
- [169] T.E. Graedel, Copper patinas formed in the atmosphere—III. A semi-quantitative assessment of rates and constraints in the greater New York metropolitan area, *Corros. Sci.* 27 (1987) 741–769.
- [170] B. Delmon, Introduction à la cinétique hétérogène, Editions Technip, 1969.
- [171] M. Guisnet, C. Naccache, Catalyse hétérogène: Mode d’action des catalyseurs, *Tech. L’ingénieur. Génie Des Procédés.* 1 (2004).
- [172] P. Gravereau, Introduction à la pratique de la diffraction des rayons X par les poudres, (2011).
- [173] C.M. Marle, Henry Darcy et les écoulements de fluides en milieu poreux, *Oil Gas Sci. Technol. l’IFP.* 61 (2006) 599–609.
- [174] M. Mainguy, O. Coussy, R. Eymard, Modélisation des transferts hydriques isothermes en milieu poreux. application au séchage des matériaux à base de ciment, 1999.
- [175] E. Rocca, F. Mirambet, The electrochemical techniques for the diagnosis and restoration treatments of technical and industrial heritage: three examples of metallic artefacts, *J. Solid State Electrochem.* 14 (2010) 415–423.

Annexes

Sommaire

Sommaire	II
Table des illustrations	III
Annexe 1 : Données de précipitations relevées en Essonne en 2015	VII
Annexe 2 : Spectres RBS et NRA des couches de corrosion des échantillons dopés au ^{13}C	VIII
Annexe 3 : Données profils microsonde ^{13}C	XIV
Annexe 4 : Profils de D/H dans les couches de brochantite (ToF-SIMS)	XXXIX
Annexe 5 : Cartographies NRA de l'oxygène-18	XLIII
Annexe 6 : Spectres RBS et NRA des couches de corrosion des échantillons remis en corrosion par cyclage d'HR sous atmosphère dopé à l' ^{18}O	XLV
Annexe 7 : Communications orales et posters.....	L

Table des illustrations

Figure I : Spectre expérimental et spectre simulé acquis sur la couche de corrosion de l'échantillon témoin sans traitement de protection avec les contributions du cuivre, du carbone, de l'oxygène, du soufre, de l'hydrogène et de leurs isotopes naturels	VIII
Figure II : Spectre expérimental et spectre simulé acquis sur la couche de corrosion de l'échantillon traité à l'acide décanoïque dopé au ^{13}C appliqué au pinceau en deux couches avec les contributions du cuivre, du carbone, de l'oxygène, du soufre, de l'hydrogène et de leurs isotopes naturels.....	IX
Figure III : Spectre expérimental et spectre simulé acquis sur la couche de corrosion de l'échantillon traité à l'acide décanoïque dopé au ^{13}C appliqué par immersion pendant 1 minute avec les contributions du cuivre, du carbone, de l'oxygène, du soufre, de l'hydrogène et de leurs isotopes naturels.....	X
Figure IV : Spectre expérimental et spectre simulé acquis sur la couche de corrosion de l'échantillon traité à l'acide décanoïque dopé au ^{13}C appliqué par immersion pendant 5 minutes avec les contributions du cuivre, du carbone, de l'oxygène, du soufre, de l'hydrogène et de leurs isotopes naturels.....	XI
Figure V : Spectre expérimental et spectre simulé acquis sur la couche de corrosion de l'échantillon traité à l'acide décanoïque dopé au ^{13}C appliqué par immersion pendant 5 minutes avec les contributions du cuivre, du carbone, de l'oxygène, du soufre, de l'hydrogène et de leurs isotopes naturels.....	XII
Figure VI : Spectre expérimental et spectre simulé acquis sur la couche de corrosion de l'échantillon traité à l'acide décanoïque dopé au ^{13}C appliqué par immersion pendant 30 minutes avec les contributions du cuivre, du carbone, de l'oxygène, du soufre, de l'hydrogène et de leurs isotopes naturels.....	XIII
Figure VII : Spectre expérimental et spectre simulé acquis sur la zone 1 de la couche de corrosion de l'échantillon traité à l'acide décanoïque dopé au ^{13}C appliqué par immersion pendant 1 minute (zone représentée par le rectangle sur la cartographie PIXE du cuivre) avec les contributions du cuivre, du carbone, de l'oxygène, du soufre, de l'hydrogène et de leurs isotopes naturels.....	XIV
Figure VIII : Spectre expérimental et spectre simulé acquis sur la zone 2 de la couche de corrosion de l'échantillon traité à l'acide décanoïque dopé au ^{13}C appliqué par immersion pendant 1 minute (zone représentée par le rectangle sur la cartographie PIXE du cuivre) avec les contributions du cuivre, du carbone, de l'oxygène, du soufre, de l'hydrogène et de leurs isotopes naturels.....	XV
Figure IX : Spectre expérimental et spectre simulé acquis sur la zone 3 de la couche de corrosion de l'échantillon traité à l'acide décanoïque dopé au ^{13}C appliqué par immersion pendant 1 minute (zone représentée par le rectangle sur la cartographie PIXE du cuivre) avec les contributions du cuivre, du carbone, de l'oxygène, du soufre, de l'hydrogène et de leurs isotopes naturels.....	XVI
Figure X : Spectre expérimental et spectre simulé acquis sur la zone 4 de la couche de corrosion de l'échantillon traité à l'acide décanoïque dopé au ^{13}C appliqué par immersion pendant 1 minute (zone représentée par le rectangle sur la cartographie PIXE du cuivre) avec les contributions du cuivre, du carbone, de l'oxygène, du soufre, de l'hydrogène et de leurs isotopes naturels.....	XVII

Figure XI : Spectre expérimental et spectre simulé acquis sur la zone 5 de la couche de corrosion de l'échantillon traité à l'acide décanoïque dopé au ^{13}C appliqué par immersion pendant 1 minute (zone représentée par le rectangle sur la cartographie PIXE du cuivre) avec les contributions du cuivre, du carbone, de l'oxygène, du soufre, de l'hydrogène et de leurs isotopes naturels..... XVIII

Figure XII : Spectre expérimental et spectre simulé acquis sur la zone 6 de la couche de corrosion de l'échantillon traité à l'acide décanoïque dopé au ^{13}C appliqué par immersion pendant 1 minute (zone représentée par le rectangle sur la cartographie PIXE du cuivre) avec les contributions du cuivre, du carbone, de l'oxygène, du soufre, de l'hydrogène et de leurs isotopes naturels..... XIX

Figure XIII : Spectre expérimental et spectre simulé acquis sur la zone 7 de la couche de corrosion de l'échantillon traité à l'acide décanoïque dopé au ^{13}C appliqué par immersion pendant 1 minute (zone représentée par le rectangle sur la cartographie PIXE du cuivre) avec les contributions du cuivre, du carbone, de l'oxygène, du soufre, de l'hydrogène et de leurs isotopes naturels..... XX

Figure XIV : Spectre expérimental et spectre simulé acquis sur la zone 1 de la couche de corrosion de l'échantillon traité à l'acide décanoïque dopé au ^{13}C appliqué par immersion pendant 5 minutes (zone représentée par le rectangle sur la cartographie PIXE du cuivre) avec les contributions du cuivre, du carbone, de l'oxygène, du soufre, de l'hydrogène et de leurs isotopes naturels..... XXI

Figure XV : Spectre expérimental et spectre simulé acquis sur la zone 2 de la couche de corrosion de l'échantillon traité à l'acide décanoïque dopé au ^{13}C appliqué par immersion pendant 5 minutes (zone représentée par le rectangle sur la cartographie PIXE du cuivre) avec les contributions du cuivre, du carbone, de l'oxygène, du soufre, de l'hydrogène et de leurs isotopes naturels..... XXII

Figure XVI : Spectre expérimental et spectre simulé acquis sur la zone 3 de la couche de corrosion de l'échantillon traité à l'acide décanoïque dopé au ^{13}C appliqué par immersion pendant 5 minutes (zone représentée par le rectangle sur la cartographie PIXE du cuivre) avec les contributions du cuivre, du carbone, de l'oxygène, du soufre, de l'hydrogène et de leurs isotopes naturels..... XXIII

Figure XVII : Spectre expérimental et spectre simulé acquis sur la zone 4 de la couche de corrosion de l'échantillon traité à l'acide décanoïque dopé au ^{13}C appliqué par immersion pendant 5 minutes (zone représentée par le rectangle sur la cartographie PIXE du cuivre) avec les contributions du cuivre, du carbone, de l'oxygène, du soufre, de l'hydrogène et de leurs isotopes naturels..... XXIV

Figure XVIII : Spectre expérimental et spectre simulé acquis sur la zone 5 de la couche de corrosion de l'échantillon traité à l'acide décanoïque dopé au ^{13}C appliqué par immersion pendant 5 minutes (zone représentée par le rectangle sur la cartographie PIXE du cuivre) avec les contributions du cuivre, du carbone, de l'oxygène, du soufre, de l'hydrogène et de leurs isotopes naturels..... XXV

Figure XIX : Spectre expérimental et spectre simulé acquis sur la zone 6 de la couche de corrosion de l'échantillon traité à l'acide décanoïque dopé au ^{13}C appliqué par immersion pendant 5 minutes (zone représentée par le rectangle sur la cartographie PIXE du cuivre) avec les contributions du cuivre, du carbone, de l'oxygène, du soufre, de l'hydrogène et de leurs isotopes naturels..... XXVI

Figure XX : Spectre expérimental et spectre simulé acquis sur la zone 1 de la couche de corrosion de l'échantillon traité à l'acide décanoïque dopé au ^{13}C appliqué par immersion pendant 30 minutes (zone représentée par le rectangle sur la cartographie PIXE du cuivre) avec les contributions du cuivre, du carbone, de l'oxygène, du soufre, de l'hydrogène et de leurs isotopes naturels..... XXVII

Figure XXI : Spectre expérimental et spectre simulé acquis sur la zone 2 de la couche de corrosion de l'échantillon traité à l'acide décanoïque dopé au ^{13}C appliqué par immersion pendant 30 minutes (zone représentée par le rectangle sur la cartographie PIXE du cuivre) avec les contributions du cuivre, du carbone, de l'oxygène, du soufre, de l'hydrogène et de leurs isotopes naturels..... XXVIII

Figure XXII : Spectre expérimental et spectre simulé acquis sur la zone 3 de la couche de corrosion de l'échantillon traité à l'acide décanoïque dopé au ^{13}C appliqué par immersion pendant 30 minutes

(zone représentée par le rectangle sur la cartographie PIXE du cuivre) avec les contributions du cuivre, du carbone, de l'oxygène, du soufre, de l'hydrogène et de leurs isotopes naturels.....XXIX

Figure XXIII : Spectre expérimental et spectre simulé acquis sur la zone 4 de la couche de corrosion de l'échantillon traité à l'acide décanoïque dopé au ^{13}C appliqué par immersion pendant 30 minutes (zone représentée par le rectangle sur la cartographie PIXE du cuivre) avec les contributions du cuivre, du carbone, de l'oxygène, du soufre, de l'hydrogène et de leurs isotopes naturels..... XXX

Figure XXIV : Spectre expérimental et spectre simulé acquis sur la zone 5 de la couche de corrosion de l'échantillon traité à l'acide décanoïque dopé au ^{13}C appliqué par immersion pendant 30 minutes (zone représentée par le rectangle sur la cartographie PIXE du cuivre) avec les contributions du cuivre, du carbone, de l'oxygène, du soufre, de l'hydrogène et de leurs isotopes naturels.....XXXI

Figure XXV : Spectre expérimental et spectre simulé acquis sur la zone 6 de la couche de corrosion de l'échantillon traité à l'acide décanoïque dopé au ^{13}C appliqué par immersion pendant 30 minutes (zone représentée par le rectangle sur la cartographie PIXE du cuivre) avec les contributions du cuivre, du carbone, de l'oxygène, du soufre, de l'hydrogène et de leurs isotopes naturels..... XXXII

Figure XXVI : Spectre expérimental et spectre simulé acquis sur la zone 1 de la couche de corrosion de l'échantillon traité à l'acide décanoïque dopé au ^{13}C appliqué par immersion pendant 2 heures (zone représentée par le rectangle sur la cartographie PIXE du cuivre) avec les contributions du cuivre, du carbone, de l'oxygène, du soufre, de l'hydrogène et de leurs isotopes naturels..... XXXIII

Figure XXVII : Spectre expérimental et spectre simulé acquis sur la zone 2 de la couche de corrosion de l'échantillon traité à l'acide décanoïque dopé au ^{13}C appliqué par immersion pendant 2 heures (zone représentée par le rectangle sur la cartographie PIXE du cuivre) avec les contributions du cuivre, du carbone, de l'oxygène, du soufre, de l'hydrogène et de leurs isotopes naturels..... XXXIV

Figure XXVIII : Spectre expérimental et spectre simulé acquis sur la zone 3 de la couche de corrosion de l'échantillon traité à l'acide décanoïque dopé au ^{13}C appliqué par immersion pendant 2 heures (zone représentée par le rectangle sur la cartographie PIXE du cuivre) avec les contributions du cuivre, du carbone, de l'oxygène, du soufre, de l'hydrogène et de leurs isotopes naturels.... XXXV

Figure XXIX : Spectre expérimental et spectre simulé acquis sur la zone 4 de la couche de corrosion de l'échantillon traité à l'acide décanoïque dopé au ^{13}C appliqué par immersion pendant 2 heures (zone représentée par le rectangle sur la cartographie PIXE du cuivre) avec les contributions du cuivre, du carbone, de l'oxygène, du soufre, de l'hydrogène et de leurs isotopes naturels..... XXXVI

Figure XXX : Spectre expérimental et spectre simulé acquis sur la zone 5 de la couche de corrosion de l'échantillon traité à l'acide décanoïque dopé au ^{13}C appliqué par immersion pendant 2 heures (zone représentée par le rectangle sur la cartographie PIXE du cuivre) avec les contributions du cuivre, du carbone, de l'oxygène, du soufre, de l'hydrogène et de leurs isotopes naturels.....XXXVII

Figure XXXI : Spectre expérimental et spectre simulé acquis sur la zone 5 de la couche de corrosion de l'échantillon traité à l'acide décanoïque dopé au ^{13}C appliqué par immersion pendant 2 heures (zone représentée par le rectangle sur la cartographie PIXE du cuivre) avec les contributions du cuivre, du carbone, de l'oxygène, du soufre, de l'hydrogène et de leurs isotopes naturel XXXVIII

Figure XXXII : Superposition des cartographies de S^- et CuO^- de l'échantillon de Metz protégé à la cire Cosmolloid® appliquée en une couche (a) et profil d'enrichissement en D/H (noir), profil d'intensité du soufre (rouge) et de l'oxygène (bleu) (b) XXXIX

Figure XXXIII : Superposition des cartographies de S^- et CuO^- de l'échantillon de Metz protégé à la cire Cosmolloid® appliquée en deux couches (a) et profil d'enrichissement en D/H (noir), profil d'intensité du soufre (rouge) et de l'oxygène (bleu) (b) XL

Figure XXXIV : Superposition des cartographies de S ⁻ et CuO ⁻ de l'échantillon de Metz protégé à l'acide décanoïque appliqué au pinceau en deux couches (a) et profil d'enrichissement en D/H (noir), profil d'intensité du soufre (rouge) et de l'oxygène (bleu) (b)	XLII
Figure XXXV : Superposition des cartographies de S ⁻ et CuO ⁻ de l'échantillon de Metz protégé à l'acide décanoïque appliquée par immersion pendant une minute (a) et profil d'enrichissement en D/H (noir), profil d'intensité du soufre (rouge) et de l'oxygène (bleu) (b)	XLII
Figure XXXVI : Cartographies NRA des échantillons de Metz sans traitements non exposé à l'oxygène-18 (a) et remis en corrosion sous oxygène-18 (b)	XLIII
Figure XXXVII : Cartographies NRA des échantillons de Metz immergé 1 minute (a) et 3h (b) et remis en corrosion sous oxygène-18.....	XLIV
Figure XXXVIII : Cartographies NRA des échantillons de Metz traité à la cire microcristalline en une couche et remis en corrosion sous oxygène-18.....	XLIV
Figure XXXIX : Spectre expérimental et spectre simulé acquis sur la couche de corrosion de l'échantillon protégé à la cire Cosmolloid une passe et remis en corrosion sous ¹⁸ O, avec les contributions du cuivre, de l'oxygène, du soufre, de l'hydrogène et de leurs isotopes naturels	XLV
Figure XL : Spectre expérimental et spectre simulé acquis sur la couche de corrosion de l'échantillon témoin non remis en corrosion avec les contributions du cuivre, de l'oxygène, du soufre, de l'hydrogène et de leurs isotopes naturels	XLVI
Figure XLI : Spectre expérimental et spectre simulé acquis sur la couche de corrosion de l'échantillon de Metz sans traitement de protection et remis en corrosion sous ¹⁸ O, avec les contributions du cuivre, de l'oxygène, du soufre, de l'hydrogène et de leurs isotopes naturels ..	XLVII
Figure XLII : Spectre expérimental et spectre simulé acquis sur la couche de corrosion de l'échantillon immergé 1 minute dans l'acide décanoïque et remis en corrosion sous ¹⁸ O, avec les contributions du cuivre, de l'oxygène, du soufre, de l'hydrogène et de leurs isotopes naturels ..	XLVIII
Figure XLIII : Spectre expérimental et spectre simulé acquis sur la couche de corrosion de l'échantillon immergé 3 heures dans l'acide décanoïque et remis en corrosion sous ¹⁸ O, avec les contributions du cuivre, de l'oxygène, du soufre, de l'hydrogène et de leurs isotopes naturels ...	XLIX

Annexe 1 : Données de précipitations relevées en Essonne en 2015

	<i>Précipitations (mm)</i>											
	<i>Janv</i>	<i>Fév</i>	<i>Mars</i>	<i>Avril</i>	<i>Mai</i>	<i>Juin</i>	<i>Juillet</i>	<i>Aout</i>	<i>Sept</i>	<i>Oct</i>	<i>Nov</i>	<i>Déc</i>
1	0	26,4	28,6	7	172,2	21,8	0	0	30	0	1,6	-0,3
2	1,2	24,6	25,8	5	35,5	0	0	0	9,6	0	2,6	0
3	12,1	8,6	5,4	29,4	66,6	3,8	0	0	0,4	0	3,2	0
4	21,8	0	11,8	63,6	24,9	2,4	-0,4	37,1	0	-0,1	8,2	7,8
5	-0,5	0,4	-0,5	2,6	38,2	0	-0,4	0	4,8	27,8	8	0,2
6	-0,5	1,2	0	0	5	0	0	0	12	139,2	5	0
7	0	0	0	0	6,2	0	2,4	5,9	0	32,1	7,7	0
8	9	-0,7	0	0	1	0	16,7	8,4	0	0,2	1,2	39,2
9	19,2	-0,4	0	0	0,5	0	-0,5	10,4	0	0	0,4	31,8
10	7,2	0	-0,5	0	0	0	0	2,4	0	2,4	0	-0,7
11	10,6	0	-0,5	0,8	0	0	0	0	0	2	1,6	-0,1
12	-0,5	0	0	5	0	-0,7	-0,3	0	11,1	0,4	0,7	-0,8
13	3,4	2,8	0	0	0	0	-0,6	7,3	83,3	0	0,6	0
14	19,2	33,8	0	0	23,2	0	0	37,2	14	2,6	-0,3	0
15	16,8	43,3	-0,6	0	43,9	0	0	121,1	25,2	19,5	-0,6	35
16	12,2	-0,3	0	0	-0,4	0	-0,1	4,3	110,3	13,5	0,2	43,2
17	12,4	-0,6	0	0	-0,5	0	-0,7	0	49,7	6,1	10	1,8
18	12,4	-1,2	0	0	-0,5	-0,3	-0,7	0	60,7	8	18,6	9,8
19	1,5	0	0	0	14,4	-0,6	67,4	0	89,6	-0,1	3,2	3,6
20	1,5	12,8	0	0	27,4	0	3,1	13,6	2	0,4	93	0,7
21	0	81,8	0	0	6,8	0	-0,2	8,8	0,8	1,1	135,9	4
22	0	12,6	0	0	0	3,8	8,4	0	32,4	21,6	51,6	1,7
23	0	48,1	0	0	0	24,2	1,2	5	56,2	7,2	0	-0,7
24	14,4	41,6	16,7	0	0	0,8	0,1	40	1,5	0	4,8	3,6
25	12,8	6,2	65,2	5,4	4,6	0	2,4	38,4	18,6	0	36,8	12,2
26	1,3	10,8	4,6	33,4	1,8	0	10,1	1,1	0,6	1,2	15,6	0
27	6,4	33,8	7,9	46,6	0	-0,5	35,4	99,9	0	1,8	0	0
28	1	-0,3	6	0	0	-0,3	1,1	172,3	0	40,8	5,3	0
29	13,4		22,8	0	-0,5	0	1,3	0,5	0	16,6	0,4	-0,7
30	34,4		72,7	72,9	5,2	0	0	0	0	1,4	-0,7	-0,4
31	29,4		9,7		4,8		0	0		1,8		-1

Annexe 2 : Spectres RBS et NRA des couches de corrosion des échantillons dopés au ^{13}C

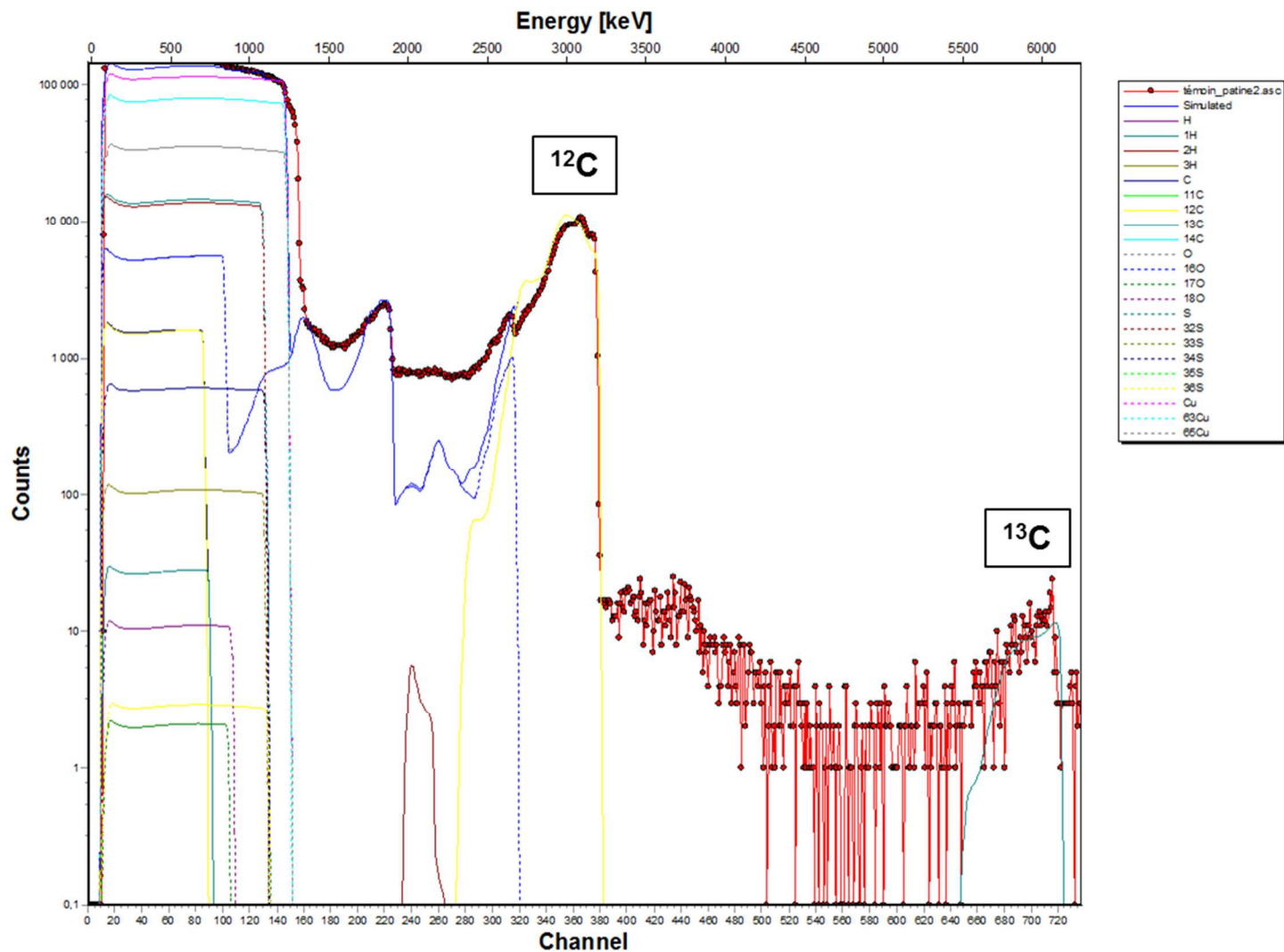


Figure I : Spectre expérimental et spectre simulé acquis sur la couche de corrosion de l'échantillon témoin sans traitement de protection avec les contributions du cuivre, du carbone, de l'oxygène, du soufre, de l'hydrogène et de leurs isotopes naturels

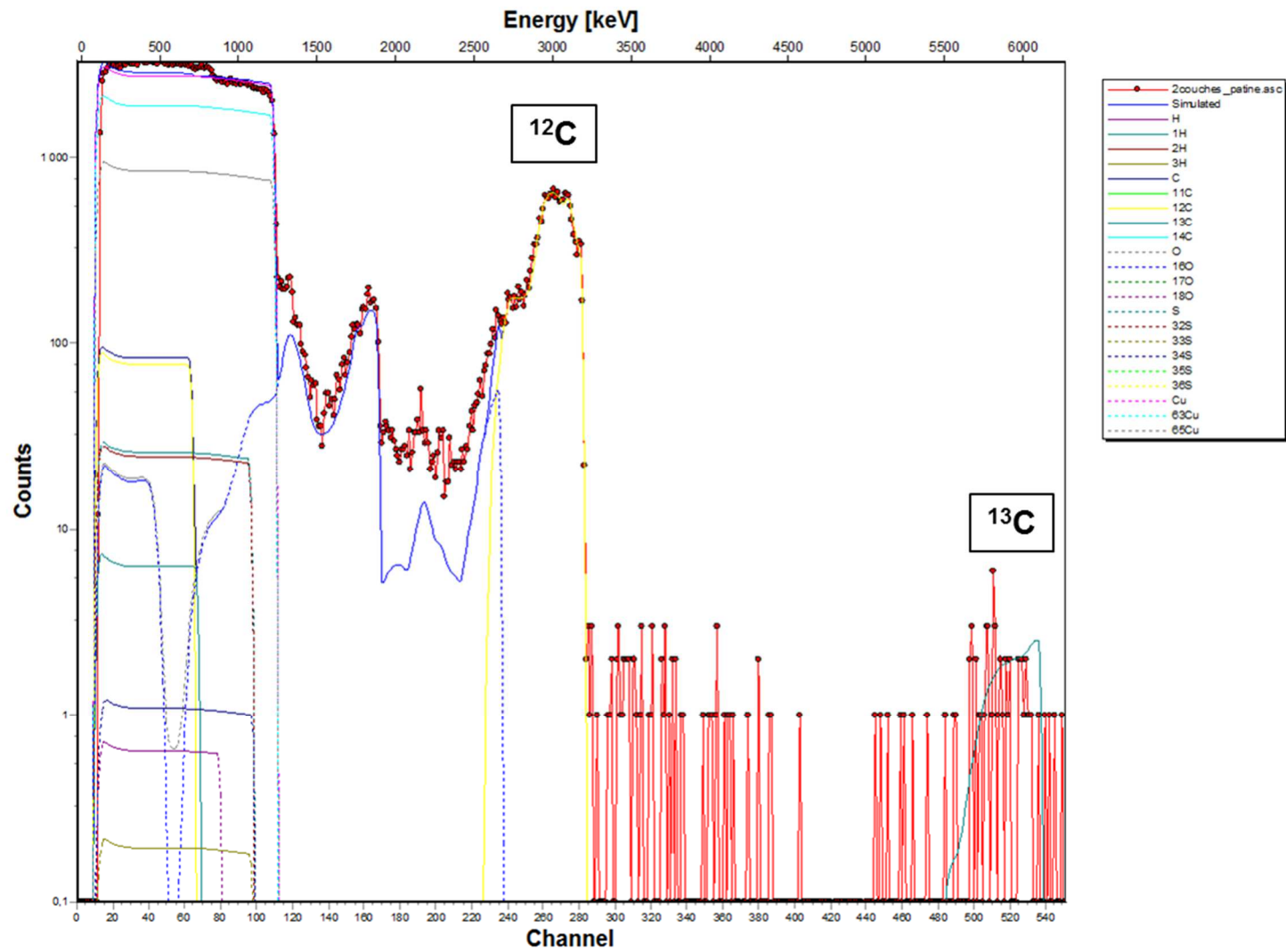


Figure II : Spectre expérimental et spectre simulé acquis sur la couche de corrosion de l'échantillon traité à l'acide décanoïque dopé au ^{13}C appliqué au pinceau en deux couches avec les contributions du cuivre, du carbone, de l'oxygène, du soufre, de l'hydrogène et de leurs isotopes naturels

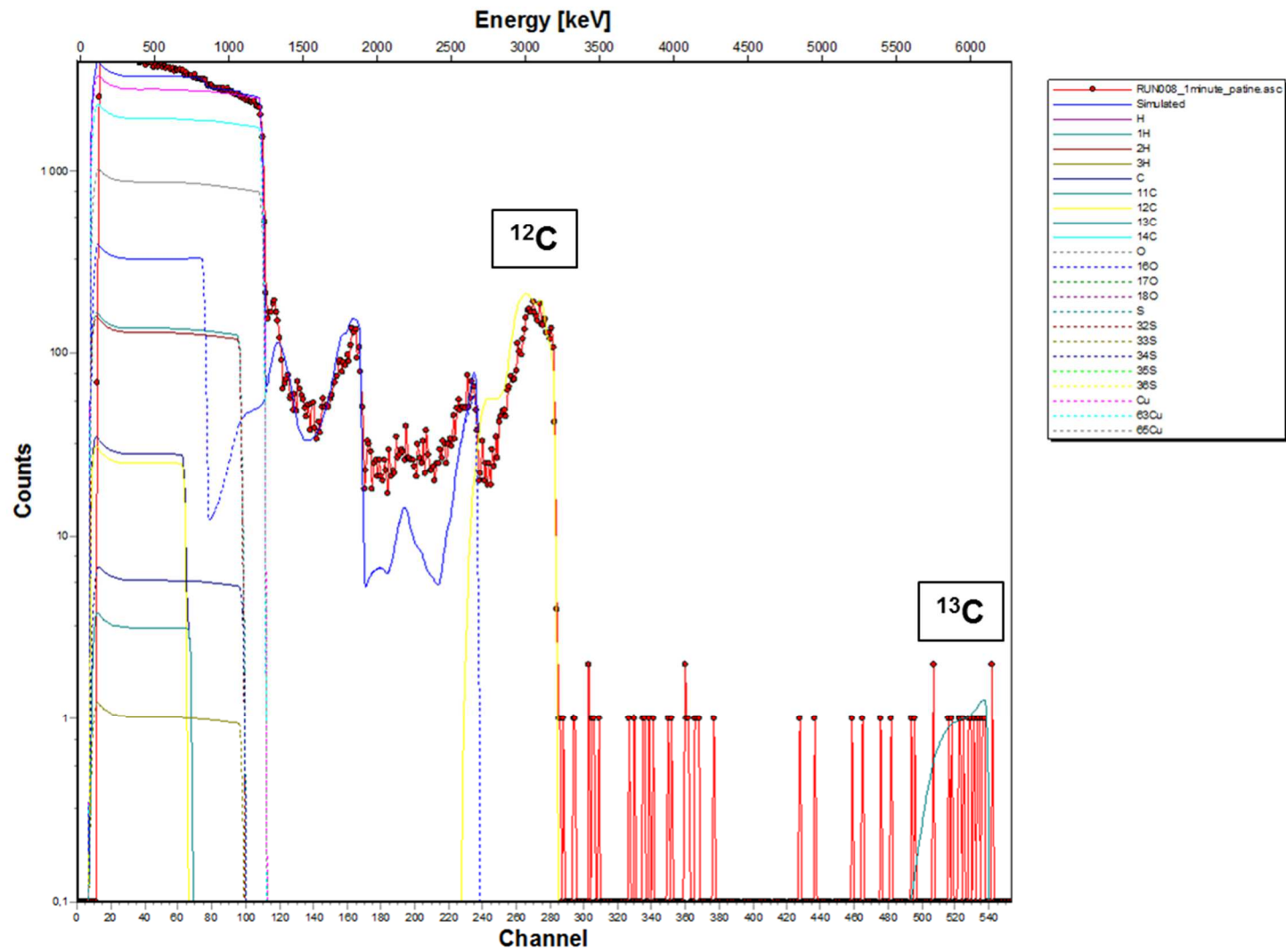


Figure III : Spectre expérimental et spectre simulé acquis sur la couche de corrosion de l'échantillon traité à l'acide décanoïque dopé au ^{13}C appliqué par immersion pendant 1 minute avec les contributions du cuivre, du carbone, de l'oxygène, du soufre, de l'hydrogène et de leurs isotopes naturels

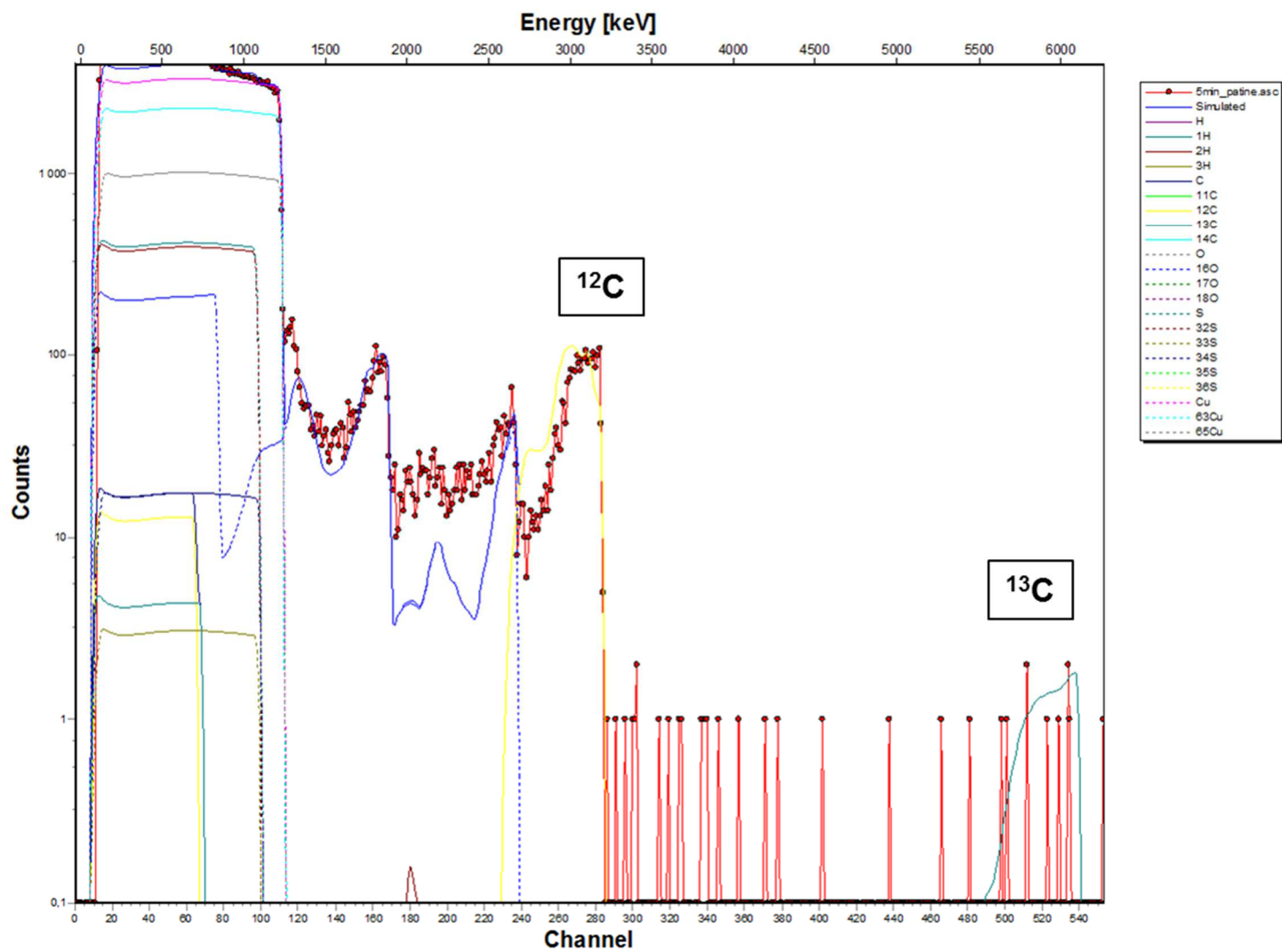


Figure IV : Spectre expérimental et spectre simulé acquis sur la couche de corrosion de l'échantillon traité à l'acide décanoïque dopé au ^{13}C appliqué par immersion pendant 5 minutes avec les contributions du cuivre, du carbone, de l'oxygène, du soufre, de l'hydrogène et de leurs isotopes naturels

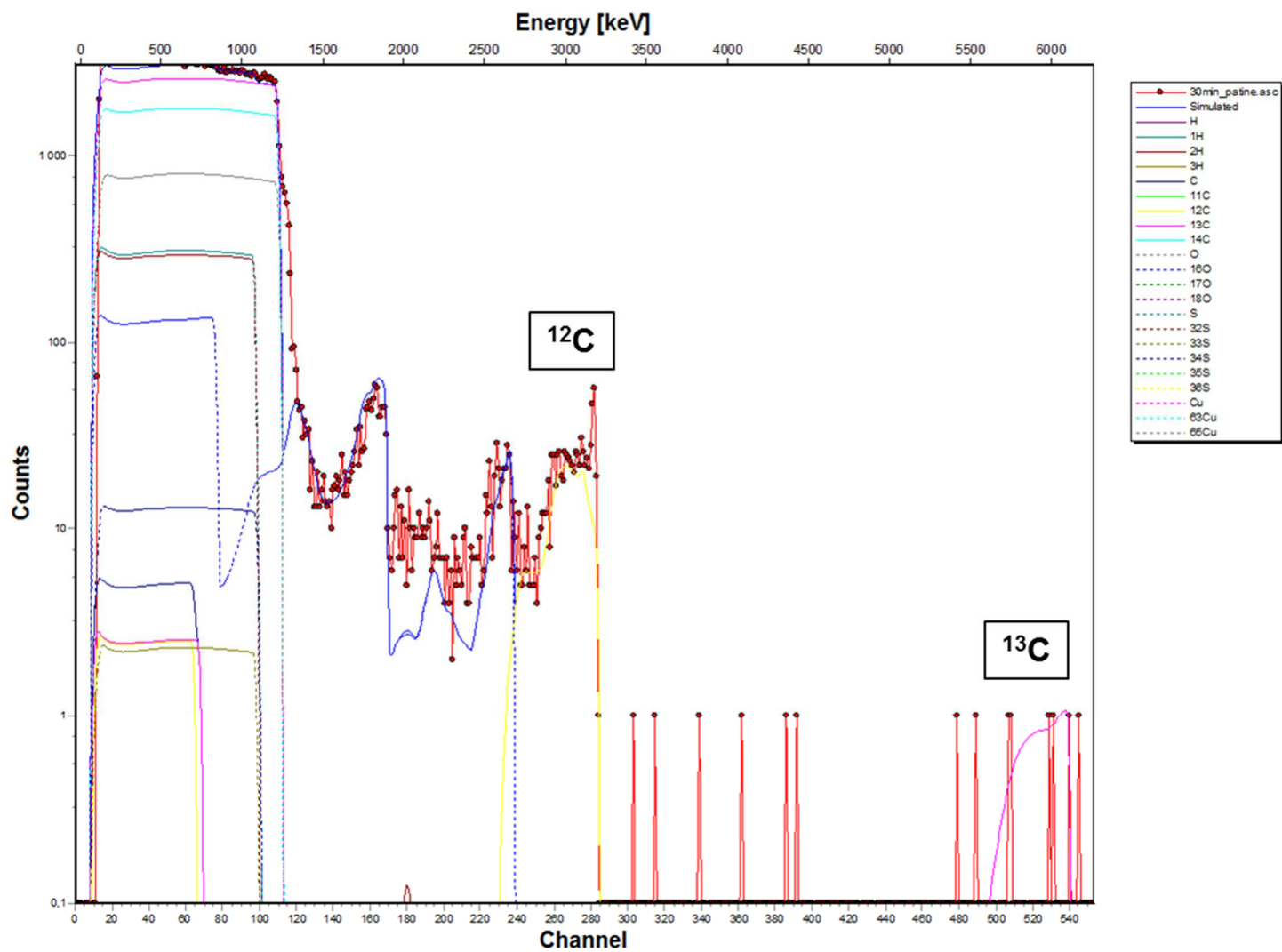


Figure V : Spectre expérimental et spectre simulé acquis sur la couche de corrosion de l'échantillon traité à l'acide décanoïque dopé au ^{13}C appliqué par immersion pendant 5 minutes avec les contributions du cuivre, du carbone, de l'oxygène, du soufre, de l'hydrogène et de leurs isotopes naturels

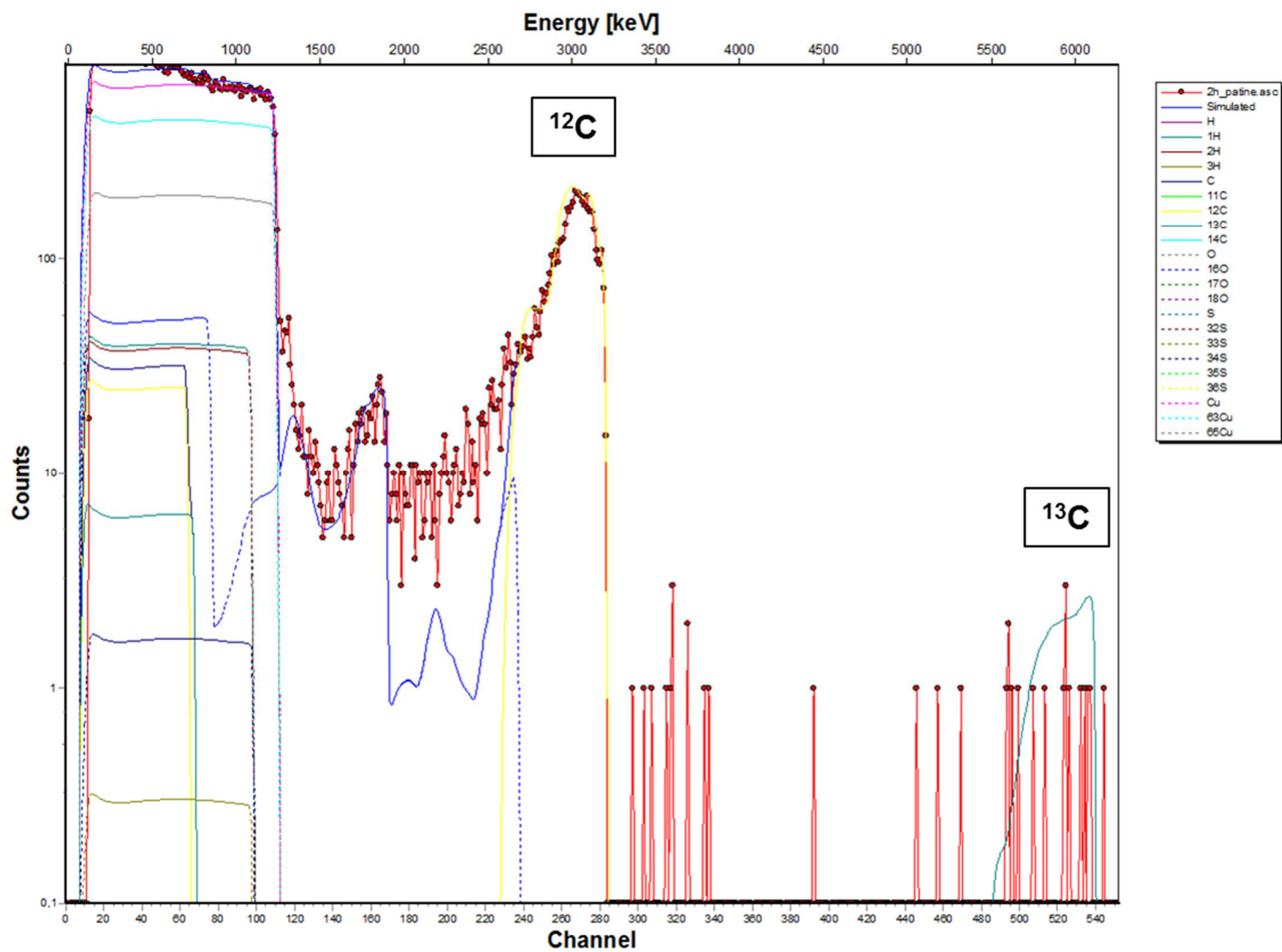


Figure VI : Spectre expérimental et spectre simulé acquis sur la couche de corrosion de l'échantillon traité à l'acide décanoïque dopé au ^{13}C appliqué par immersion pendant 30 minutes avec les contributions du cuivre, du carbone, de l'oxygène, du soufre, de l'hydrogène et de leurs isotopes naturels

Annexe 3 : Données profils microsonde ^{13}C

- Echantillon immergé pendant 1 minute dans $\text{H}^{13}\text{C}_{10}$

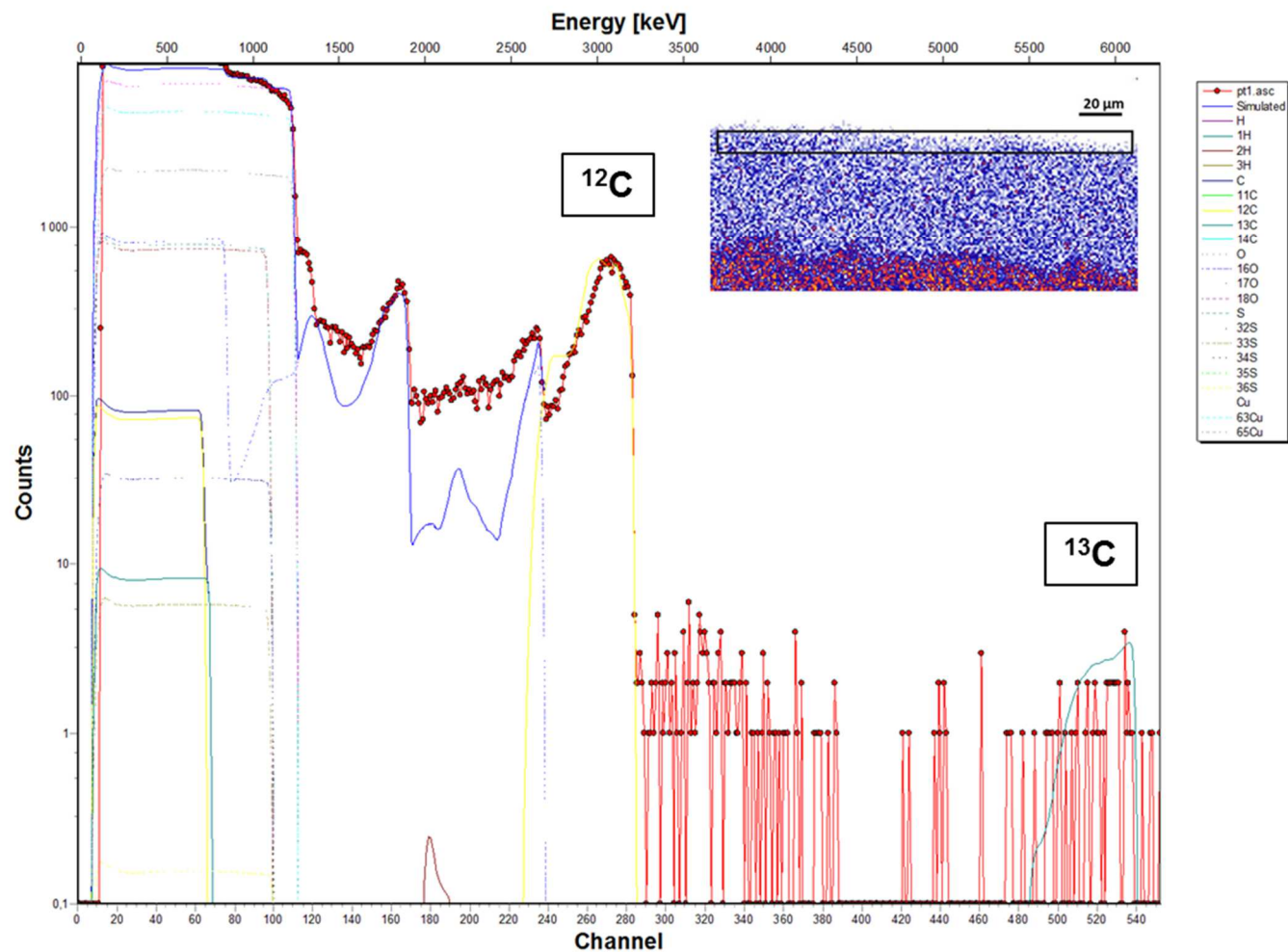


Figure VII : Spectre expérimental et spectre simulé acquis sur la zone 1 de la couche de corrosion de l'échantillon traité à l'acide décanoïque dopé au ^{13}C appliqué par immersion pendant 1 minute (zone représentée par le rectangle sur la cartographie PIXE du cuivre) avec les contributions du cuivre, du carbone, de l'oxygène, du soufre, de l'hydrogène et de leurs isotopes naturels

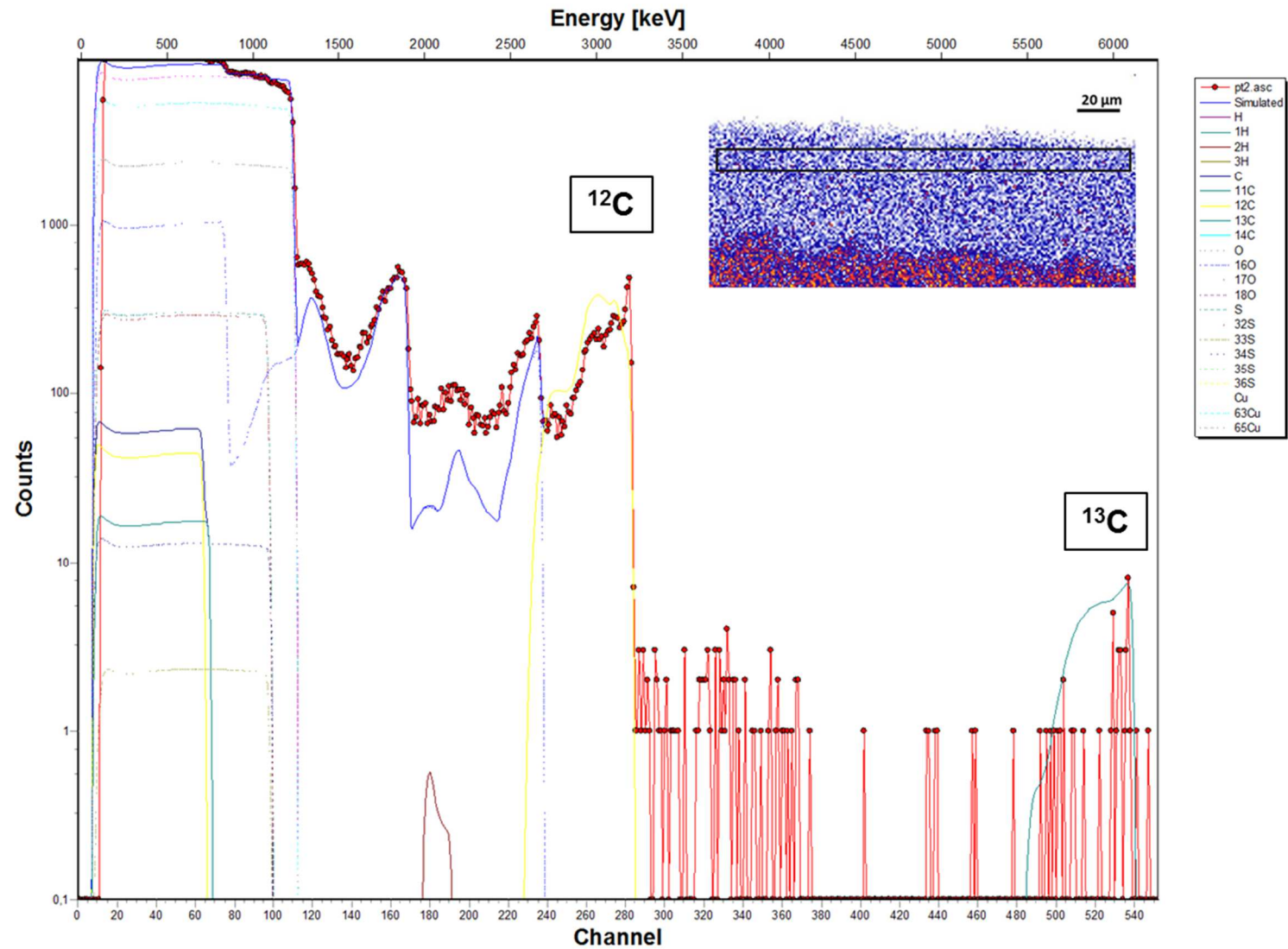


Figure VIII : Spectre expérimental et spectre simulé acquis sur la zone 2 de la couche de corrosion de l'échantillon traité à l'acide décanoïque dopé au ^{13}C appliqué par immersion pendant 1 minute (zone représentée par le rectangle sur la cartographie PIXE du cuivre) avec les contributions du cuivre, du carbone, de l'oxygène, du soufre, de l'hydrogène et de leurs isotopes naturels

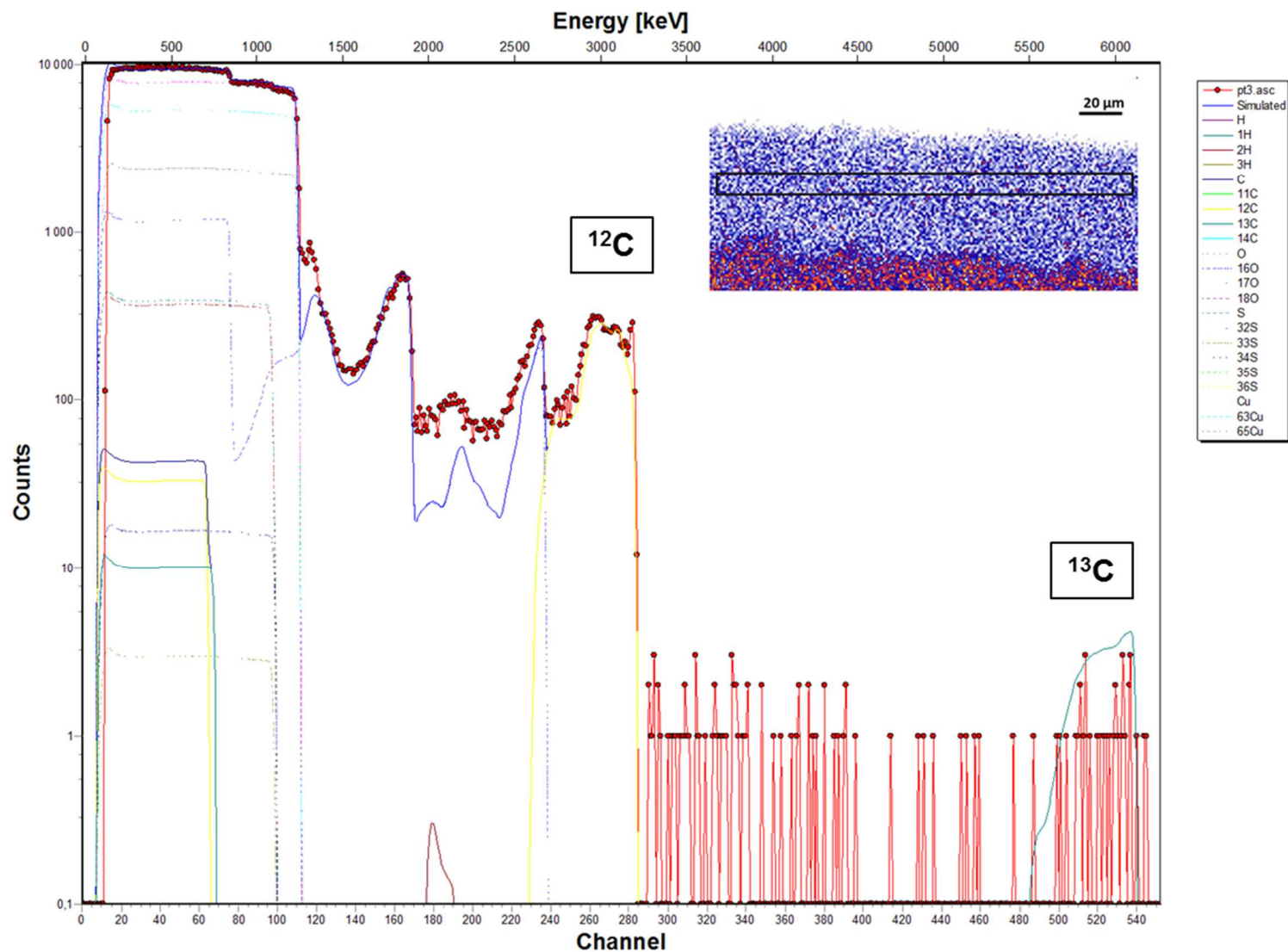


Figure IX : Spectre expérimental et spectre simulé acquis sur la zone 3 de la couche de corrosion de l'échantillon traité à l'acide décanoïque dopé au ^{13}C appliqué par immersion pendant 1 minute (zone représentée par le rectangle sur la cartographie PIXE du cuivre) avec les contributions du cuivre, du carbone, de l'oxygène, du soufre, de l'hydrogène et de leurs isotopes naturels

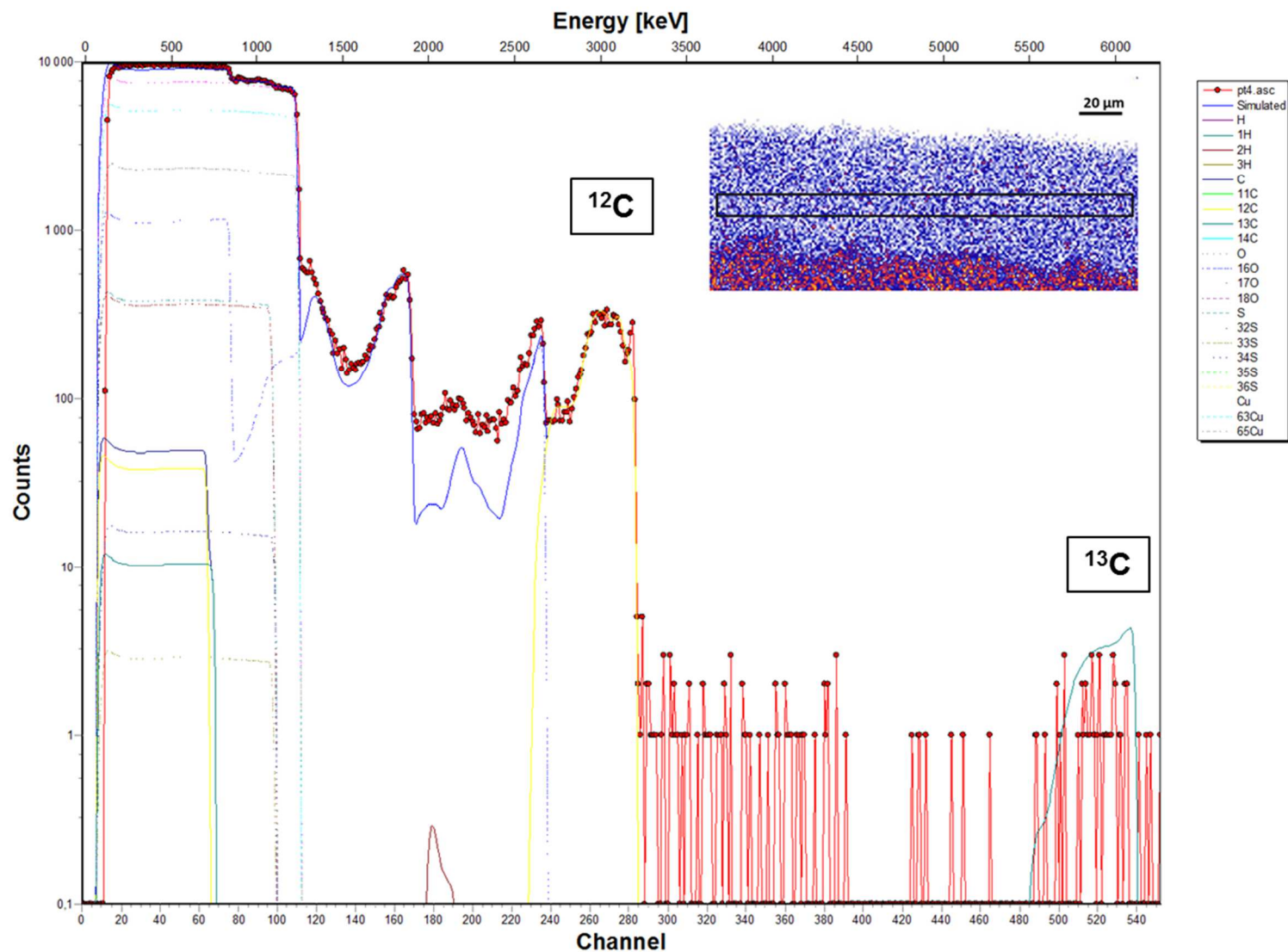


Figure X : Spectre expérimental et spectre simulé acquis sur la zone 4 de la couche de corrosion de l'échantillon traité à l'acide décanoïque dopé au ^{13}C appliqué par immersion pendant 1 minute (zone représentée par le rectangle sur la cartographie PIXE du cuivre) avec les contributions du cuivre, du carbone, de l'oxygène, du soufre, de l'hydrogène et de leurs isotopes naturels

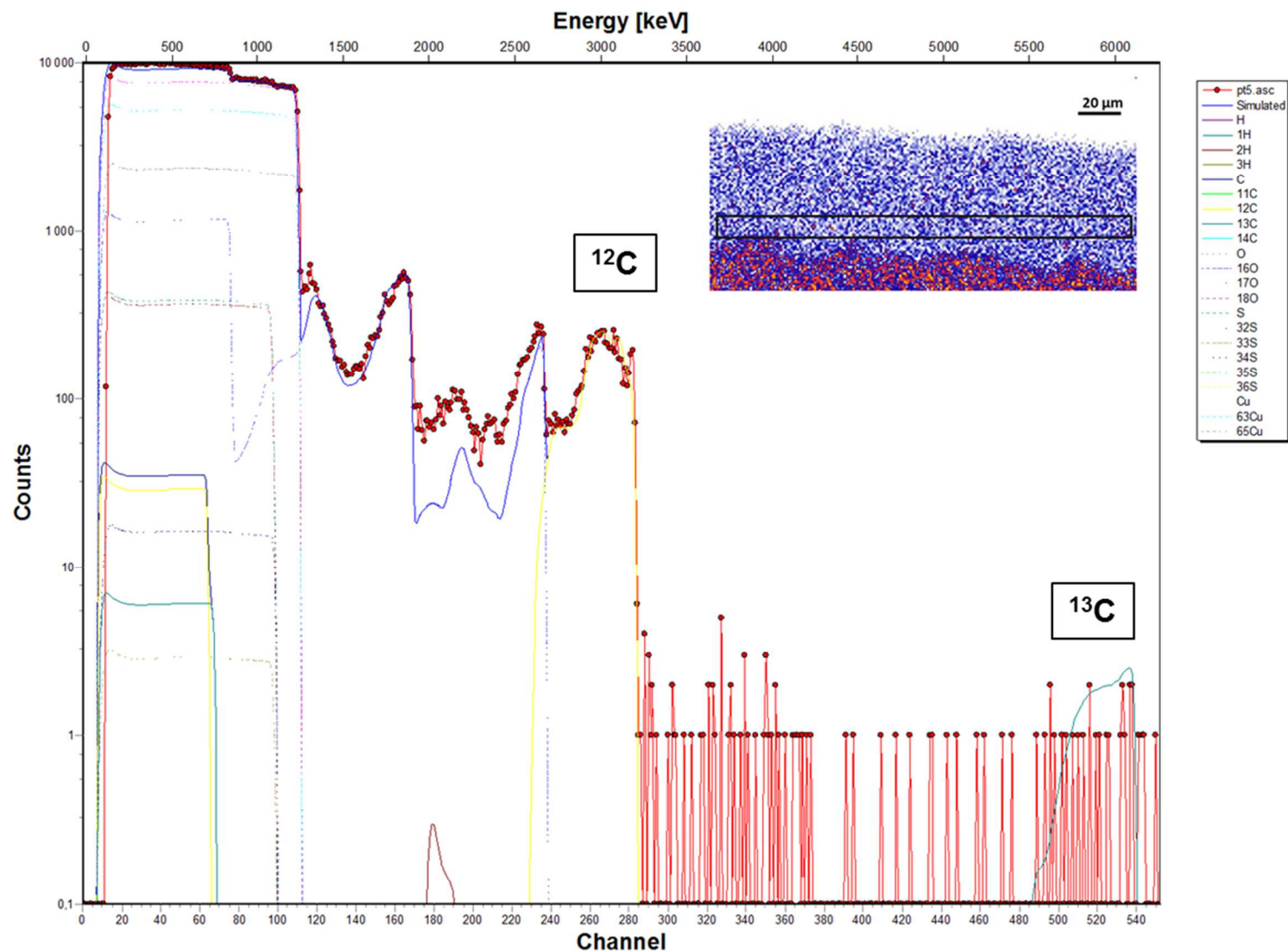


Figure XI : Spectre expérimental et spectre simulé acquis sur la zone 5 de la couche de corrosion de l'échantillon traité à l'acide décanoïque dopé au ^{13}C appliqué par immersion pendant 1 minute (zone représentée par le rectangle sur la cartographie PIXE du cuivre) avec les contributions du cuivre, du carbone, de l'oxygène, du soufre, de l'hydrogène et de leurs isotopes naturels

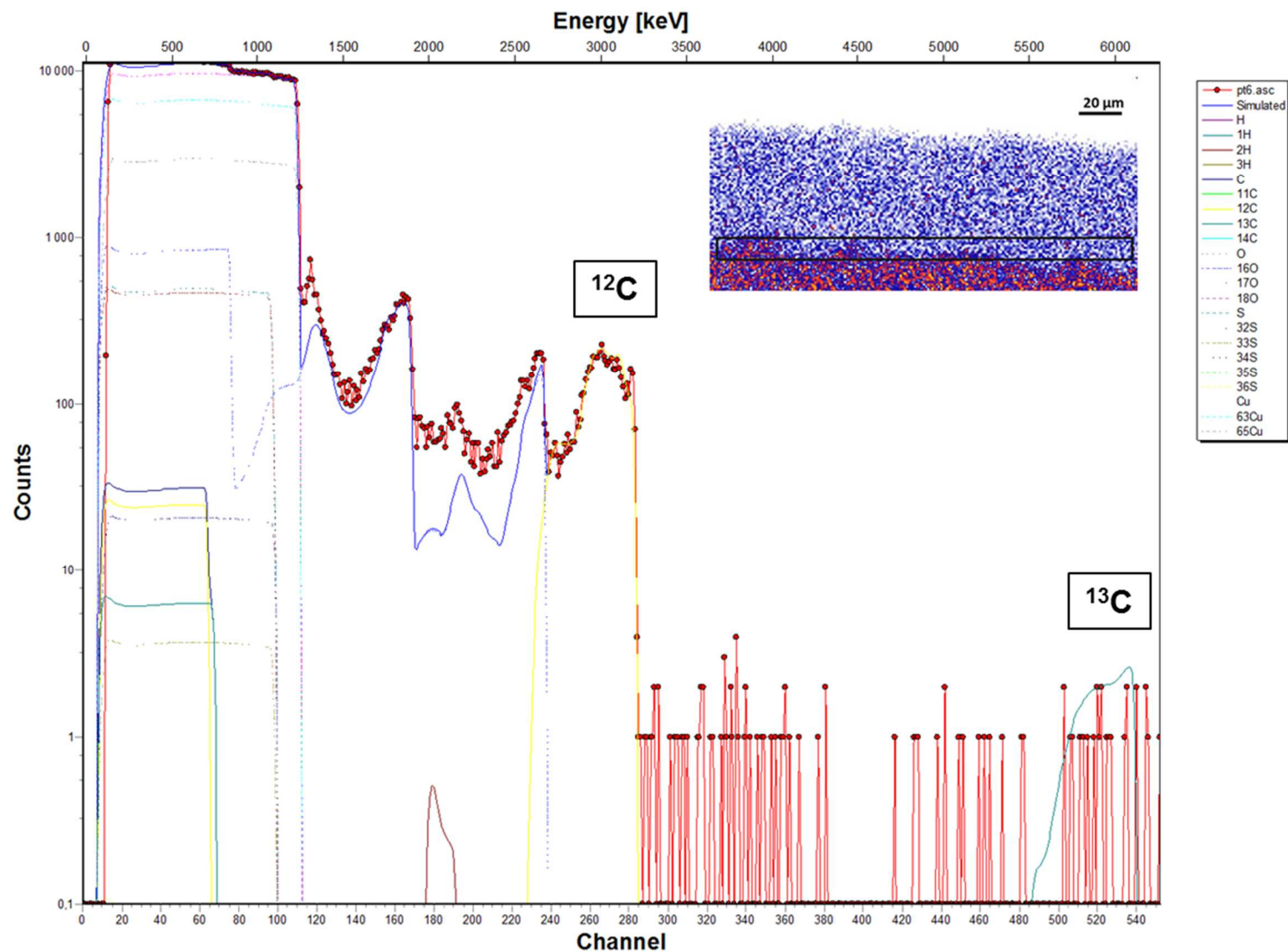


Figure XII : Spectre expérimental et spectre simulé acquis sur la zone 6 de la couche de corrosion de l'échantillon traité à l'acide décanoïque dopé au ^{13}C appliqué par immersion pendant 1 minute (zone représentée par le rectangle sur la cartographie PIXE du cuivre) avec les contributions du cuivre, du carbone, de l'oxygène, du soufre, de l'hydrogène et de leurs isotopes naturels

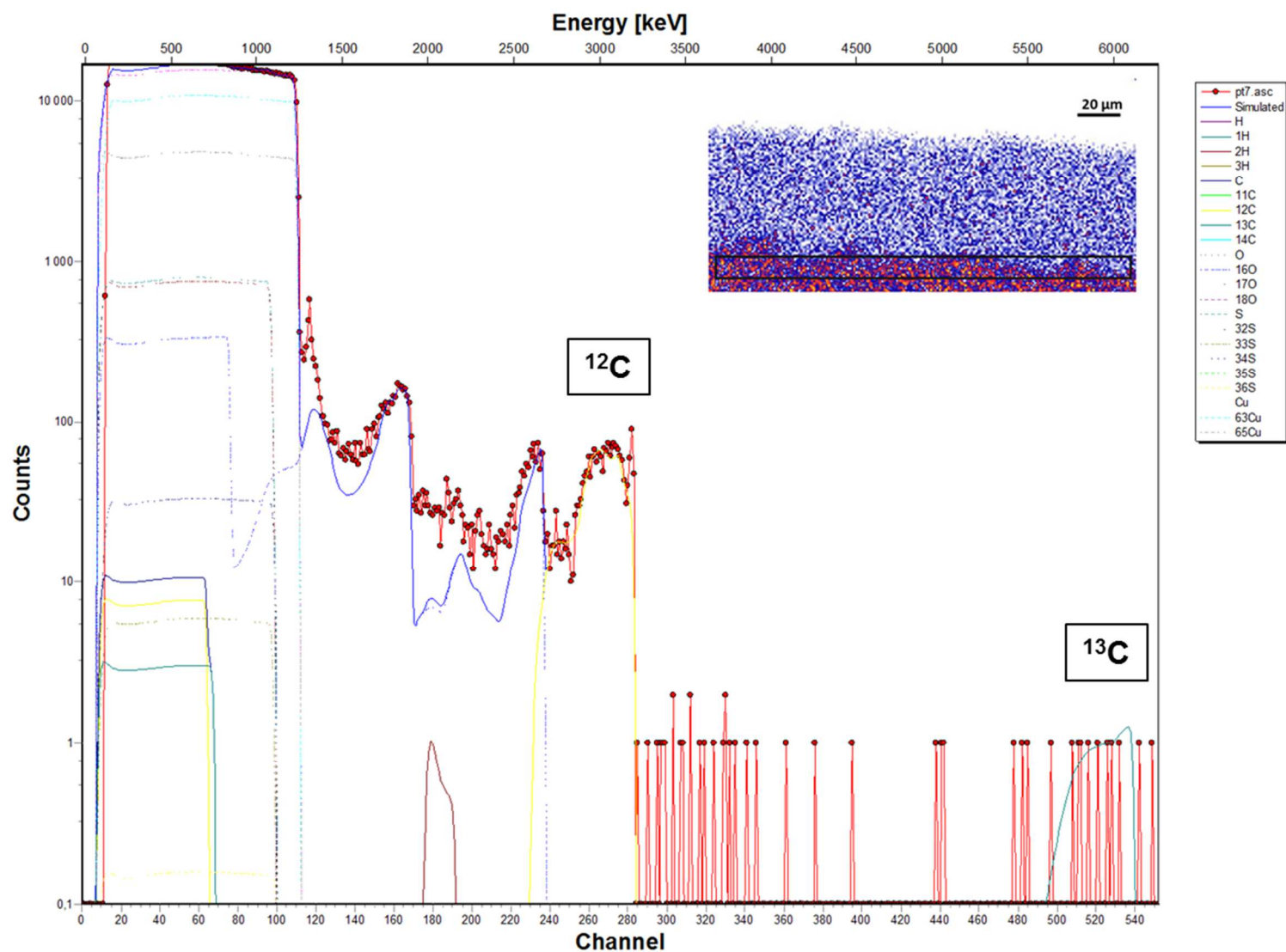


Figure XIII : Spectre expérimental et spectre simulé acquis sur la zone 7 de la couche de corrosion de l'échantillon traité à l'acide décanoïque dopé au ^{13}C appliqué par immersion pendant 1 minute (zone représentée par le rectangle sur la cartographie PIXE du cuivre) avec les contributions du cuivre, du carbone, de l'oxygène, du soufre, de l'hydrogène et de leurs isotopes naturels

- Echantillon immergé pendant 5 minutes dans $H^{13}C_{10}$

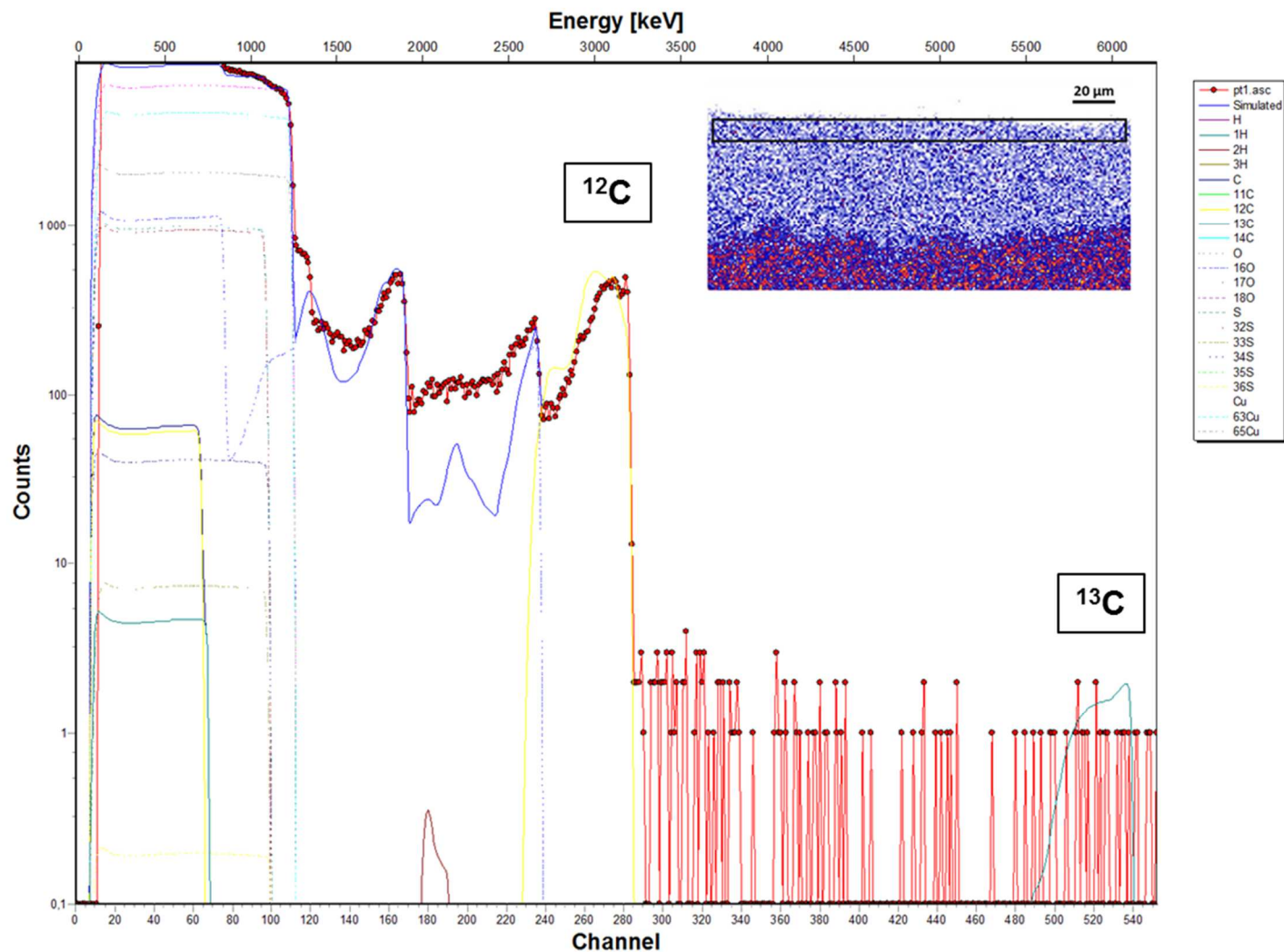


Figure XIV : Spectre expérimental et spectre simulé acquis sur la zone 1 de la couche de corrosion de l'échantillon traité à l'acide décanoïque dopé au ^{13}C appliqué par immersion pendant 5 minutes (zone représentée par le rectangle sur la cartographie PIXE du cuivre) avec les contributions du cuivre, du carbone, de l'oxygène, du soufre, de l'hydrogène et de leurs isotopes naturels

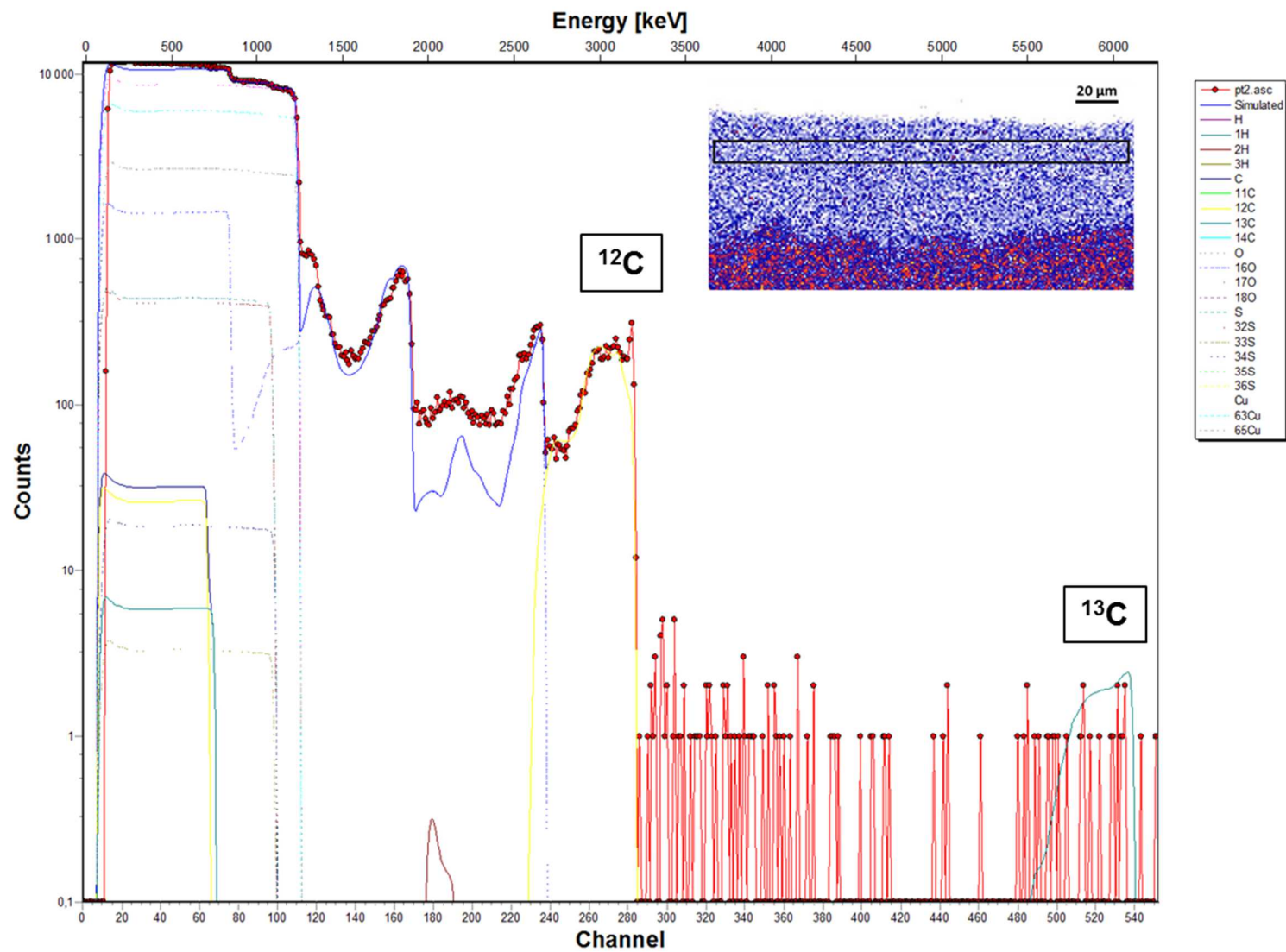


Figure XV : Spectre expérimental et spectre simulé acquis sur la zone 2 de la couche de corrosion de l'échantillon traité à l'acide décanoïque dopé au ^{13}C appliqué par immersion pendant 5 minutes (zone représentée par le rectangle sur la cartographie PIXE du cuivre) avec les contributions du cuivre, du carbone, de l'oxygène, du soufre, de l'hydrogène et de leurs isotopes naturels

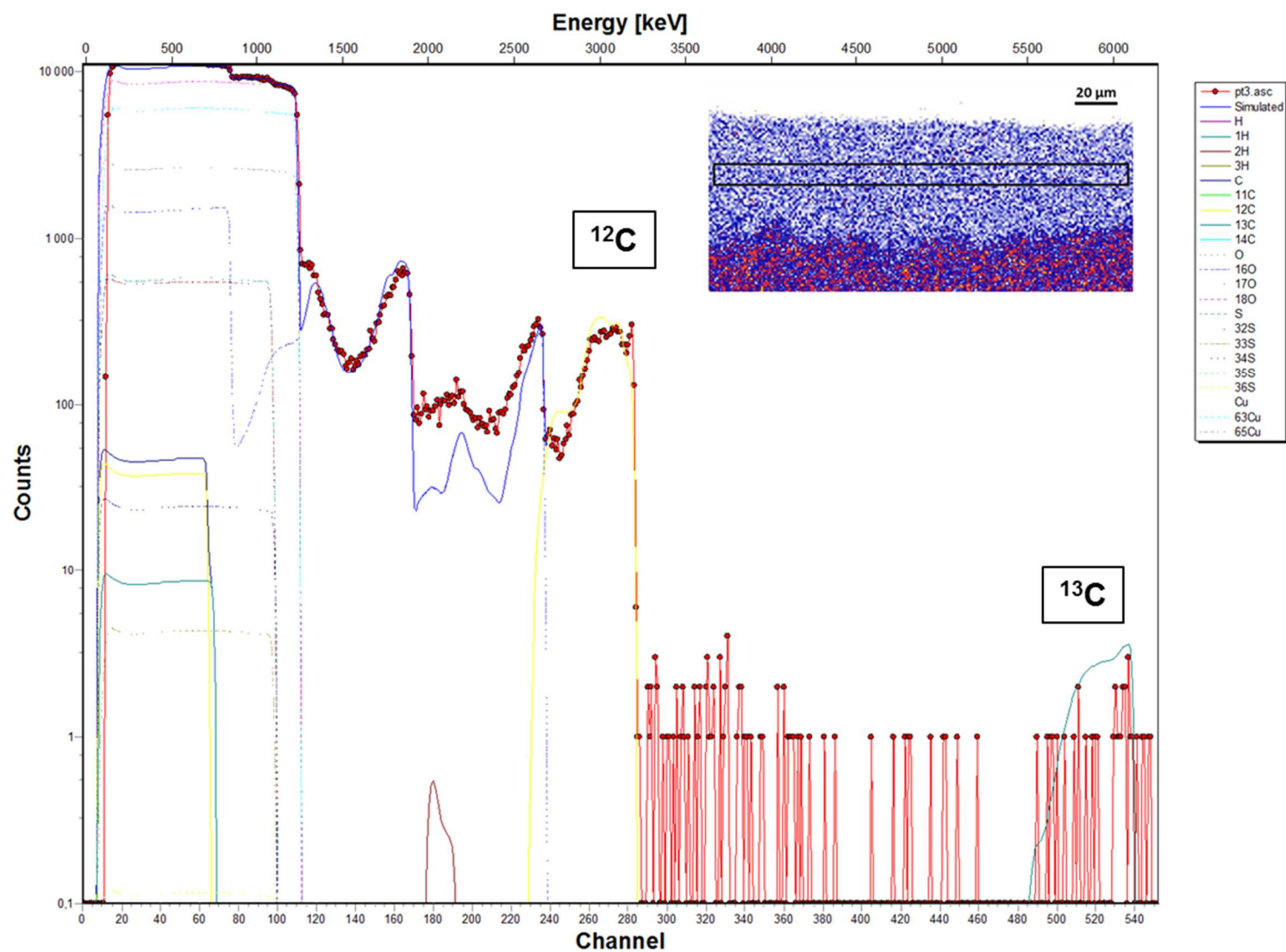


Figure XVI : Spectre expérimental et spectre simulé acquis sur la zone 3 de la couche de corrosion de l'échantillon traité à l'acide décanoïque dopé au ^{13}C appliqué par immersion pendant 5 minutes (zone représentée par le rectangle sur la cartographie PIXE du cuivre) avec les contributions du cuivre, du carbone, de l'oxygène, du soufre, de l'hydrogène et de leurs isotopes naturels

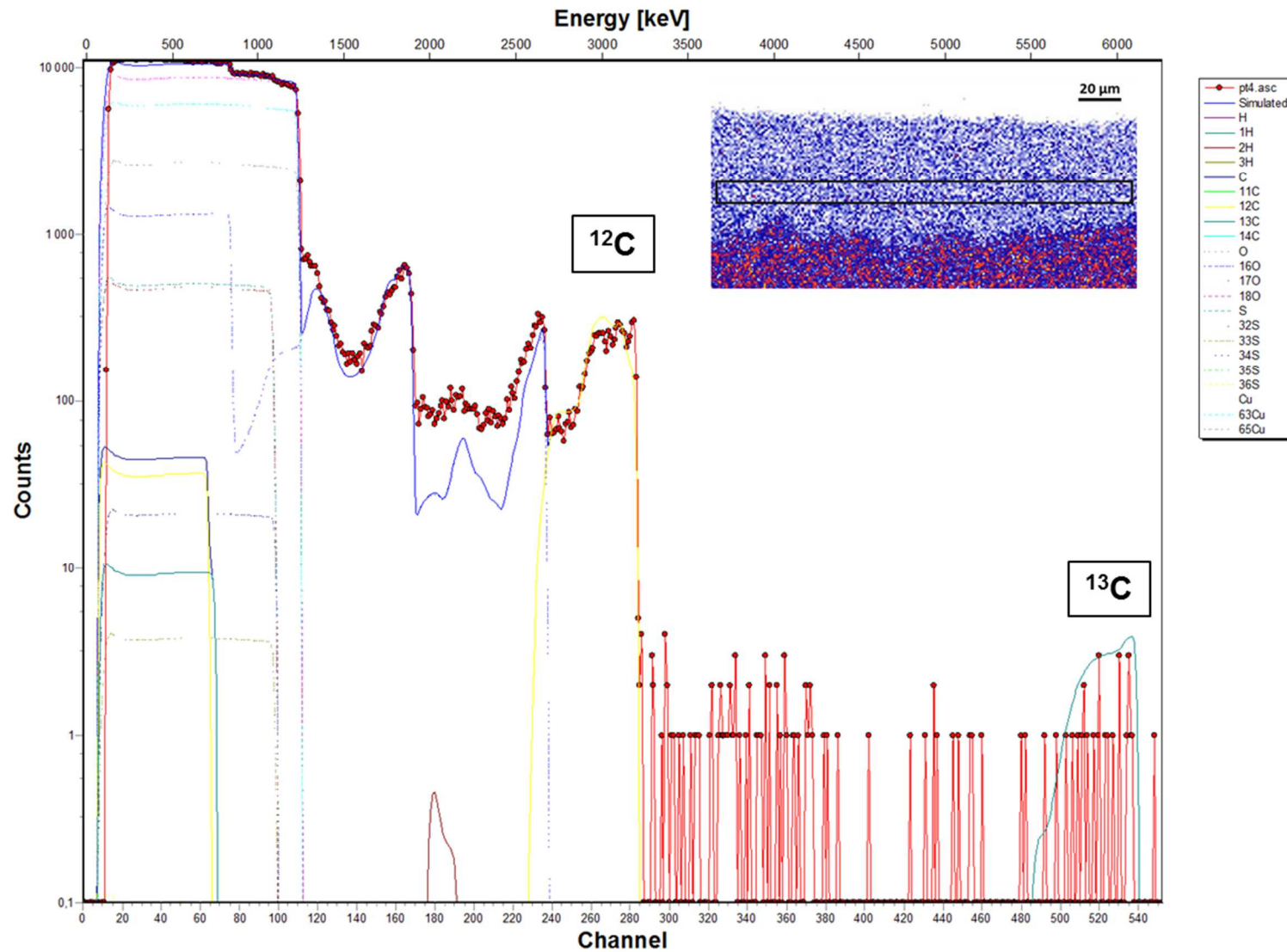


Figure XVII : Spectre expérimental et spectre simulé acquis sur la zone 4 de la couche de corrosion de l'échantillon traité à l'acide décanoïque dopé au ^{13}C appliqué par immersion pendant 5 minutes (zone représentée par le rectangle sur la cartographie PIXE du cuivre) avec les contributions du cuivre, du carbone, de l'oxygène, du soufre, de l'hydrogène et de leurs isotopes naturels

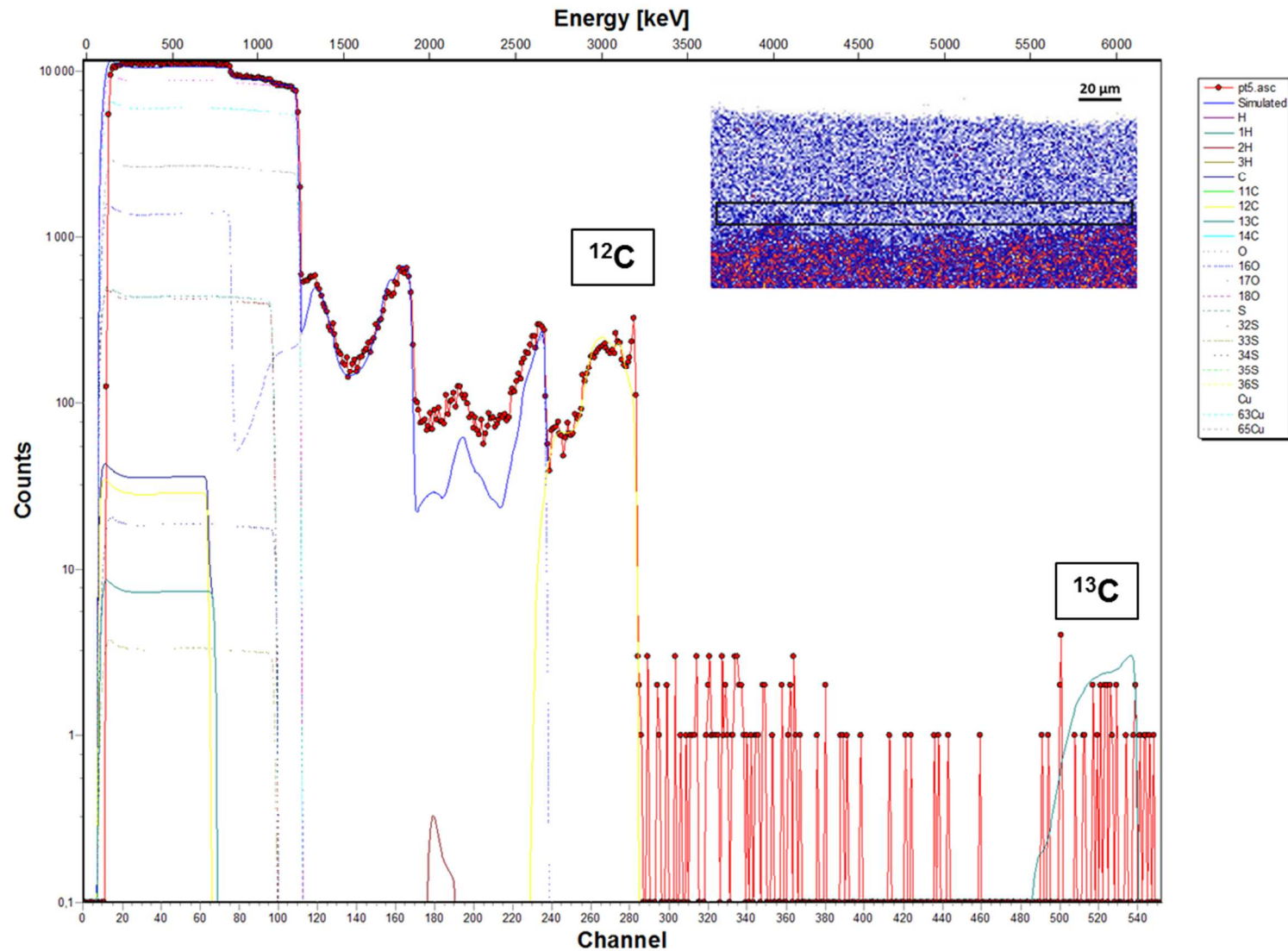


Figure XVIII : Spectre expérimental et spectre simulé acquis sur la zone 5 de la couche de corrosion de l'échantillon traité à l'acide décanoïque dopé au ^{13}C appliqué par immersion pendant 5 minutes (zone représentée par le rectangle sur la cartographie PIXE du cuivre) avec les contributions du cuivre, du carbone, de l'oxygène, du soufre, de l'hydrogène et de leurs isotopes naturels

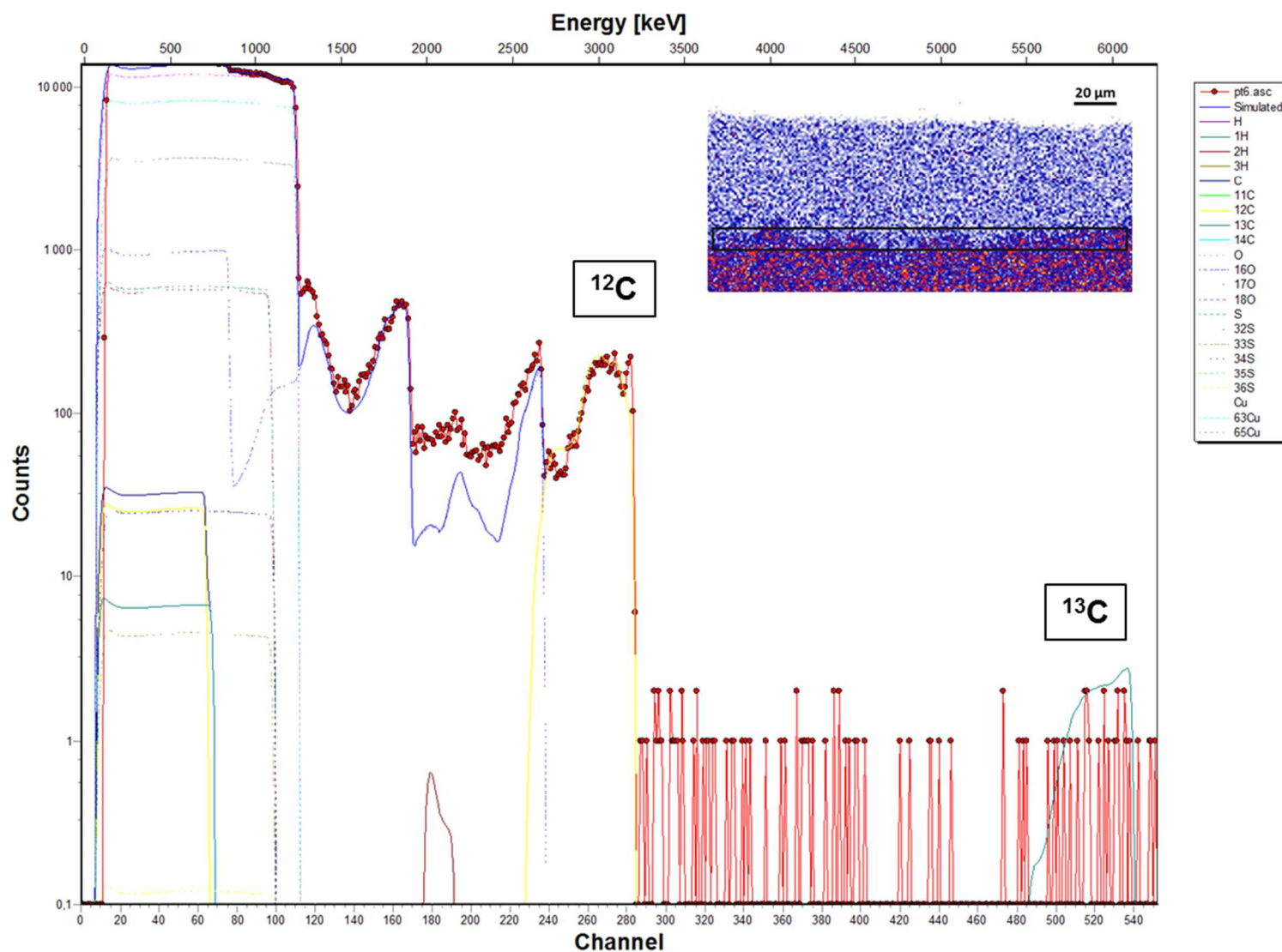


Figure XIX : Spectre expérimental et spectre simulé acquis sur la zone 6 de la couche de corrosion de l'échantillon traité à l'acide décanoïque dopé au ^{13}C appliqué par immersion pendant 5 minutes (zone représentée par le rectangle sur la cartographie PIXE du cuivre) avec les contributions du cuivre, du carbone, de l'oxygène, du soufre, de l'hydrogène et de leurs isotopes naturels

- Echantillon immergé pendant 30 minutes dans $H^{13}C_{10}$

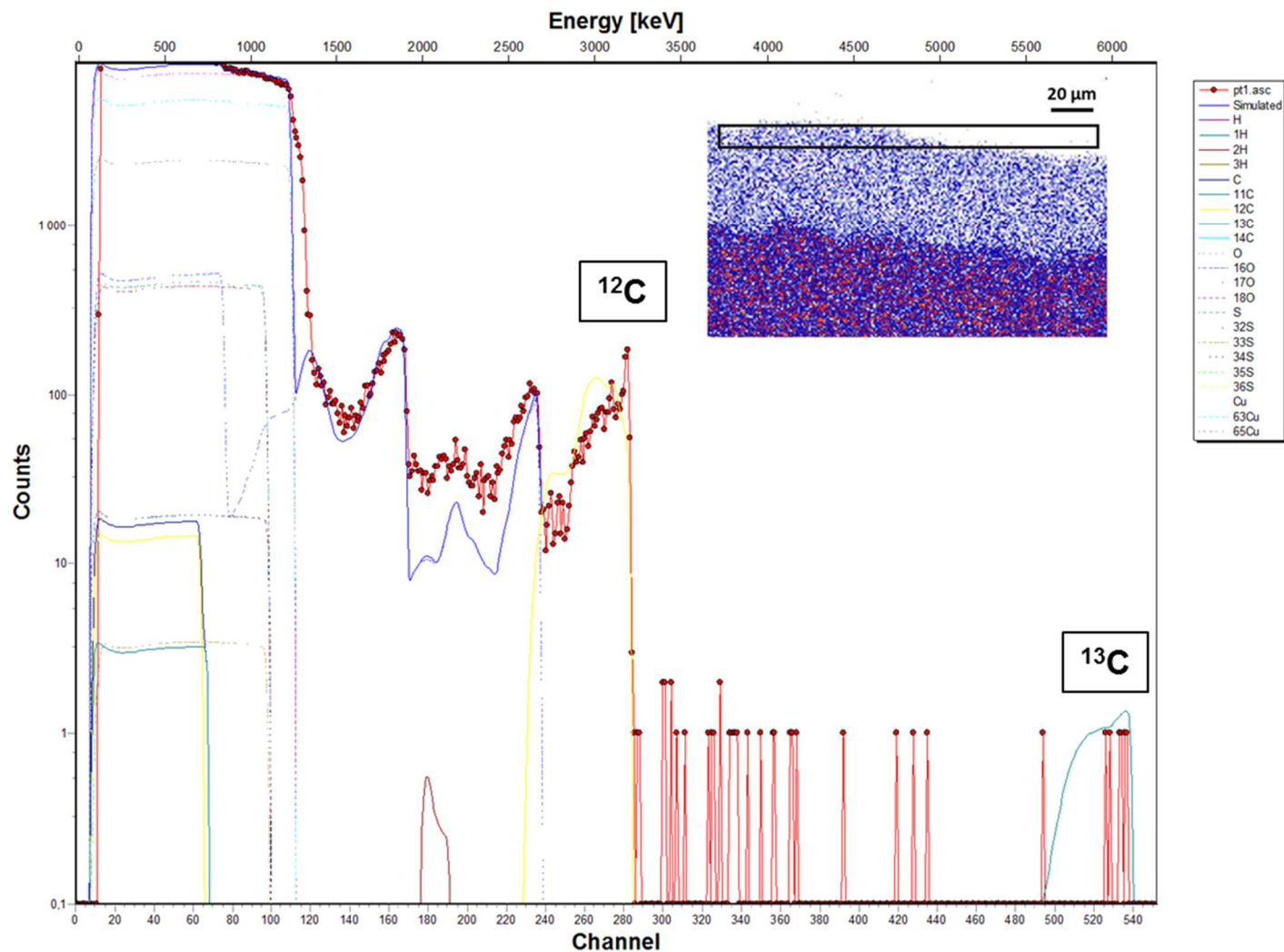


Figure XX : Spectre expérimental et spectre simulé acquis sur la zone 1 de la couche de corrosion de l'échantillon traité à l'acide décanoïque dopé au ^{13}C appliqué par immersion pendant 30 minutes (zone représentée par le rectangle sur la cartographie PIXE du cuivre) avec les contributions du cuivre, du carbone, de l'oxygène, du soufre, de l'hydrogène et de leurs isotopes naturels

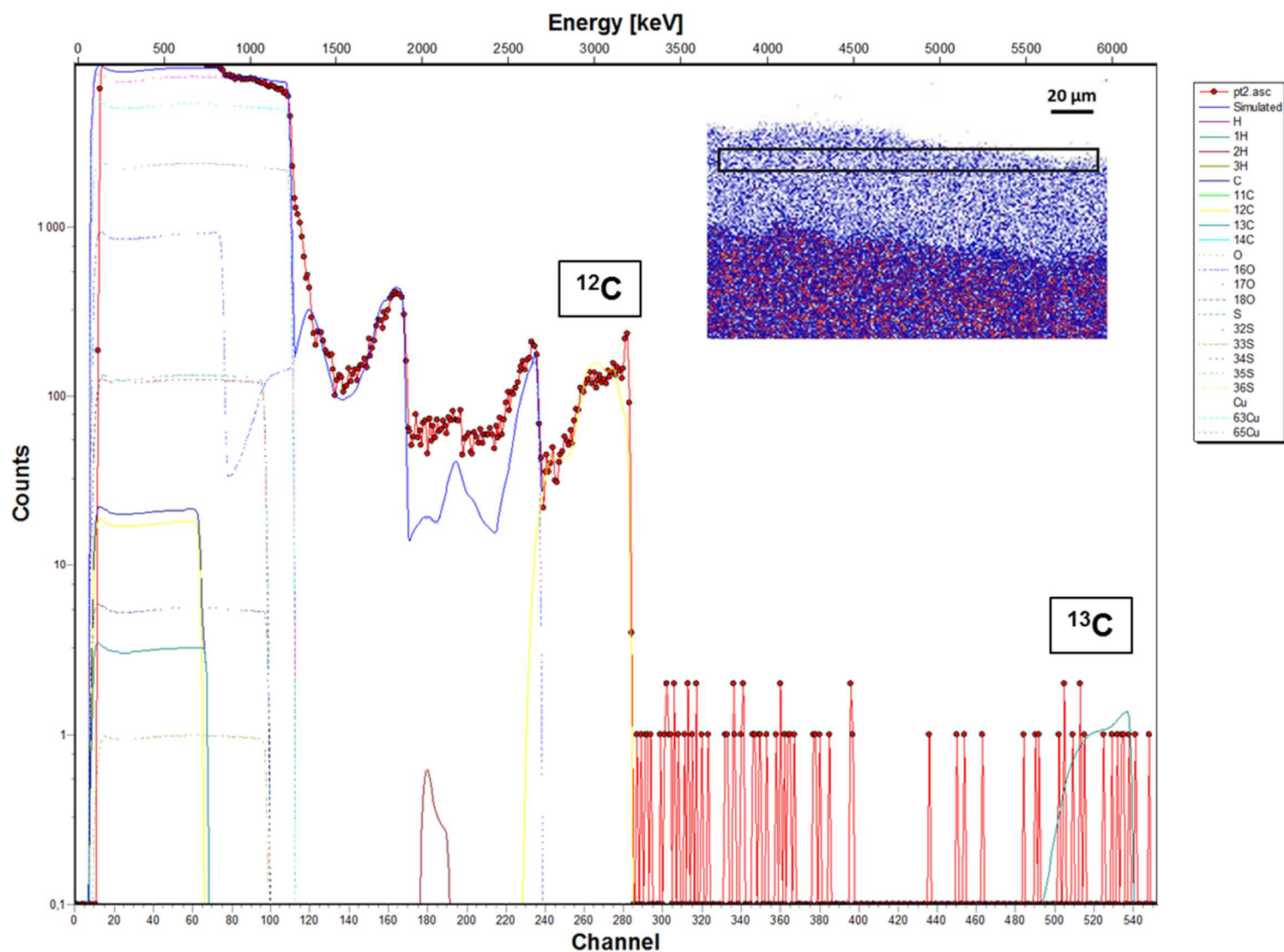


Figure XXI : Spectre expérimental et spectre simulé acquis sur la zone 2 de la couche de corrosion de l'échantillon traité à l'acide décanoïque dopé au ^{13}C appliqué par immersion pendant 30 minutes (zone représentée par le rectangle sur la cartographie PIXE du cuivre) avec les contributions du cuivre, du carbone, de l'oxygène, du soufre, de l'hydrogène et de leurs isotopes naturels

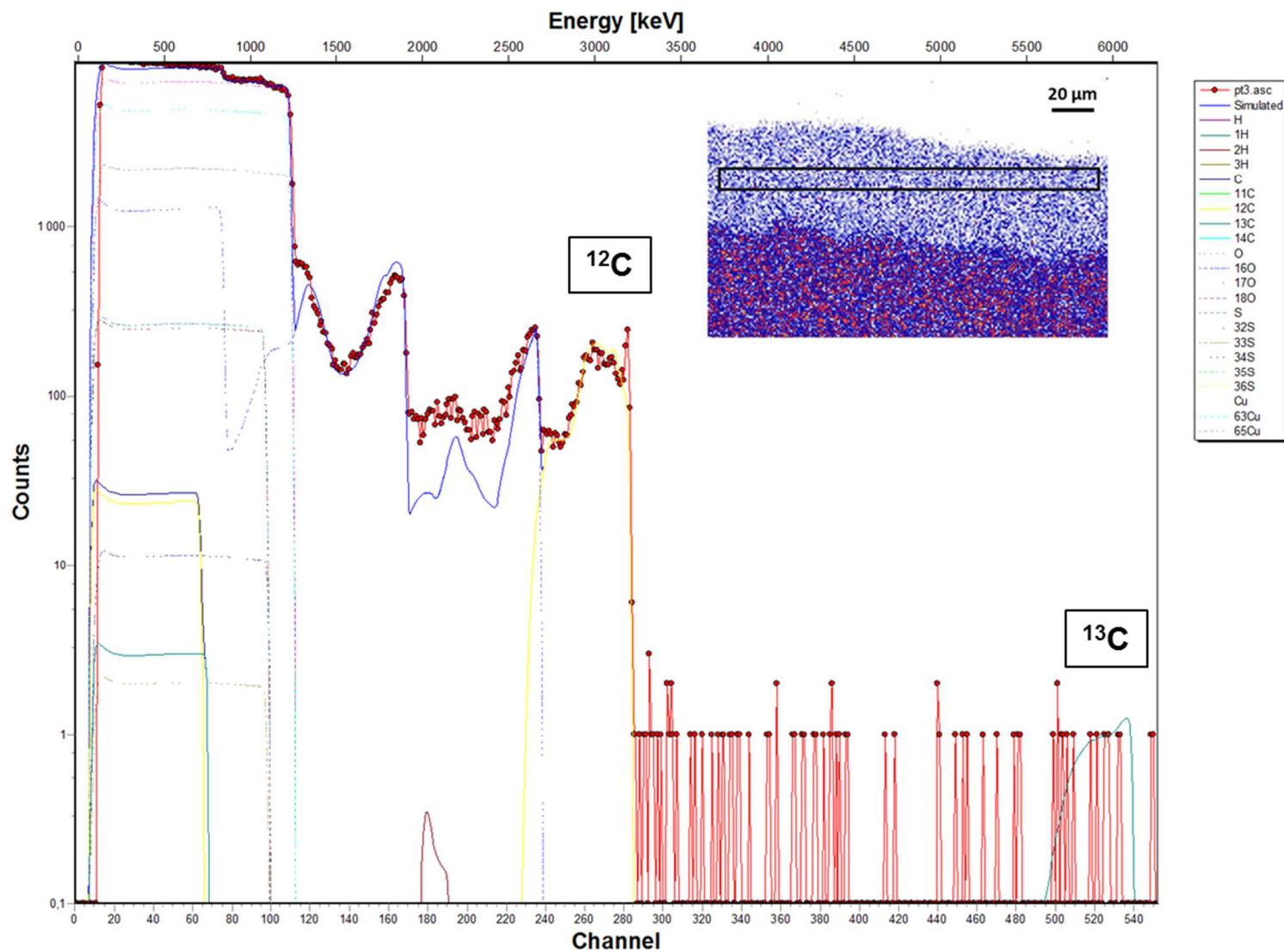


Figure XXII : Spectre expérimental et spectre simulé acquis sur la zone 3 de la couche de corrosion de l'échantillon traité à l'acide décanoïque dopé au ^{13}C appliqué par immersion pendant 30 minutes (zone représentée par le rectangle sur la cartographie PIXE du cuivre) avec les contributions du cuivre, du carbone, de l'oxygène, du soufre, de l'hydrogène et de leurs isotopes naturels

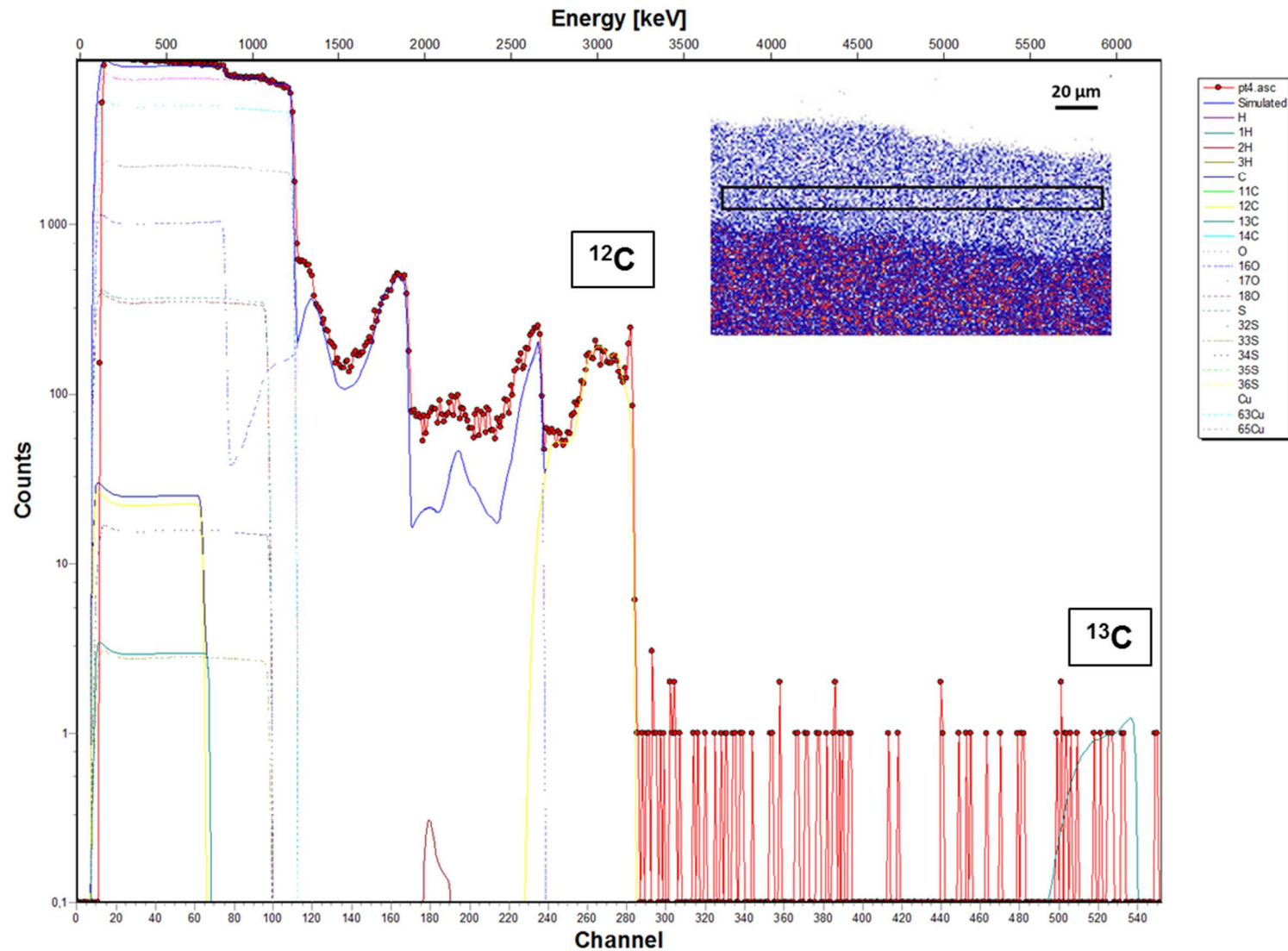


Figure XXIII : Spectre expérimental et spectre simulé acquis sur la zone 4 de la couche de corrosion de l'échantillon traité à l'acide décanoïque dopé au ^{13}C appliqué par immersion pendant 30 minutes (zone représentée par le rectangle sur la cartographie PIXE du cuivre) avec les contributions du cuivre, du carbone, de l'oxygène, du soufre, de l'hydrogène et de leurs isotopes naturels

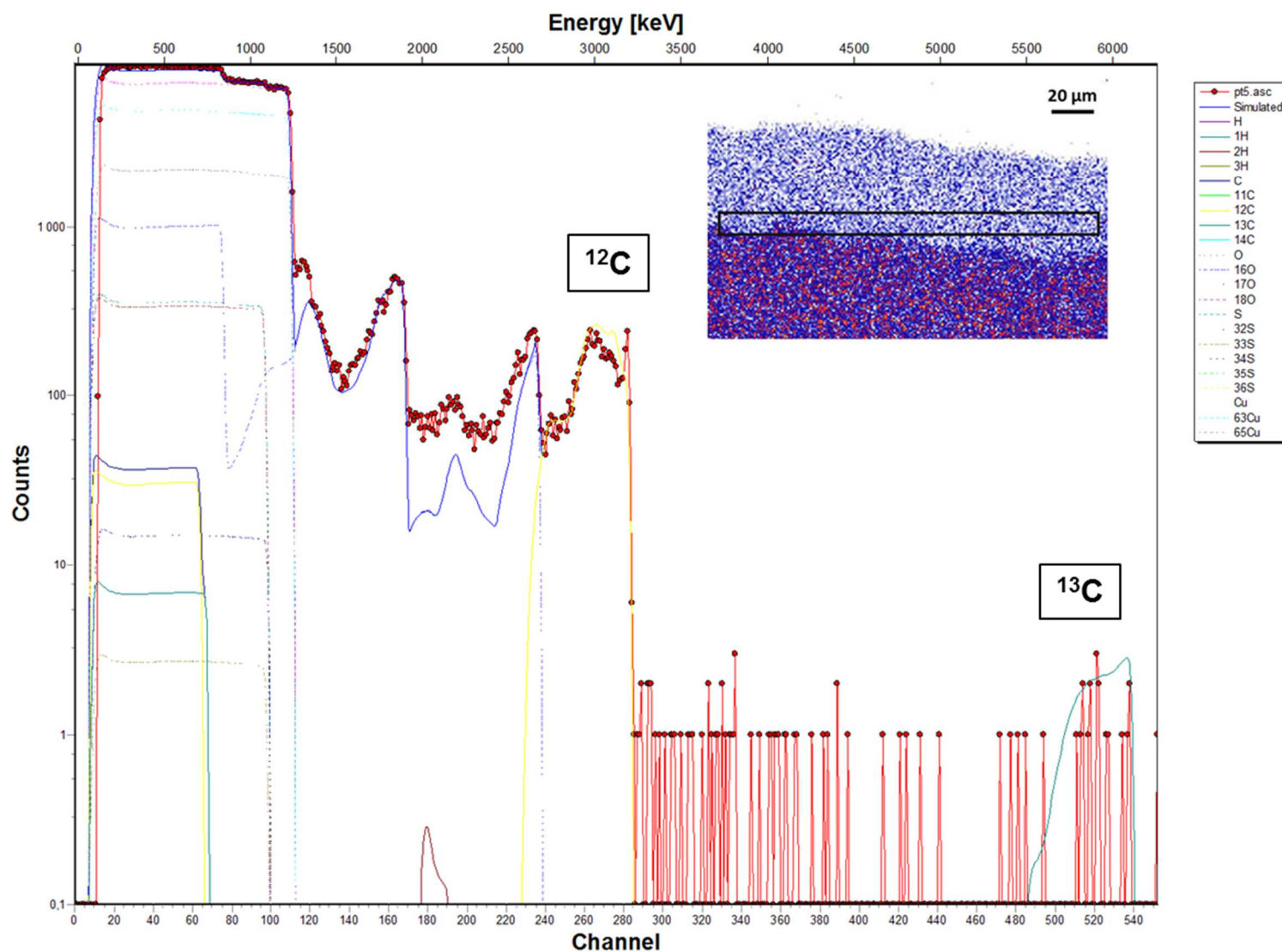


Figure XXIV : Spectre expérimental et spectre simulé acquis sur la zone 5 de la couche de corrosion de l'échantillon traité à l'acide décanoïque dopé au ^{13}C appliqué par immersion pendant 30 minutes (zone représentée par le rectangle sur la cartographie PIXE du cuivre) avec les contributions du cuivre, du carbone, de l'oxygène, du soufre, de l'hydrogène et de leurs isotopes naturels

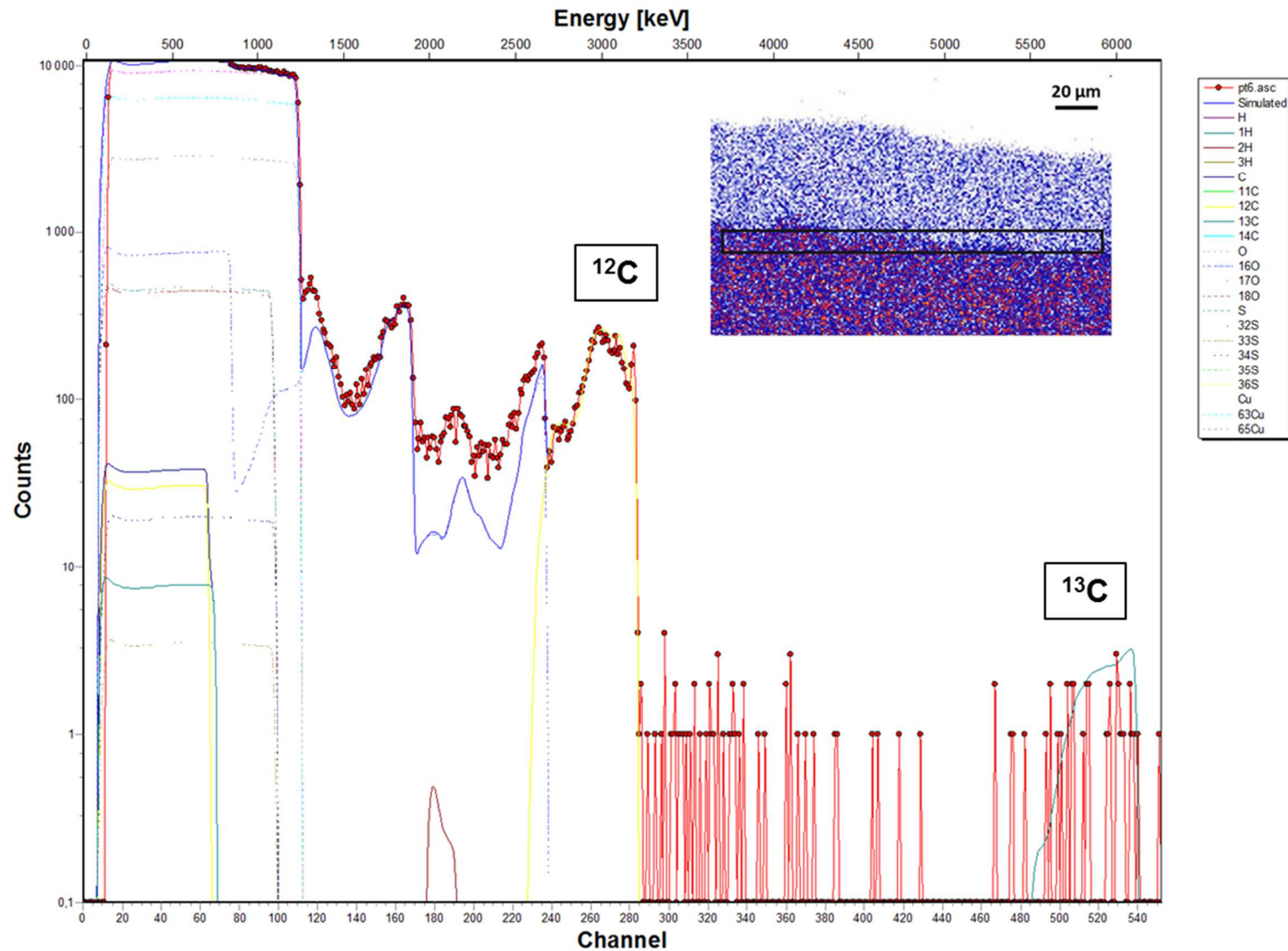


Figure XXV : Spectre expérimental et spectre simulé acquis sur la zone 6 de la couche de corrosion de l'échantillon traité à l'acide décanoïque dopé au ^{13}C appliqué par immersion pendant 30 minutes (zone représentée par le rectangle sur la cartographie PIXE du cuivre) avec les contributions du cuivre, du carbone, de l'oxygène, du soufre, de l'hydrogène et de leurs isotopes naturels

- Echantillon immergé pendant 2 heures dans $H^{13}C_{10}$

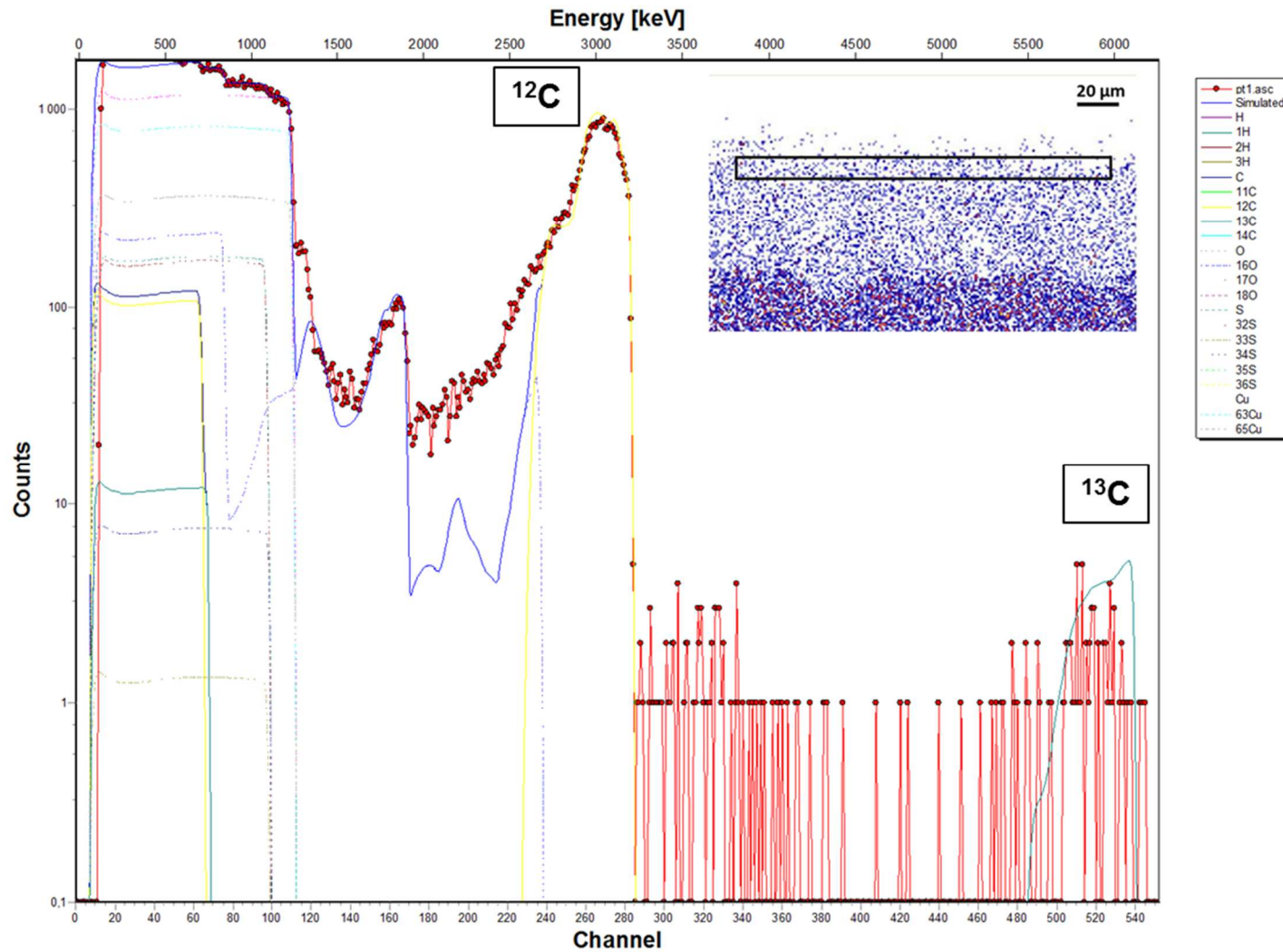


Figure XXVI : Spectre expérimental et spectre simulé acquis sur la zone 1 de la couche de corrosion de l'échantillon traité à l'acide décanoïque dopé au ^{13}C appliqué par immersion pendant 2 heures (zone représentée par le rectangle sur la cartographie PIXE du cuivre) avec les contributions du cuivre, du carbone, de l'oxygène, du soufre, de l'hydrogène et de leurs isotopes naturels

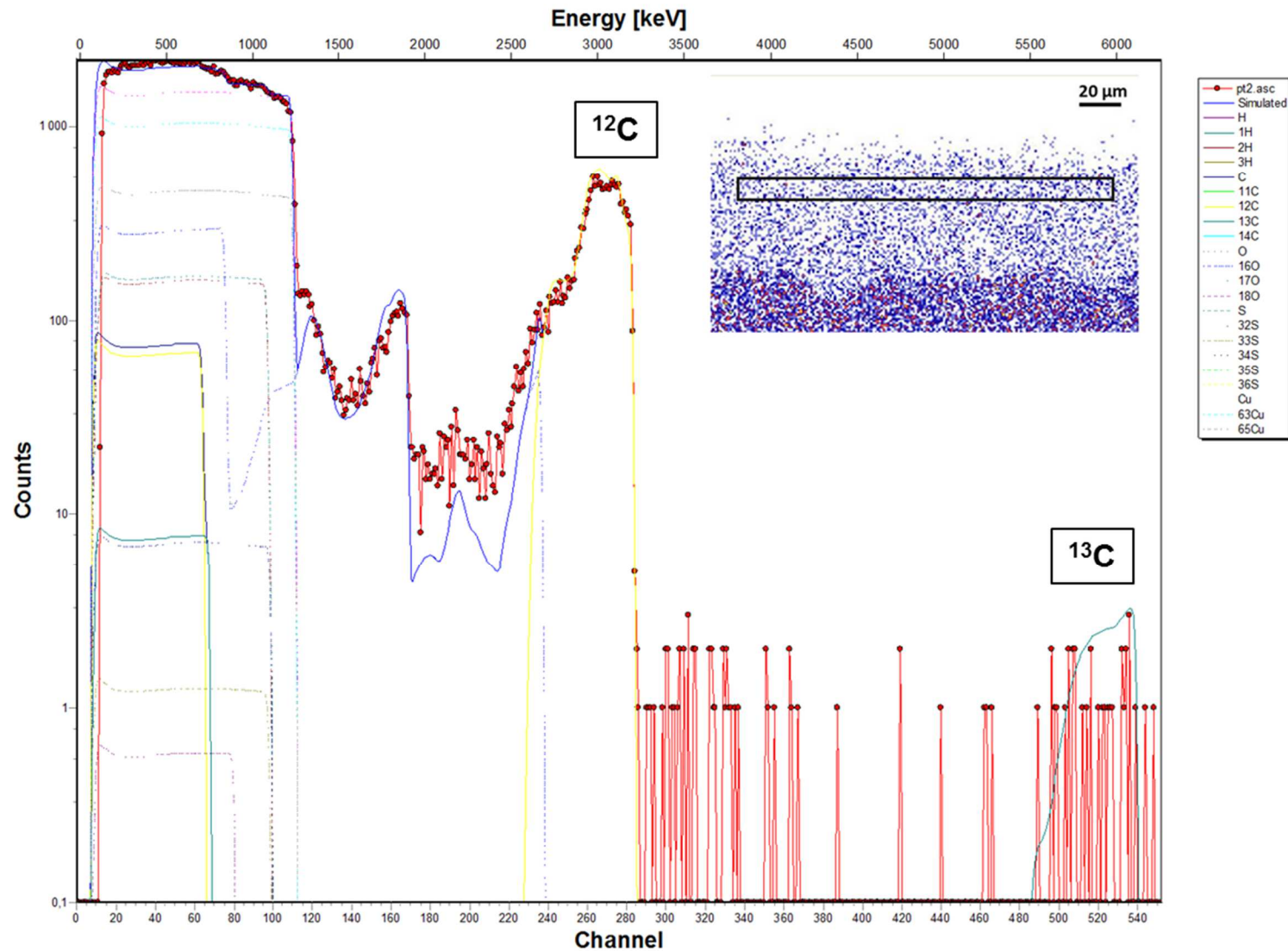


Figure XXVII : Spectre expérimental et spectre simulé acquis sur la zone 2 de la couche de corrosion de l'échantillon traité à l'acide décanoïque dopé au ^{13}C appliqué par immersion pendant 2 heures (zone représentée par le rectangle sur la cartographie PIXE du cuivre) avec les contributions du cuivre, du carbone, de l'oxygène, du soufre, de l'hydrogène et de leurs isotopes naturels

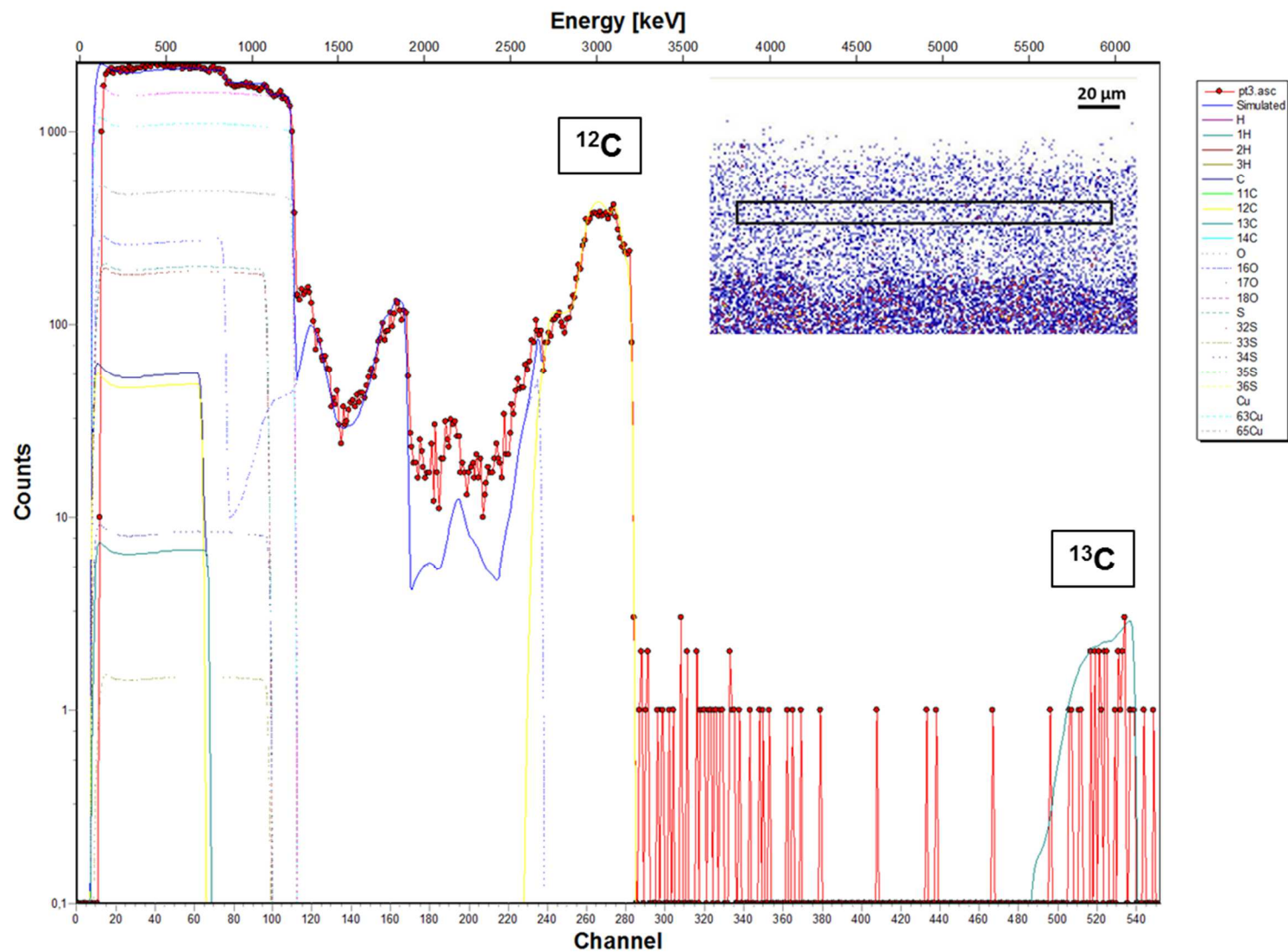


Figure XXVIII : Spectre expérimental et spectre simulé acquis sur la zone 3 de la couche de corrosion de l'échantillon traité à l'acide décanoïque dopé au ^{13}C appliqué par immersion pendant 2 heures (zone représentée par le rectangle sur la cartographie PIXE du cuivre) avec les contributions du cuivre, du carbone, de l'oxygène, du soufre, de l'hydrogène et de leurs isotopes naturels

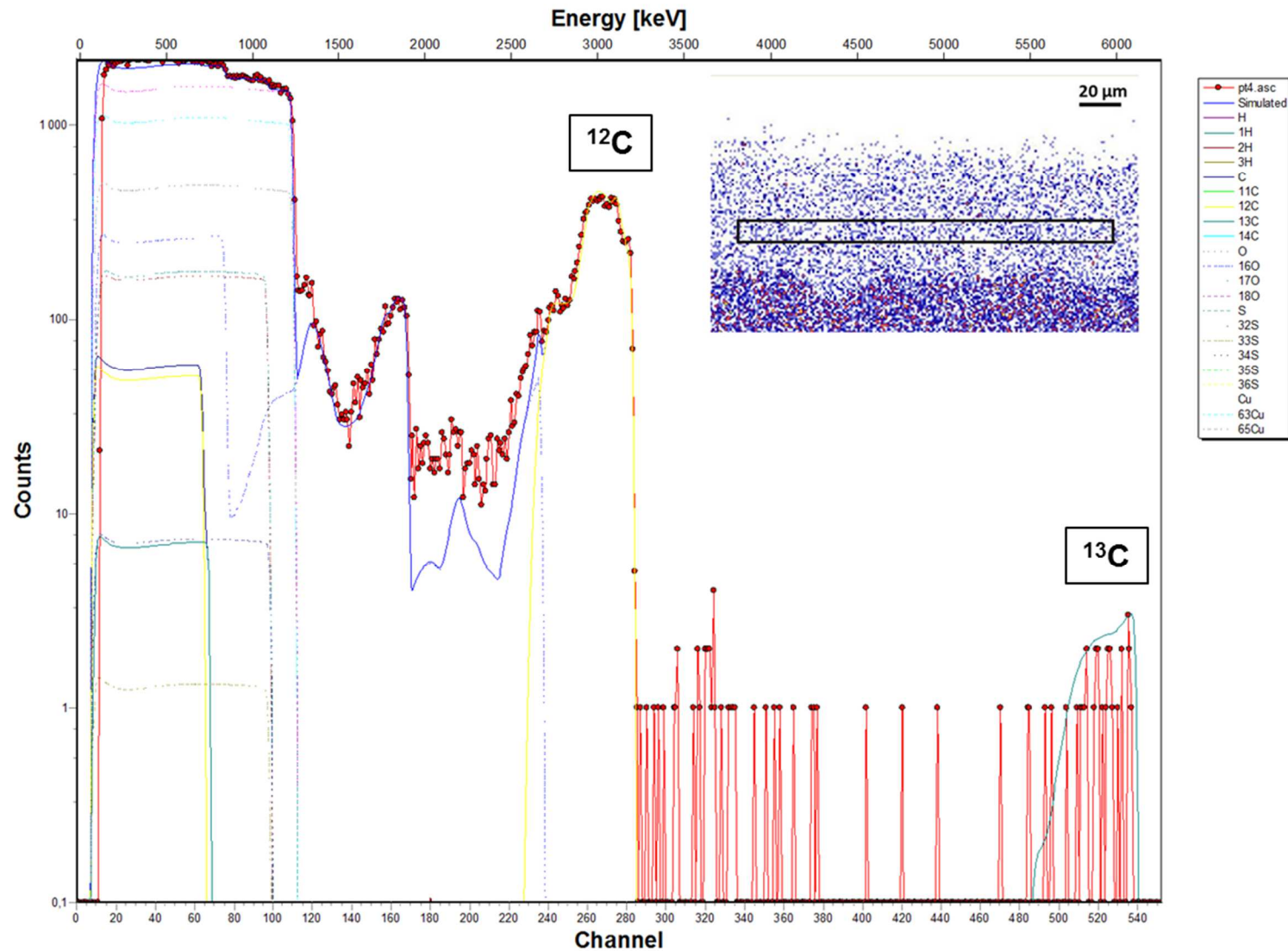


Figure XXIX : Spectre expérimental et spectre simulé acquis sur la zone 4 de la couche de corrosion de l'échantillon traité à l'acide décanoïque dopé au ^{13}C appliqué par immersion pendant 2 heures (zone représentée par le rectangle sur la cartographie PIXE du cuivre) avec les contributions du cuivre, du carbone, de l'oxygène, du soufre, de l'hydrogène et de leurs isotopes naturels

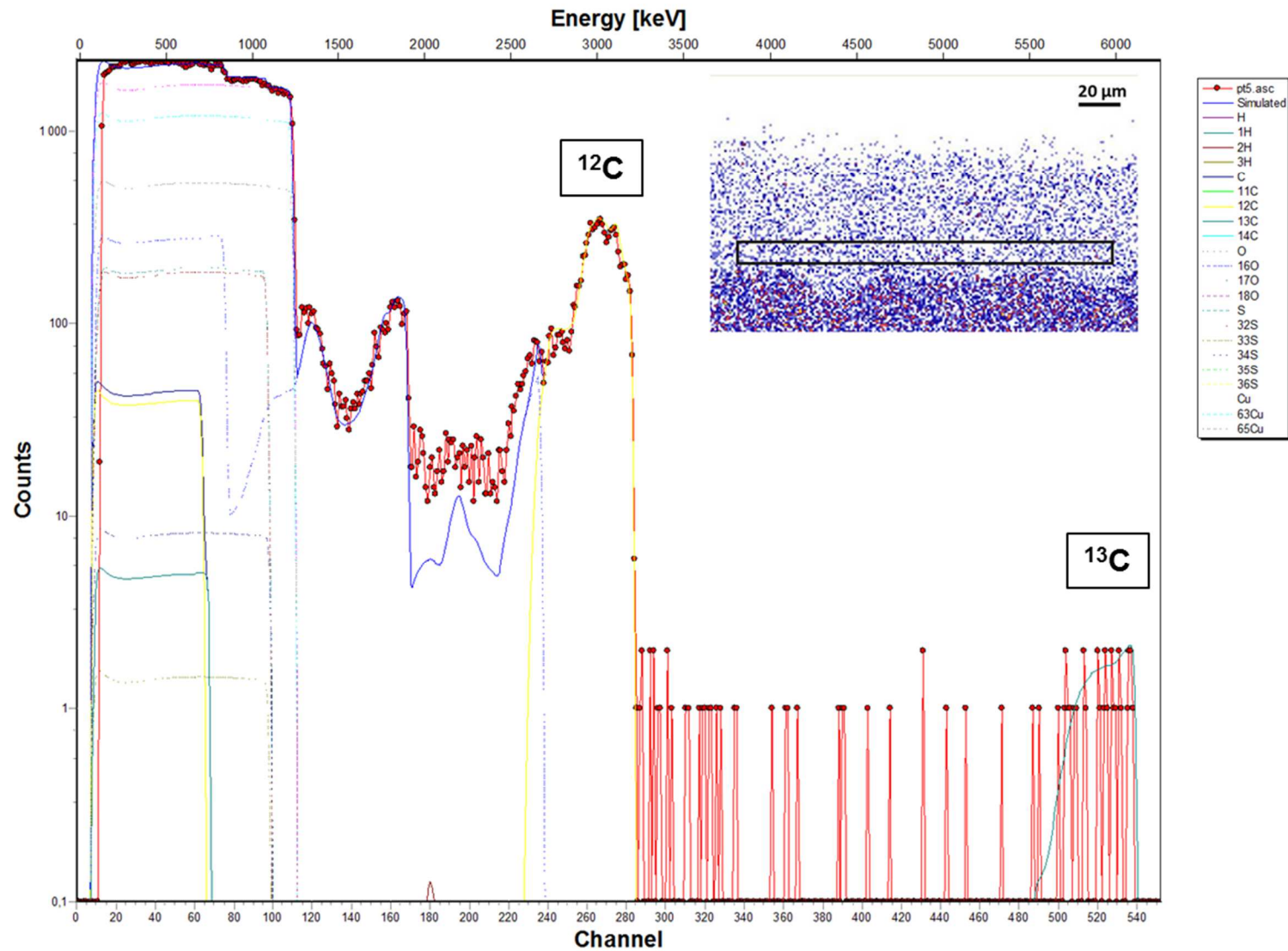


Figure XXX : Spectre expérimental et spectre simulé acquis sur la zone 5 de la couche de corrosion de l'échantillon traité à l'acide décanoïque dopé au ^{13}C appliqué par immersion pendant 2 heures (zone représentée par le rectangle sur la cartographie PIXE du cuivre) avec les contributions du cuivre, du carbone, de l'oxygène, du soufre, de l'hydrogène et de leurs isotopes naturels

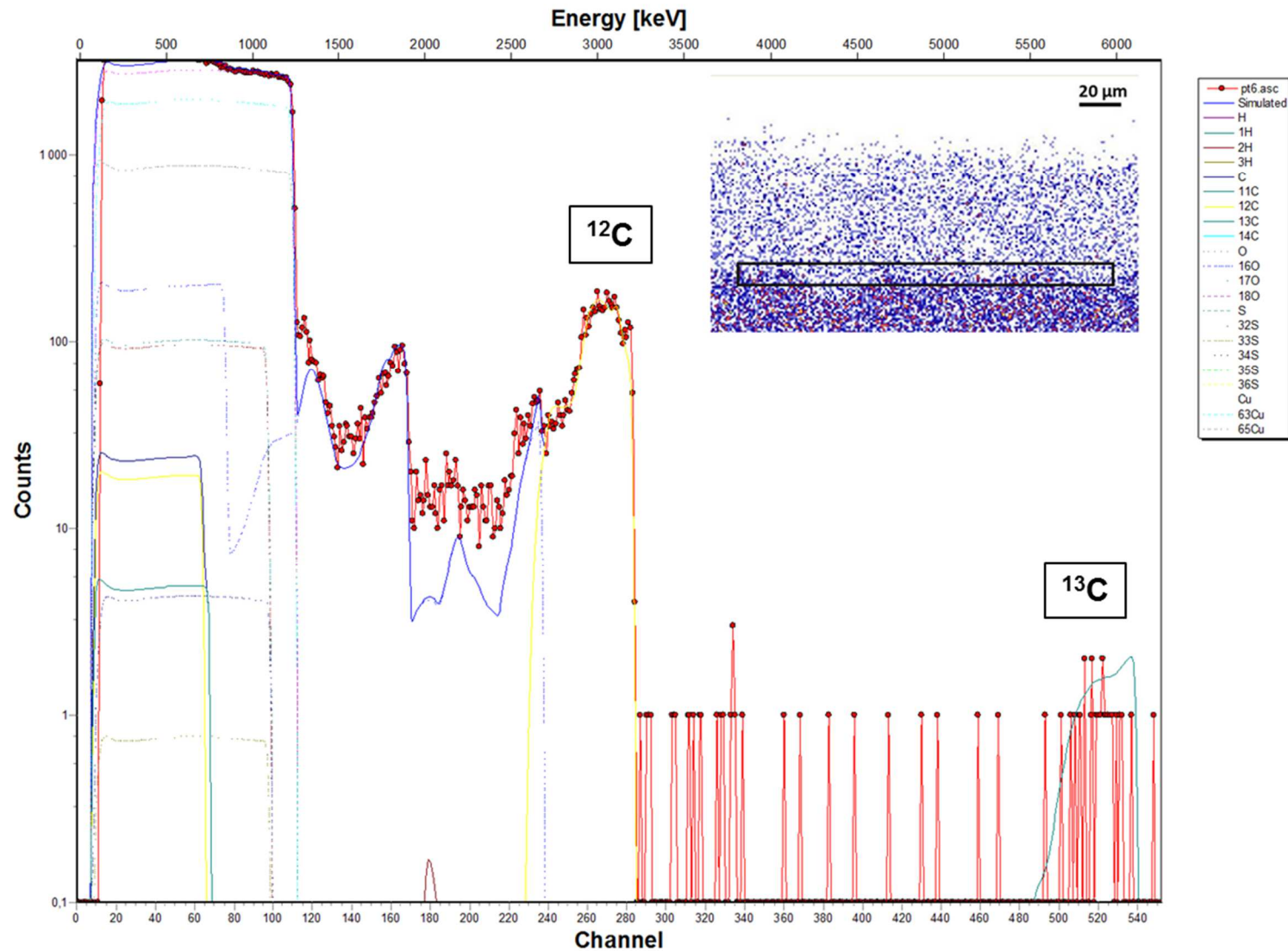


Figure XXXI : Spectre expérimental et spectre simulé acquis sur la zone 5 de la couche de corrosion de l'échantillon traité à l'acide décanoïque dopé au ^{13}C appliqué par immersion pendant 2 heures (zone représentée par le rectangle sur la cartographie PIXE du cuivre) avec les contributions du cuivre, du carbone, de l'oxygène, du soufre, de l'hydrogène et de leurs isotopes naturel

Annexe 4 : Profils de D/H dans les couches de brochantite (ToF-SIMS)

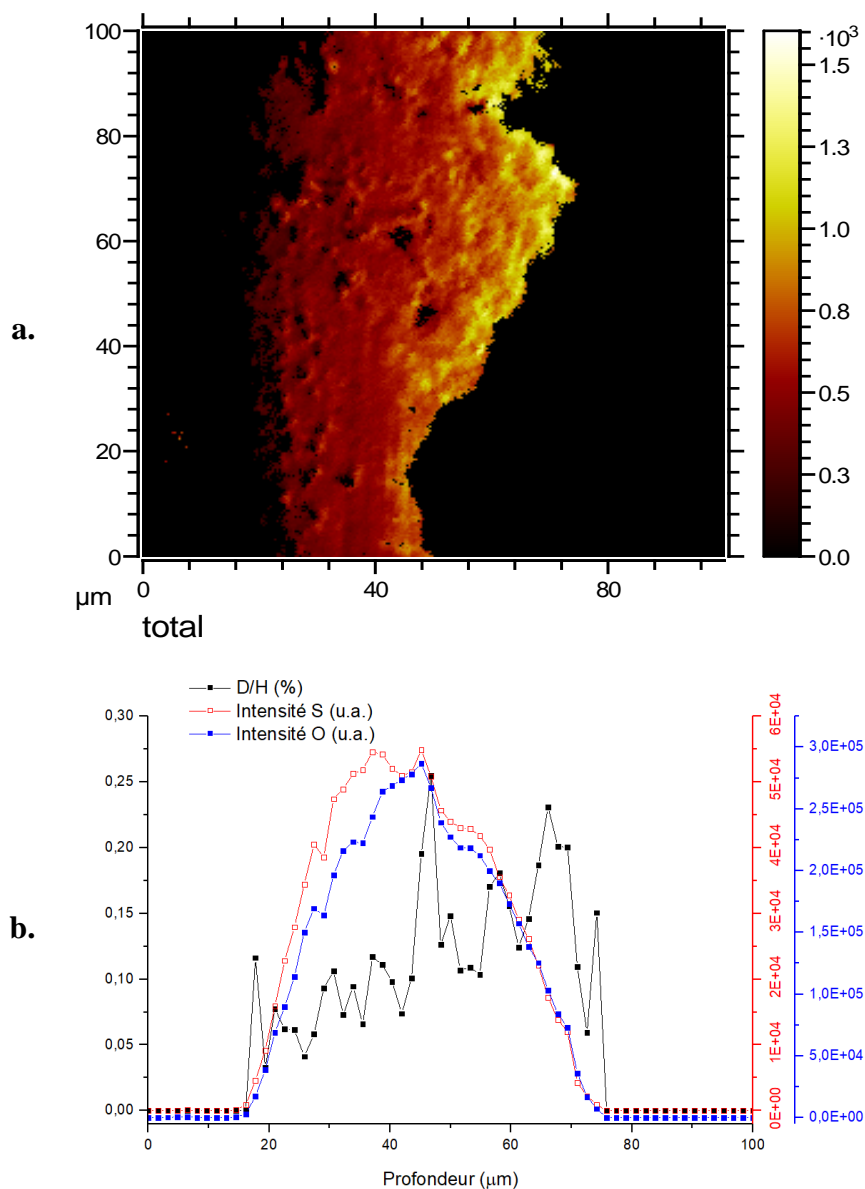


Figure XXXII : Superposition des cartographies de S⁻ et CuO⁻ de l'échantillon de Metz protégé à la cire Cosmolloïd® appliquée en une couche (a) et profil d'enrichissement en D/H (noir), profil d'intensité du soufre (rouge) et de l'oxygène (bleu) (b)

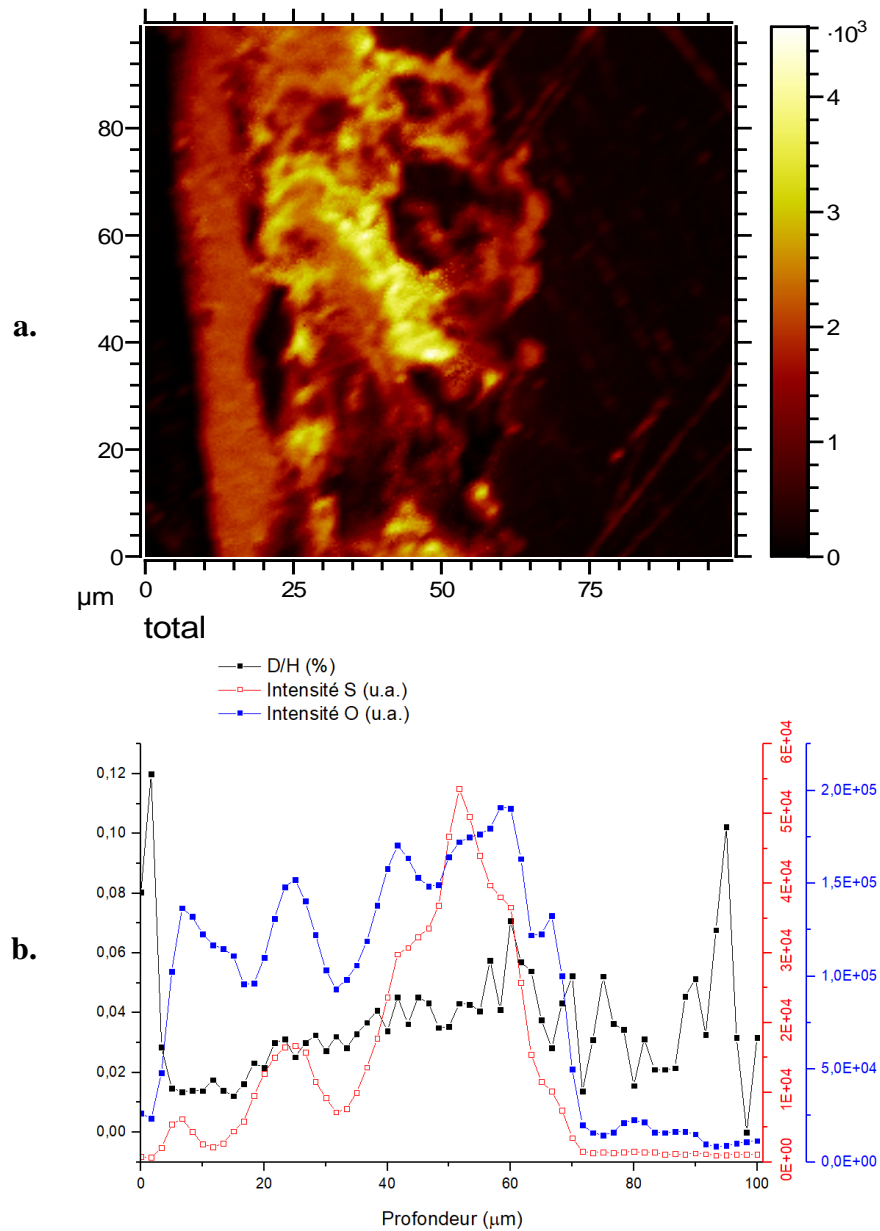


Figure XXXIII : Superposition des cartographies de S^{2-} et CuO^- de l'échantillon de Metz protégé à la cire Cosmolloïd® appliquée en deux couches (a) et profil d'enrichissement en D/H (noir), profil d'intensité du soufre (rouge) et de l'oxygène (bleu) (b)

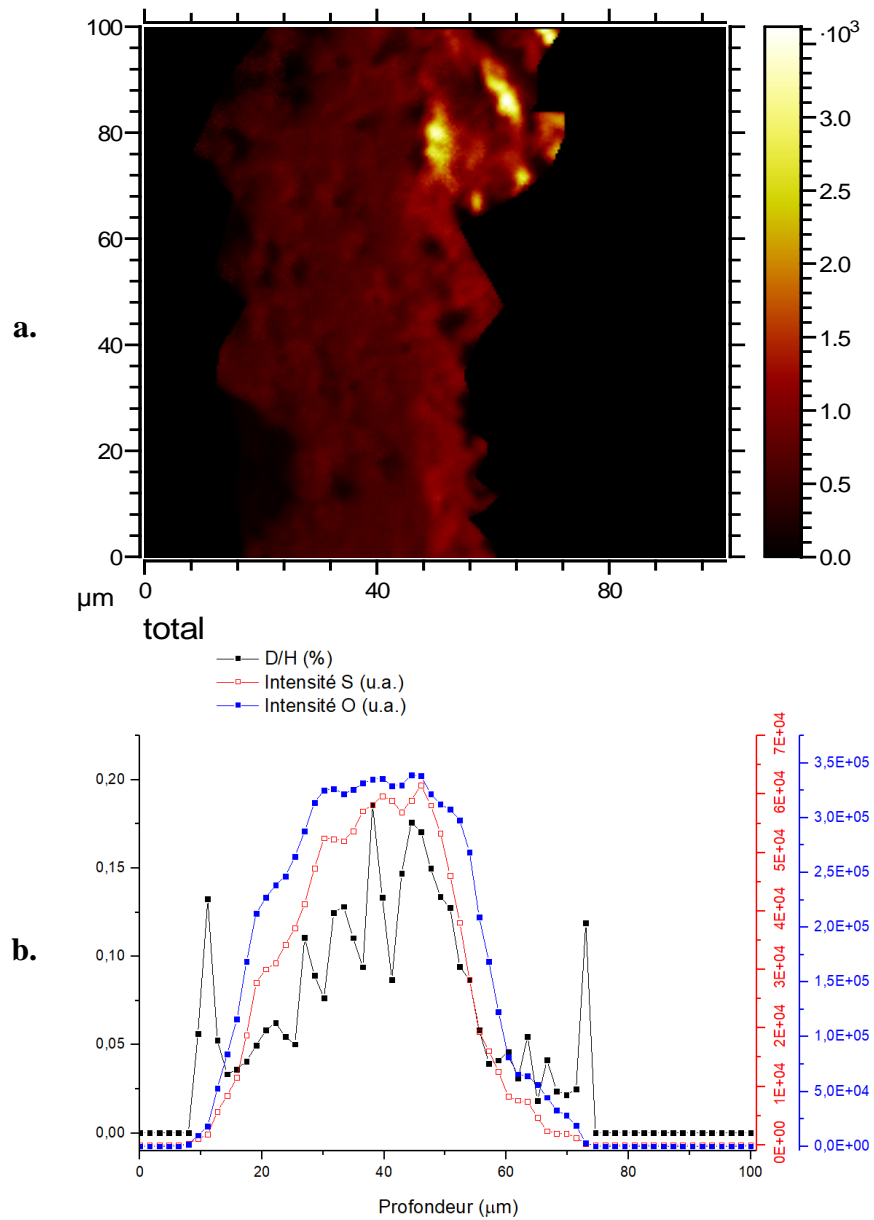


Figure XXXIV : Superposition des cartographies de S^{2-} et CuO^- de l'échantillon de Metz protégé à l'acide décanoïque appliqué au pinceau en deux couches (a) et profil d'enrichissement en D/H (noir), profil d'intensité du soufre (rouge) et de l'oxygène (bleu) (b)

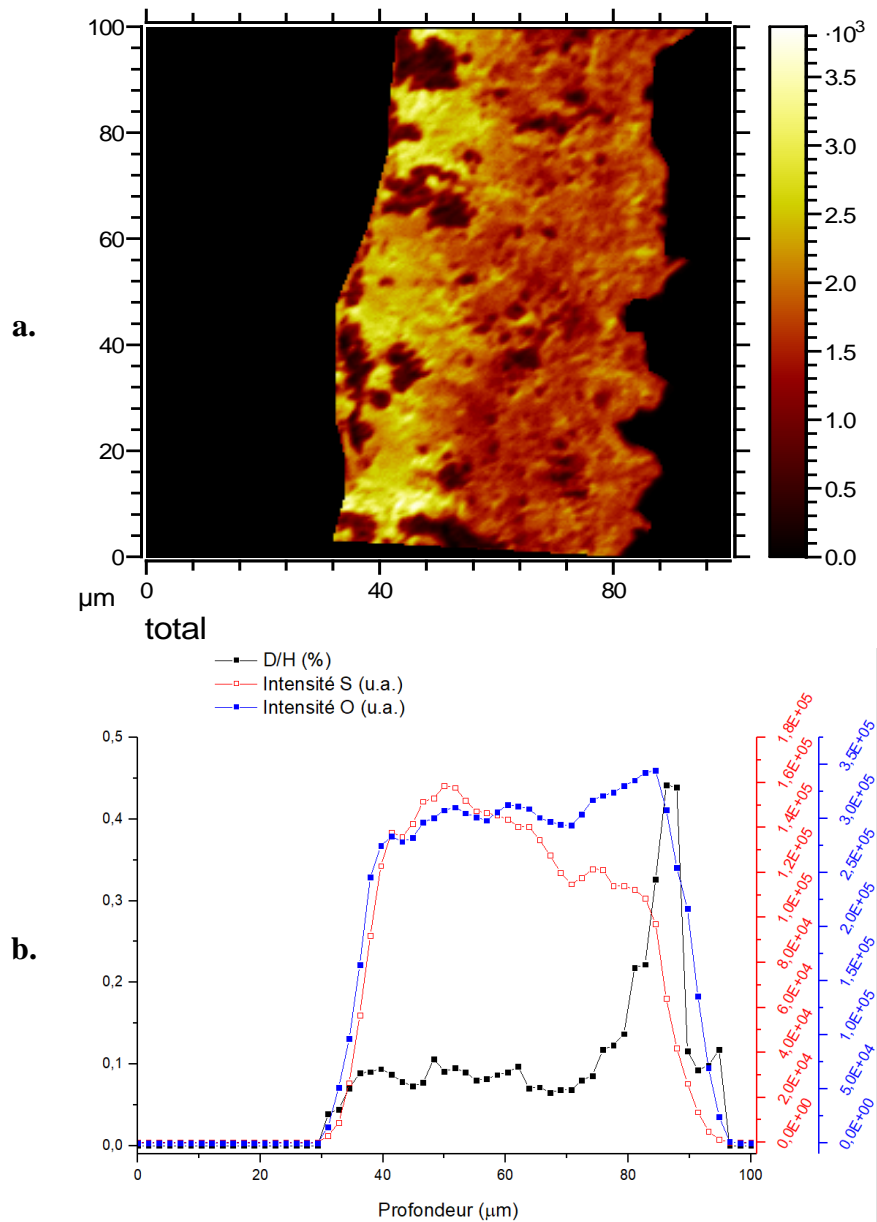


Figure XXXV : Superposition des cartographies de S^{2-} et CuO^- de l'échantillon de Metz protégé à l'acide décanoïque appliquée par immersion pendant une minute (a) et profil d'enrichissement en D/H (noir), profil d'intensité du soufre (rouge) et de l'oxygène (bleu) (b)

Annexe 5 : Cartographies NRA de l'oxygène-18

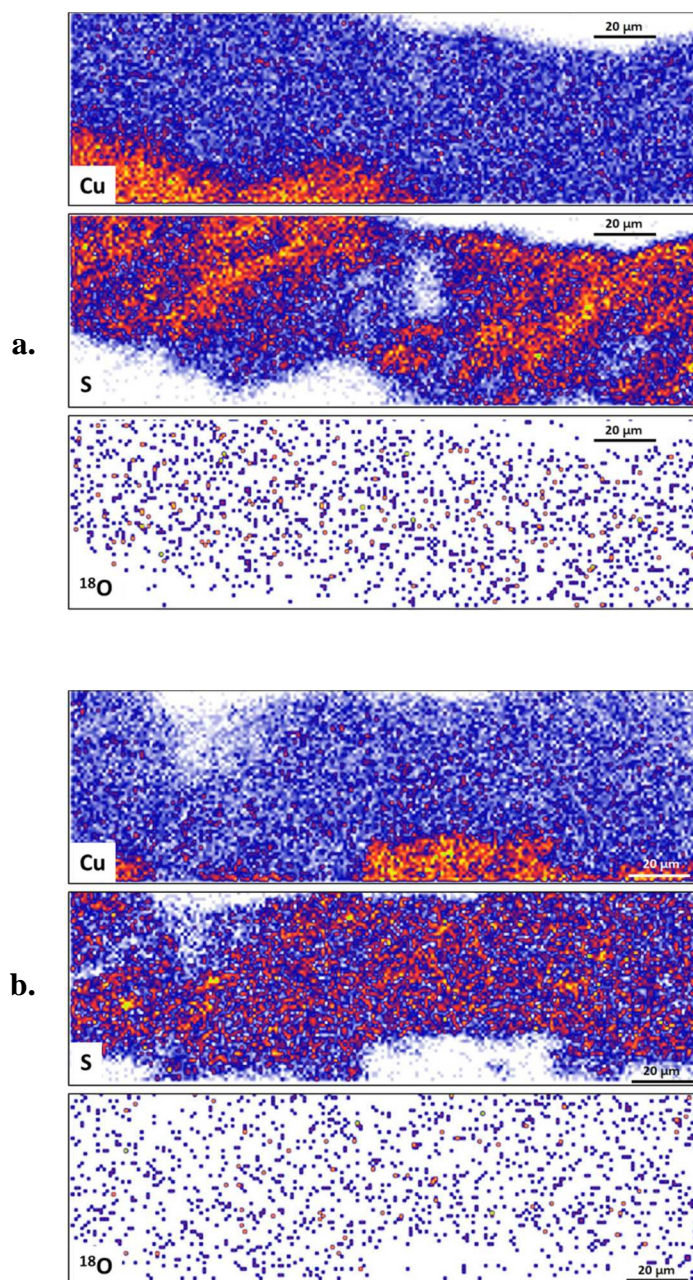


Figure XXXVI : Cartographies NRA des échantillons de Metz sans traitements non exposé à l'oxygène-18 (a) et remis en corrosion sous oxygène-18 (b)

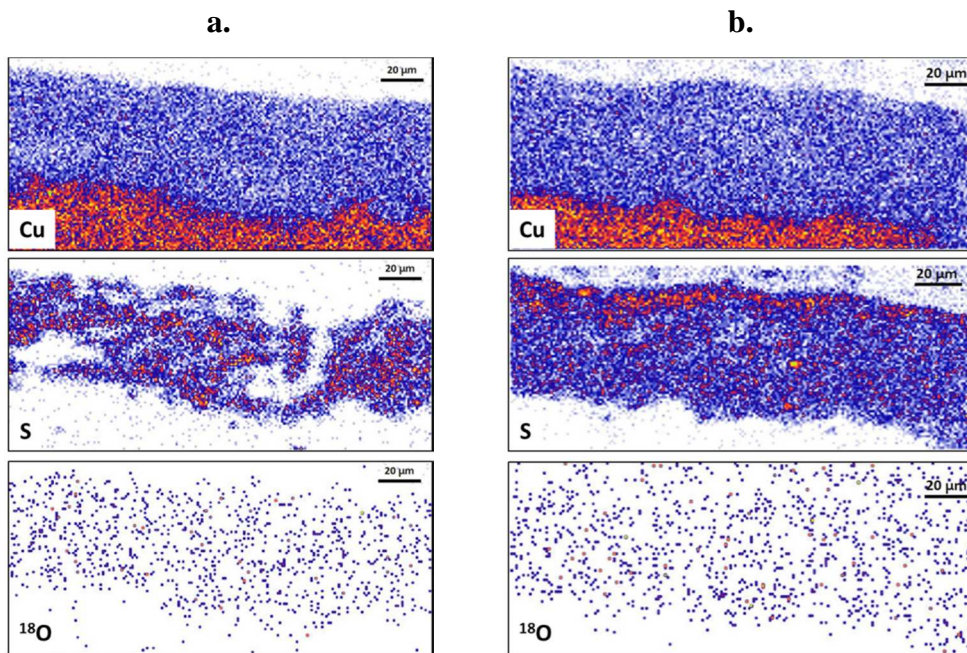


Figure XXXVII : Cartographies NRA des échantillons de Metz immergé 1 minute (a) et 3h (b) et remis en corrosion sous oxygène-18

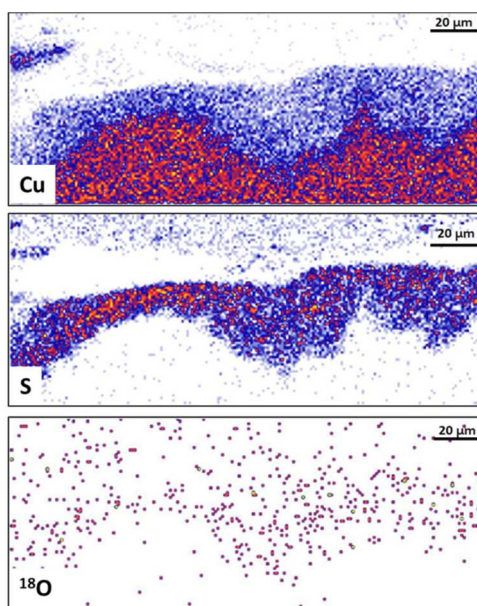


Figure XXXVIII : Cartographies NRA des échantillons de Metz traité à la cire microcristalline en une couche et remis en corrosion sous oxygène-18

Annexe 6 : Spectres RBS et NRA des couches de corrosion des échantillons remis en corrosion par cyclage d'HR sous atmosphère dopé à l'¹⁸O

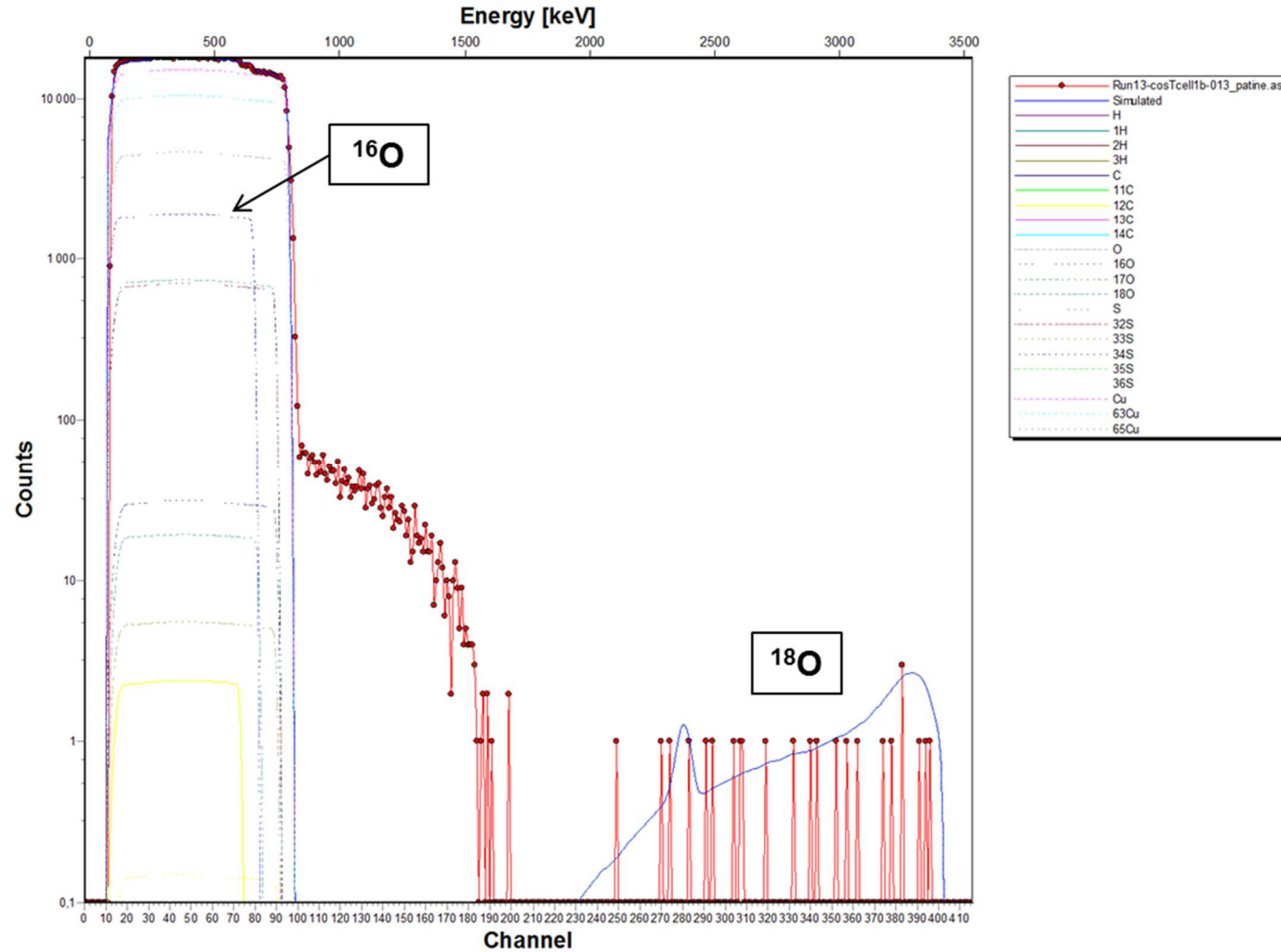


Figure XXXIX : Spectre expérimental et spectre simulé acquis sur la couche de corrosion de l'échantillon protégé à la cire Cosmolloid une passe et remis en corrosion sous ¹⁸O, avec les contributions du cuivre, de l'oxygène, du soufre, de l'hydrogène et de leurs isotopes naturels

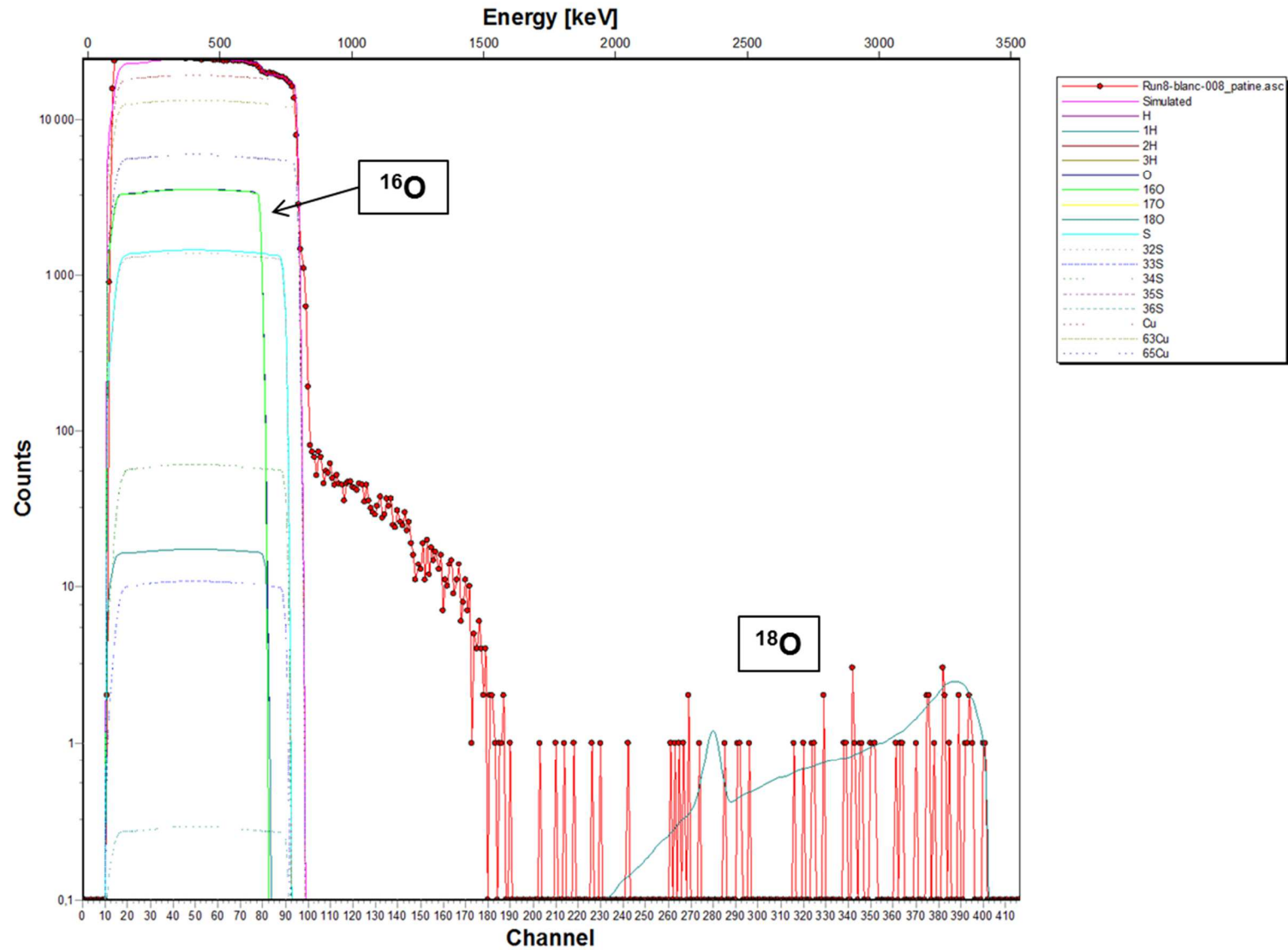


Figure XL : Spectre expérimental et spectre simulé acquis sur la couche de corrosion de l'échantillon témoin non remis en corrosion avec les contributions du cuivre, de l'oxygène, du soufre, de l'hydrogène et de leurs isotopes naturels

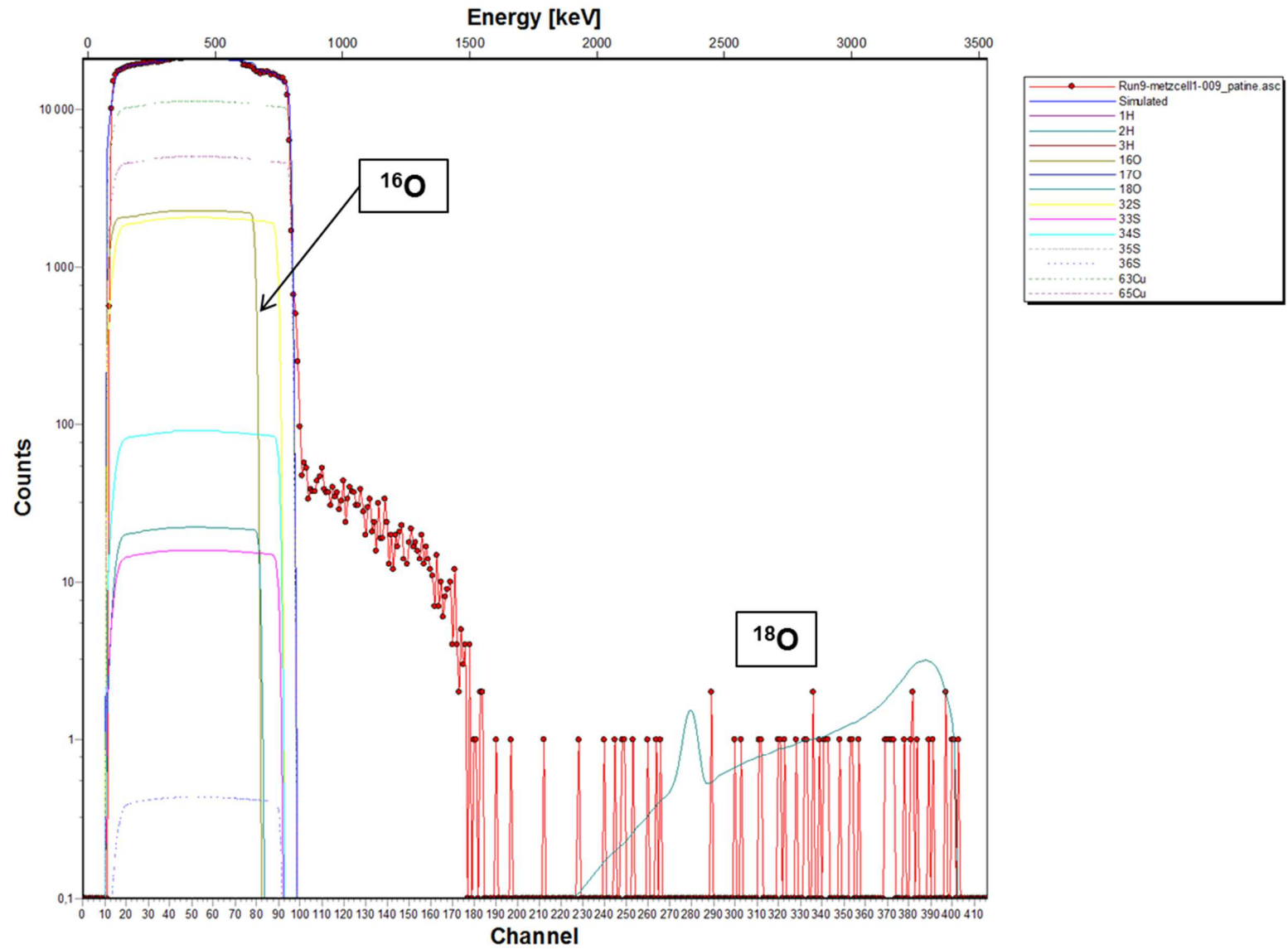


Figure XLI : Spectre expérimental et spectre simulé acquis sur la couche de corrosion de l'échantillon de Metz sans traitement de protection et remis en corrosion sous ^{18}O , avec les contributions du cuivre, de l'oxygène, du soufre, de l'hydrogène et de leurs isotopes naturels
XLVII

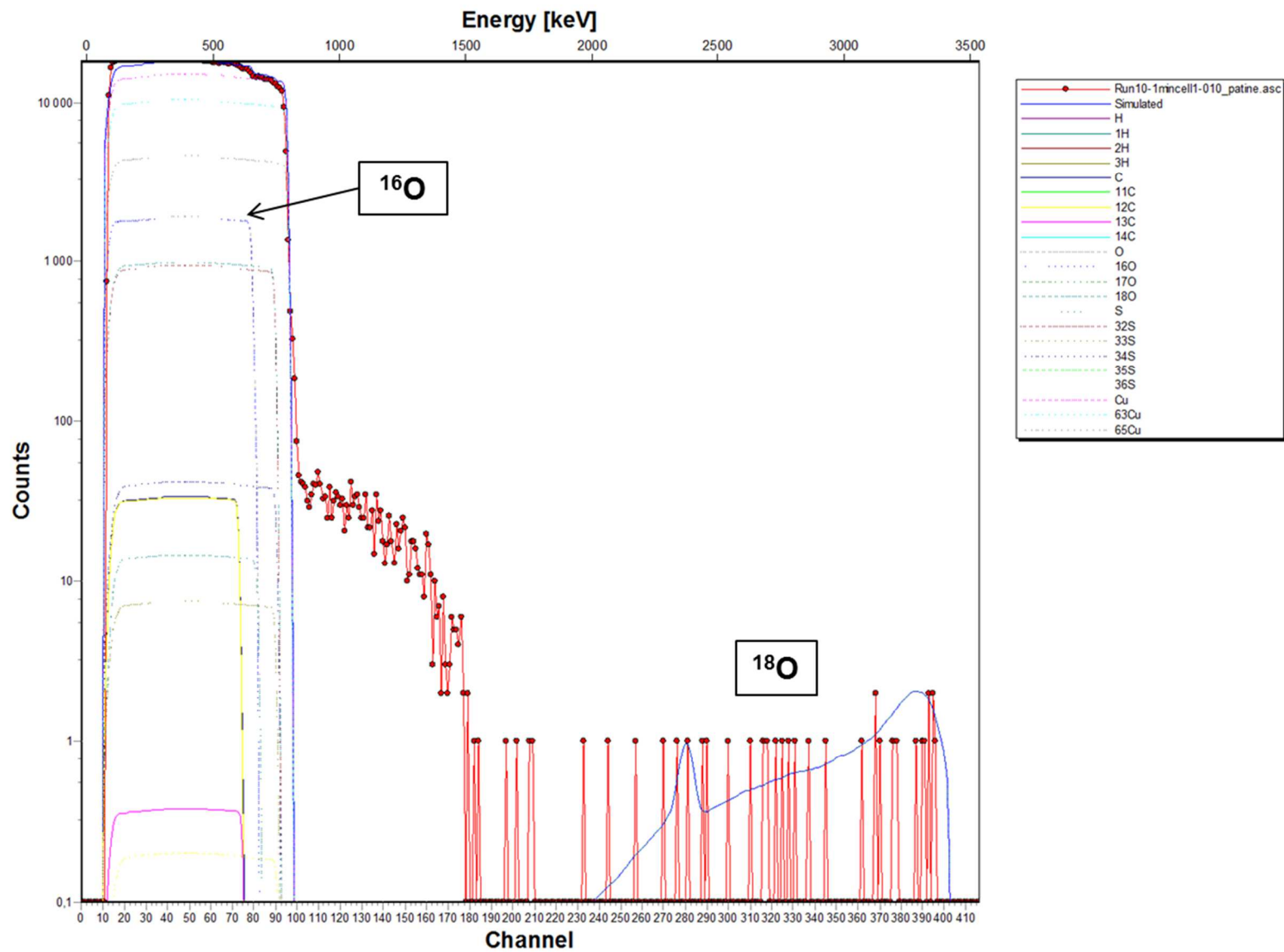


Figure XLII : Spectre expérimental et spectre simulé acquis sur la couche de corrosion de l'échantillon immergé 1 minute dans l'acide décanoïque et remis en corrosion sous ^{18}O , avec les contributions du cuivre, de l'oxygène, du soufre, de l'hydrogène et de leurs isotopes naturels

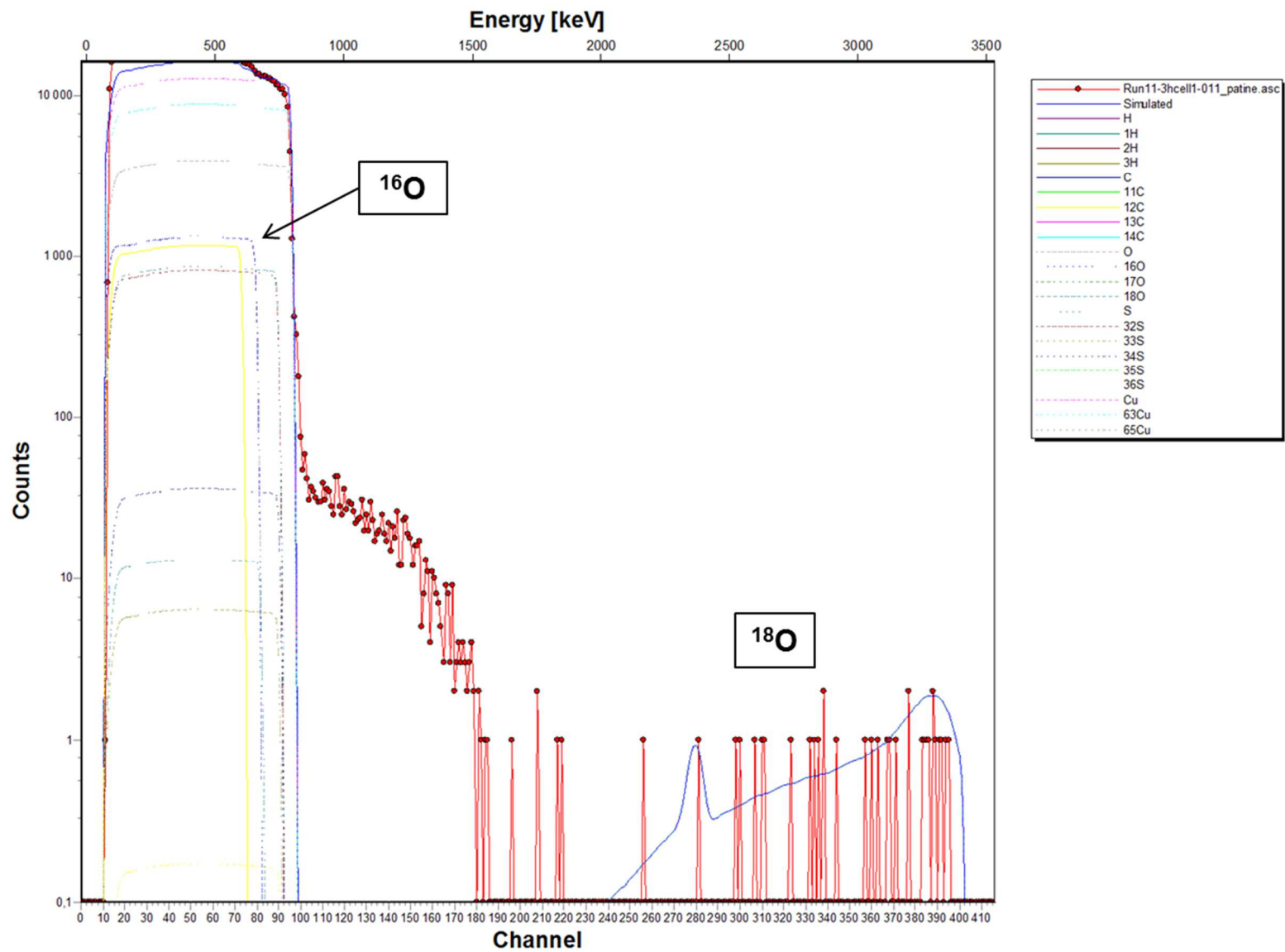


Figure XLIII : Spectre expérimental et spectre simulé acquis sur la couche de corrosion de l'échantillon immergé 3 heures dans l'acide décanoïque et remis en corrosion sous ^{18}O , avec les contributions du cuivre, de l'oxygène, du soufre, de l'hydrogène et de leurs isotopes naturels

Annexe 7 : Communications orales et posters

Communications orales

Durant ces trois années de thèse j'ai eu l'occasion de présenter mes travaux par l'intermédiaire de communications orales lors de différents congrès et séminaires :

❖ Congrès EUROCORR :

- En septembre 2015 à Graz (Autriche) : « *Protection of bronze statuary, comparison of classical treatments and approaches with carboxylates* », E. APCHAIN et al.
- En septembre 2016 à Montpellier (France) « *Study of interactions between organic protection treatment and bronzes patina* », E. APCHAIN et al.
- En septembre 2017 à Prague (République Tchèque) : « *Development of ToF-SIMS analysis methodology for the study of organic protection treatments for copper alloys* », E. APCHAIN et al.

❖ Journée d'étude à l'INP « Nouvelles stratégies de conservation du patrimoine métallique », avril 2016 (Paris) : « *Protection of bronze statuary, comparison of classical treatments and approaches with carboxylates* », E. APCHAIN et al.

❖ Séminaire DYPAC, avril 2017 (Université de Versailles St-Quentin-en-Yvelines) : « *Les traitements de protection de la statuaire en bronze, comparaison de techniques classiques et d'approches par carboxylates* », E. APCHAIN et al.

Poster

J'ai également pu diffuser mes résultats à travers un poster

❖ « Matériaux du Patrimoine et Patrimoine Matériel », mars 2016 (Ecole Polytechnique) : « *Protection de la statuaire en bronze, comparaison de traitements classiques et d'approches par carboxylates* », E. APCHAIN et al

Résumé :

En milieu extérieur les objets en cuivre et alliages cuivreux subissent des altérations qui entraînent des modifications physiques et esthétiques de l'œuvre. Pour limiter ces dégradations il convient de réduire les interactions entre la couche de corrosion et son environnement d'exposition en appliquant un traitement de protection. Ce travail de thèse propose d'étudier deux types de traitements de protection : une cire microcristalline (cire Cosmolloïd) et des solutions de décanoate (NaC_{10} et HC_{10}). Pour cette étude des échantillons « modèles » en cuivre naturellement corrodés ont été utilisés afin de développer une méthodologie analytique visant à étudier le mode d'action et la pénétration des deux types de traitement de protection appliqués sur des couches de corrosion. Grâce à cette méthodologie il a été observé que bien que l'action en surface varie en fonction de la nature du traitement, la pénétration quant à elle semble dépendre essentiellement de son mode d'application.

Un travail de remise en corrosion des échantillons traités a également été mené en conditions d'immersion et en corrosion atmosphérique sous cyclage d'humidité relative, à l'aide de traceurs isotopiques (D_2O et ^{18}O), afin d'évaluer qualitativement et de comparer l'efficacité des différents traitements de protection. Des dégradations sous UVB et lixiviation des traitements ont également permis d'étudier la tenue des traitements dans des conditions d'exposition extérieure. La détection des traceurs isotopiques dans les couches de corrosion par ToF-SIMS et analyses NRA, a mis en évidence des efficacités équivalentes pour les deux traitements. Elles ont en revanche également révélé des différences de tenues face à différentes sollicitations. Tandis que la cire microcristalline se dégrade rapidement sous rayonnement UVB par rapport au traitement HC_{10} , le phénomène de lixiviation semble en revanche dégrader plus rapidement un traitement demeuré en surface de la couche de corrosion.

Mots clés : cuivre, alliages cuivreux, corrosion atmosphérique, traitements de protection, cire microcristalline, solution de décanoate, efficacité, tenue

Abstract:

In outdoor environment copper and copper alloys objects undergo degradations that lead to physical and aesthetic modifications of the artwork. To limit these changes interactions between the corrosion layer and its exposure environment should be reduced by applying protective treatment. This project proposes to study two types of protective treatments: microcrystalline wax (Cosmolloïd wax) and decanoate solutions (NaC_{10} and HC_{10}). For this study, naturally corroded copper "model" samples were used to develop an analytical methodology to study the action and penetration of the two types of protective treatment applied to corrosion layers. This methodology allowed to observe that although the surface action changes according to the nature of the treatment, the penetration seems to depend essentially on its application.

Re-corrosion experiments of treated samples was also carried out under immersion conditions and atmospheric corrosion with relative humidity cycling, both using isotopic tracers (D_2O and ^{18}O) in order to qualitatively evaluate and compare the effectiveness of the protective treatments. Degradations under UVB and leaching off treatments also lead to a study of their behavior under conditions of external exposure. The detection of isotopic tracers in the corrosion layers by ToF-SIMS and NRA analysis showed equivalent efficiencies for both treatments. They also revealed differences of holding faced with different factors. While microcrystalline wax degrades rapidly under UVB radiation compared to HC_{10} treatment, the leaching phenomenon seems to degrade more rapidly a treatment remaining on the surface of the corrosion layer.

Keywords: copper, copper alloys, atmospheric corrosion, protective treatment, microcrystalline wax, decanoate solution, effectiveness, holding