



HAL
open science

Mécanismes de la corrosion atmosphérique multiséculaire des alliages ferreux : Le cas des renforts de la cathédrale de Metz.

Marie Bouchar

► **To cite this version:**

Marie Bouchar. Mécanismes de la corrosion atmosphérique multiséculaire des alliages ferreux : Le cas des renforts de la cathédrale de Metz.. Science des matériaux [cond-mat.mtrl-sci]. Ecole Polytechnique, 2015. Français. NNT: . tel-01186439

HAL Id: tel-01186439

<https://pastel.hal.science/tel-01186439>

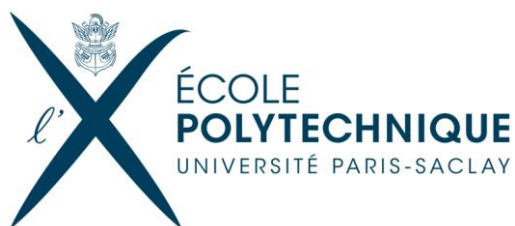
Submitted on 24 Aug 2015

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

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



Distributed under a Creative Commons Attribution - NonCommercial - NoDerivatives 4.0
International License



nanosciences & innovation



Marie BOUCHAR

Thèse présentée pour l'obtention du grade de
Docteur en Physique et Sciences des Matériaux

**Mécanismes de la corrosion atmosphérique
multiséculaire des alliages ferreux :
Le cas des renforts de la cathédrale de Metz.**

Thèse soutenue le 10 juillet 2015 devant le jury :

Ludovic Bellot-Gurlet	Université Pierre et Marie Curie Paris 6	Rapporteur
Philippe Dillmann	CNRS	Directeur de thèse
Damien Féron	Commissariat à l'Énergie Atomique	Examinateur
Thierry Gacoin	École Polytechnique	Président du jury
François Mirambet	Ministère de la Culture	Examinateur
Delphine Neff	Commissariat à l'Énergie Atomique	Co-directrice de thèse
Bruno Vuillemin	Université de Bourgogne	Rapporteur

Remerciements

Ce mémoire de thèse présente les résultats d'un travail de recherche mené sur plusieurs années au sein du Laboratoire Archéomatériaux et Préviation de l'Altération (LAPA). Ce travail n'aurait pu aboutir sans l'aide et le soutien, scientifique, technique, mais aussi moral et amical, de nombreuses personnes. Il a également été l'occasion de rencontres enrichissantes et de tous horizons.

Je souhaite donc tout d'abord remercier Philippe Dillmann, mon directeur de thèse (cf. figure ci-dessous (!)), et Delphine Neff, ma co-directrice de thèse, pour tout ce que j'ai pu apprendre et découvrir avec eux, pour leur grande disponibilité, et pour leurs encouragements et leur soutien dans les moments de doutes. Je me rappelle nos réunions et autres discussions hautes en couleurs : Philippe qui s'enflamme à grand renfort de gestes et de petits schémas gribouillés, Delphine qui tempore, et moi au milieu — chacun émettant des propositions diverses et variées !...

Je tiens aussi à remercier l'ensemble des membres du jury qui ont répondu présent pour ma soutenance : Thierry Gacoïn pour avoir accepté d'en être le président, les deux rapporteurs, Ludovic Bellot-Gurlet et Bruno Vuillemin, ainsi que les examinateurs, Damien Féron et François Mirambet.

Mes travaux de recherches se sont déroulés au CEA de Saclay, au sein du NIMBE (anciennement SIS2M). Je remercie donc les chefs de service successifs Éric Eliot, puis Serge Palacin, pour m'avoir accueillie.

Un grand merci également à tous les collaborateurs extérieurs au LAPA qui ont pris le temps de travailler avec moi, et avec lesquels j'ai abordé des sujets passionnants et des questions variées :

- L'ensemble de l'équipe de la micro-sonde du LEEL (NIMBE), et en particulier Pascal Berger pour son temps (jours et nuit !), pour ses explications détaillées, et pour son aide dans le traitement complexe de mes données ;
- Renaud Cornut du LICSEN (NIMBE), pour m'avoir aidée à comprendre et à modéliser mes courbes de transport, pour la relecture des parties correspondantes de ce manuscrit, et pour son enthousiasme ;

- Marco Parvis et Sabrina Grassini de l'Université Politecnico di Torino, pour leur collaboration à des expériences prometteuses couplant micro-analyses en spectroscopie Raman et électrochimie, et dont l'interprétation complexe, encore à affiner, ne permet pas de les présenter dans ce manuscrit. Merci aussi à eux pour la découverte de Turin, des glaces G., et du gianduja ;

Je tiens aussi à remercier chaleureusement les membres du LAPA qui se sont investis dans certaines de mes expérimentations :

- Eddy Foy pour les multiples expériences à l'anode tournante : préparation, mesures, traitement...
- Mickaël Bouhier qui a codé le programme de quantification des cartographies en micro-spectroscopie Raman ;
- Jean-Paul Gallien pour l'aide au développement et la fabrication des cellules d'analyse in situ, ainsi que pour le montage de remise en corrosion ;
- Enrique Vega pour la formation et l'aide au MEB, Sylvain Bauvais pour les formations au microscope optique et à l'analyse d'image par Photoshop, Florian Téreygeol pour les dépannages lors de problèmes de préparation d'échantillons, Enrique Vega et Florence Mercier pour leur nuit à la micro-sonde...

Je remercie aussi tous les autres membres du LAPA pour les bons moments partagés et pour leur soutien.

Enfin, je souhaite remercier tous mes proches pour avoir cru en moi, en particulier mes parents et ma petite sœur, et aussi Serge Feneuille qui m'a beaucoup inspirée au cours de ces dernières années.

Merci...



**J.-Y. Duhoo, Spirou magazine, Dupuis 2010.*

"Le savoir est un champ, mais s'il n'est ni labouré, ni surveillé, il ne sera pas récolté."

Proverbe peul, Afrique de l'Ouest.

À ma sœur et à mes parents,

À Serge...

Sommaire

Remerciements	1
Liste des abréviations et sigles utilisés	11
INTRODUCTION	15
CHAPITRE 1 : ÉTUDE BIBLIOGRAPHIQUE	21
A. Contextes de l'étude	21
1. Conservation et restauration du patrimoine culturel	21
2. Entreposage de déchets de l'industrie nucléaire	22
B. Conditions de corrosion atmosphérique des alliages ferreux	25
1. Définition générale de la corrosion atmosphérique	25
2. Cycles humidification-séchage	25
3. Corrosivité des atmosphères	28
a. Types d'atmosphères	28
b. Influence des espèces corrosives	29
i. Constituants solides	29
ii. Constituants dissouts	30
c. Effets des précipitations	32
4. Influence de la composition chimique du substrat métallique	32
C. Produits de corrosion du fer : structure et propriétés	34
1. Présentation	34
2. Formules et structures	35
a. Oxydes	35
b. Oxyhydroxydes	36
c. Hydroxydes	38
3. Formation et stabilité thermodynamique	39
a. Corrosion en milieu aqueux à température ambiante	39
b. Corrosion sèche à haute température	41

4.	Surface spécifique et porosité	42
5.	État de surface et adsorption.....	43
a.	État de surface.....	43
b.	Adsorption	45
6.	Conductivité	45
7.	Réactivité en réduction	46
8.	Solubilité et propriétés de dissolution	48
D.	Couches de corrosion atmosphérique au long terme : structure, composition et réactivité.....	52
1.	Structure et composition des alliages ferreux anciens	52
2.	Caractérisation : structure et composition	54
a.	Épaisseur.....	54
b.	Porosité.....	55
c.	Hétérogénéités locales	56
d.	Phases constitutives	57
i.	Identifications.....	57
ii.	Structuration en sous-couches.....	58
iii.	Phases et structures des CPC multiséculaires	59
e.	Composition chimique.....	61
3.	Propriétés physico-chimiques.....	64
a.	Propriétés de transport	64
b.	Réactivité électrochimique globale des CPC.....	65
c.	Sites de réduction du dioxygène	67
d.	Influence du phosphore sur la réactivité.....	70
E.	Mécanismes de corrosion atmosphérique	71
1.	Cycle de corrosion atmosphérique	71
2.	Mécanismes de corrosion au long terme.....	73
a.	Présence d'une marbrure de phase réductible connectée au métal	73
b.	Autres configurations	76
F.	Problématique	78
CHAPITRE 2 : CORPUS, METHODES ET TECHNIQUES EXPERIMENTALES		81
A.	Corpus expérimental.....	81
1.	Description du corpus	81
2.	Données climatiques et environnementales du site de provenance.....	82

B. Démarche analytique et expérimentale	85
C. Méthodes de caractérisation des couches de produits de corrosion	89
1. Préparation des sections polies	89
2. Métallographie.....	90
3. Microscopie optique (MO).....	91
4. Caractérisation chimique élémentaire par microscopie électronique à balayage couplée à la spectroscopie en dispersion d'énergie (MEB-EDS).....	92
5. Caractérisation structurale	94
a. Micro-diffraction de rayons X (μ DRX).....	94
b. Micro-spectroscopie Raman (μ SR)	97
i. Analyses.....	97
ii. Traitement semi-quantitatif des cartographies	99
D. Études <i>in situ</i> des propriétés des couches de produits de corrosion.....	103
1. Cellules expérimentales	103
2. Étude du transport dans les couches de produits de corrosion	106
3. Étude de la réactivité en réduction de la couche de produits de corrosion	108
E. Étude des sites de réduction du dioxygène	111
1. Remise en corrosion accélérée avec marquage.....	111
2. Localisation des produits de corrosion formés par la détection de l'oxygène 18 par réaction nucléaire	114
a. Dispositif expérimental.....	114
b. Traitement des résultats.....	116

CHAPITRE 3 : RESULTATS EXPERIMENTAUX : REACTIVITE ET PROPRIETES DE TRANSPORT DES COUCHES DE PRODUITS DE CORROSION ARCHEOLOGIQUES.... 121

A. Caractérisation du substrat métallique	121
1. Composition de la matrice métallique.....	121
2. Composition des inclusions.....	124
B. Caractérisation des couches de produits de corrosion (CPC)	125
1. Morphologie des CPC.....	125
a. Épaisseur.....	125
b. Porosité et fissures	127
c. Structuration en deux sous-couches	129
d. Hétérogénéités locales	130

2.	Compositions structurale et élémentaire des hétérogénéités locales	131
3.	Composition chimique des CPC	136
a.	Différenciation chimique élémentaire des sous-couches interne et externe	136
b.	Répartition des éléments mineurs	139
4.	Phases constitutives des produits de corrosion.....	142
a.	Identification	142
b.	Différenciation structurale des sous-couches interne et externe	145
5.	Comparaison des répartitions du phosphore et des phases.....	148
6.	Synthèse.....	152
C.	Propriétés de transport des couches de produits de corrosion	154
1.	Courbes de suivi du transport d'espèces dissoutes	154
2.	Comportement en transport.....	159
a.	Phase de remplissage	159
b.	Phase de vidage	161
D.	Réactivité chimique des couches de produits de corrosion	167
1.	Étude du comportement des CPC en réduction <i>in situ</i>	167
2.	Étude de la réduction du dioxygène dans les CPC	173
CHAPITRE 4 : DISCUSSION		185
A.	Système de corrosion atmosphérique au long terme	185
1.	Environnement	185
2.	Morphologie et composition des CPC.....	188
a.	Épaisseur des couches	188
b.	Phases constitutives des couches.....	189
c.	Structuration en deux sous-couches	194
d.	Présence et distribution du phosphore	198
3.	Phases réactives.....	200
B.	Transport d'espèces en solution	204
1.	Transport par diffusion	204
2.	Cinétique du transport et cycle de corrosion	207
C.	Réduction de la ferrihydrite	208
1.	Espèces réduites	208
2.	Influence du phosphore	210
D.	Réduction du dioxygène dissout	211

E. Migration de la zone de réaction fer(II)/dioxygène	217
1. Cas de la réduction de la ferrihydrite en ions $Fe^{2+}_{(aq)}$	217
2. Cas de la réduction de la ferrihydrite en une phase réduite solide	223
3. Bilan	224
F. Mécanismes de corrosion atmosphérique	225
CONCLUSION.....	235
RÉFÉRENCES BIBLIOGRAPHIQUES	239
TABLE DES FIGURES.....	251
TABLE DES TABLEAUX.....	259
ANNEXES	263
Annexe 1 : Spectres Raman de référence modélisés par le logiciel Fityk pour le programme de semi-quantification de cartographies en μSR.....	265
Annexe 2 : Courbes de transport des échantillons 2 et 3	267
Annexe 3 : Code du programme Netlogo de diffusion	269
Annexe 4 : Article Bouchar <i>et al.</i>, 2013, Corrosion Science	271
Annexe 5 : Article Bouchar <i>et al.</i>, 2013, Proceedings of METAL2013 Conference, Edinburgh	271

Liste des abréviations et sigles utilisés

<i>LAPA</i>	Laboratoire Archéomatériaux et Prévion de l'Altération (NIMBE UMR3685 CEA/CNRS et LMC UMR5060 CNRS)
<i>CPC</i>	Couche(s) de Produits de Corrosion
<i>MO</i>	Microscopie (ou Microscope) Optique
<i>MEB-EDS</i>	Microscopie (ou Microscope) électronique à balayage couplée à la spectroscopie dispersive en énergie
<i>μDRX</i>	Micro-Diffraction de Rayons X
<i>μSR</i>	Micro-Spectroscopie Raman
<i>μFX</i>	Micro-Fluorescence X
<i>μNRA</i>	Micro Nuclear Reaction Analysis
<i>I(Br)</i>	Intensité intégrée du pic correspondant au brome sur un spectre de micro-fluorescence X
<i>wt%</i>	pourcentage massique (weight percentage)
<i>G</i>	Goethite (α -FeOOH)
<i>L</i>	Lépidocrocite (γ -FeOOH)
<i>A</i>	Akaganéite (β -FeO(OH _x Cl _(1-x))
<i>F</i>	Ferrihydrite (FeOOH, 1,4H ₂ O ou 5Fe ₂ O ₃ , 9H ₂ O)
<i>Fx</i>	Feroxyhyte (δ -FeOOH)
<i>Mn</i>	Magnétite (Fe ₃ O ₄)
<i>Mh</i>	Maghémite (γ -Fe ₂ O ₃)
<i>H</i>	Hématite (α -Fe ₂ O ₃)
<i>W</i>	Wüstite (FeO)
<i>HR</i>	Humidité relative
¹⁸ O	Isotope Oxygène 18
<i>FR</i>	"Ferrihydrite Réduite"

Introduction

Introduction

La compréhension de la corrosion atmosphérique multiséculaire des alliages ferreux est un enjeu important dans des domaines aussi variés que la préservation des matériaux du patrimoine culturel, ou bien encore l'élaboration de matériaux utilisés pour le stockage des déchets nucléaires [1].

Dans le domaine du patrimoine culturel, la conservation et la restauration des objets et éléments en acier, utilisés notamment dans les monuments historiques depuis le Moyen-âge, demandent une bonne compréhension des phénomènes de corrosion, ceci afin d'établir des diagnostics fiables de l'état et de l'évolution des matériaux, et de définir des stratégies adaptées pour les conserver ou les restaurer [2, 3]. De plus, la mise au point de traitements anticorrosion efficaces et réversibles, dans le respect des normes en vigueur pour les métaux du patrimoine, exige également de bien comprendre les phénomènes physico-chimiques mis en jeu dans les processus de corrosion.

Dans le domaine de l'industrie nucléaire en France, les déchets produits sont vitrifiés puis conditionnés dans des conteneurs en acier inox, eux-mêmes insérés dans des sur-conteneurs en acier doux (teneur en carbone inférieure à 0,02 %). Ces colis de déchets pourraient être entreposés, avant enfouissement pour un stockage profond, dans des installations de surface, et alors être soumis à la corrosion atmosphérique sur des durées multiséculaires. Ceci nécessite donc de modéliser le comportement en corrosion des aciers doux sur ces durées [4]. Dans les programmes de recherche français — menés notamment par l'ANDRA et le CEA —, les objets archéologiques corrodés dans des conditions comparables sont étudiés à titre d'analogues, en complément des études de laboratoire [4, 5]. Les études de tels analogues archéologiques permettent d'apporter des données expérimentales pour la modélisation des processus de corrosion sur plusieurs centaines d'années.

Or, les aciers doux corrodés sur des durées dépassant la cinquantaine d'année présentent à leur surface des couches de produits de corrosion épaisses — de l'ordre de la centaine de microns —, parfois très réactives électrochimiquement, ce qui n'autorise pas une modélisation basée sur les mécanismes proposés dans la littérature pour les premiers stades de la corrosion atmosphérique.

Afin d'affiner les modèles et de prédire avec la plus grande fiabilité possible l'évolution des aciers, tant dans le domaine de la préservation du patrimoine culturel que dans celui du stockage des déchets nucléaires, la compréhension des mécanismes de corrosion atmosphérique multiséculaire des alliages ferreux s'avère donc essentielle. C'est l'un des principaux enjeux des recherches menées au Laboratoire Archéomatériaux et Prévision de l'Altération (LAPA) autour des objets archéologiques ferreux. À cet égard, les barres de renforcement en fer, employées pour renforcer la structure de nombreux monuments du Moyen-âge, sont des objets parfaitement adaptés à l'étude des systèmes complexes de corrosion atmosphérique sur le long terme [1]. De précédents travaux, dont ceux réalisés au LAPA dans le cadre de la thèse de doctorat de Judith Monnier sur les barres en fer du chaînage de la cathédrale d'Amiens [6, 7], avaient permis de mettre en évidence que les couches épaisses de produits de corrosion atmosphérique pouvaient jouer un rôle important dans les processus physico-chimiques mis en jeu.

Les systèmes multiséculaires présentent en effet des produits de corrosion de différentes natures (oxyhydroxydes et oxydes) et de différentes réactivités électrochimiques [8, 9]. Par ailleurs, des études sur des phases de synthèse — ferrihydrite ($5\text{Fe}_2\text{O}_3, 9\text{H}_2\text{O}$) et lépidococite ($\gamma\text{-FeOOH}$) notamment —, correspondant à des phases détectées dans les couches de produits de corrosion (CPC) anciennes, avaient suggéré qu'elles pouvaient participer, en se réduisant, aux processus de corrosion du substrat métallique. Cependant, aucune donnée n'était disponible sur le comportement de ces phases au sein de CPC anciennes. De plus, le transport des espèces dissoutes, en particulier du dioxygène, dans l'eau des pores de ces CPC avait été très peu étudié.

L'objectif du travail réalisé dans le cadre de cette thèse était donc double :

- Caractériser un nouveau système de corrosion atmosphérique ancien, celui formé depuis 500 ans sur les agrafes de renfort en alliage ferreux du beffroi de la cathédrale gothique de Metz, afin de consolider les données déjà acquises et d'évaluer la variabilité de ce type de système ;
- Réaliser des tests spécifiques en utilisant des montages analytiques adaptés afin de fournir de nouvelles données sur la réactivité électrochimique des phases en présence et sur le transport des espèces dissoutes dans le réseau poreux.

Le Chapitre 1 de ce manuscrit est consacré à un état de l'art des études de recherche sur la corrosion atmosphérique des alliages ferreux sur les moyens et longs termes, à savoir de quelques années à plusieurs siècles. En particulier, les principaux mécanismes de corrosion atmosphérique, à moyens et longs termes, proposés dans la littérature seront exposés. L'analyse de ces mécanismes permettra de poser la problématique scientifique de la thèse.

Le Chapitre 2 commencera par la présentation du corpus de l'étude : des agrafes en fer de la cathédrale de Metz exposées à la corrosion atmosphérique depuis environ 500 ans. La méthodologie analytique et expérimentale sera ensuite exposée.

Le Chapitre 3 sera dédié à la présentation des résultats obtenus :

- Caractérisation fine du système de corrosion ;
- Propriétés de transport des CPC, observées *in situ* ;
- Propriétés de réactivité des phases constitutives des CPC en réduction, également observées *in situ* ;
- Localisation des sites de précipitation des produits de corrosion dans les CPC.

Enfin, le Chapitre 4 est l'objet d'une discussion, comparant le système de corrosion des agrafes de la cathédrale de Metz ainsi que ses propriétés aux données de la littérature, et mettant en rapport l'ensemble des résultats obtenus afin de proposer un mécanisme décrivant la corrosion atmosphérique du système étudié.

Chapitre 1

Étude bibliographique

Chapitre 1 : Étude bibliographique

A. Contextes de l'étude

1. Conservation et restauration du patrimoine culturel

Depuis le Moyen-âge, le fer et l'acier sont employés massivement dans la construction de monuments, et notamment pour renforcer la structure de cathédrales gothiques telles que celles de Beauvais, d'Amiens, de Bourges ou encore de Metz [10-12].

La présence du fer dans les monuments de l'époque médiévale, et en particulier dans les églises gothiques, a longtemps été dénigrée ou ignorée [13]. Au 19^{ème} siècle cependant, Viollet-le-Duc aborde la question de l'utilisation du fer pour la construction de ces édifices [14], à partir de ses observations sur nombre de monuments historiques, notamment sur les chantiers de restaurations qu'il dirige (Sainte-Chapelle, cathédrale Notre-Dame de Paris). Il établit un lien entre l'avènement de la période gothique et l'essor des fers de construction à la même époque, et il insiste sur leurs deux usages principaux : le maintien en place des vitraux et le renfort de la maçonnerie.

Du petit crochet au gros tirant de fer, en passant par les armatures des vitraux, plusieurs dizaines d'utilisations distinctes d'alliages ferreux dans les plus grandes églises et cathédrales de la période gothique sont mises en évidence dès les années 1980 [10]. Ces objets représentent des quantités estimées à plusieurs dizaines de tonnes [15].

Un grand nombre de renforts en fer ou en acier sont aujourd'hui encore en place dans les monuments de l'époque médiévale. Ils sont donc soumis à la corrosion atmosphérique depuis plusieurs siècles, et leur corrosion peut menacer la stabilité des édifices.

En ce qui concerne la résistance à la corrosion atmosphérique des alliages ferreux anciens, de nombreuses théories et opinions existent, de la mythique résistance de matériaux "ultra-purs" du Moyen-âge à la réputation médiocre des fers de l'époque moderne et du 19^{ème} siècle [11]. La corrosion met en jeu à la fois un environnement et un matériau qui forment un système complexe caractérisé par de nombreux paramètres. C'est donc le comportement de l'ensemble des éléments de ce système qui est à prendre en compte, et il faut garder à l'esprit que les variations des différents paramètres, tout comme leurs effets sur la corrosion d'un objet donné, sont bien souvent interconnectés. De plus, le "paramètre temps", souvent oublié dans les raisonnements des observateurs, intervient également dans la résistance à la corrosion [11]. Ainsi, un matériau sur lequel se sera développée une couche de produits de corrosion dense et protectrice sur une durée multiséculaire sera plus résistant à la corrosion que ce même matériau dans les premiers stades de corrosion.

La conservation et la restauration des alliages ferreux anciens demandent donc une bonne compréhension des phénomènes de corrosion, ceci afin d'établir des diagnostics fiables de l'état et de l'évolution des matériaux, et de définir des stratégies adaptées pour les conserver ou les restaurer [2, 3]. De plus, la mise au point de traitements anticorrosion efficaces et réversibles, dans le respect des normes en vigueur pour les métaux du patrimoine, exige également de bien comprendre les phénomènes physico-chimiques mis en jeu dans les processus de corrosion. Ainsi, l'amélioration de la compréhension de ces phénomènes complexes est l'un des objectifs de cette thèse.

2. Entreposage de déchets de l'industrie nucléaire

Afin de mettre en place une solution pour la gestion à très long terme des déchets radioactifs à haute activité et à vie longue en France, la loi "Bataille", votée le 30 décembre 1991 et reconduite en 2006, a initié un vaste programme de recherches basé sur trois axes complémentaires :

- L'axe 1 préconise "la recherche de solutions permettant la séparation et la transmutation des éléments radioactifs à vie longue présents dans ces déchets" ;

- L'axe 2 prévoit "l'étude des possibilités de stockage réversible ou irréversible dans les formations géologiques profondes, notamment grâce à la réalisation de laboratoires souterrains" ;
- L'axe 3 concerne "l'étude des procédés de conditionnement et d'entreposage de longue durée en surface de ces déchets".

Dans le cadre du troisième axe, un concept de protection multi-barrières a été adopté. Ainsi, en France, les déchets produits par l'industrie nucléaire sont vitrifiés puis conditionnés dans des conteneurs en acier inox, eux-mêmes insérés dans des sur-conteneurs en acier doux (teneur en carbone inférieure à 0,02 %). Ces colis de déchets pourraient être entreposés, avant enfouissement pour un stockage profond, dans des installations de surface. Durant cet entreposage à l'air, les surfaces extérieures des sur-conteneurs sont exposées à la corrosion atmosphérique. Il est donc nécessaire, afin de pouvoir prévoir la durée de vie de ces sur-conteneurs, de modéliser leur dégradation sur des durées multiséculaires.

Ceci nécessite donc de modéliser le comportement en corrosion des aciers doux sur ces durées [4]. Dans les programmes de recherche français — menés notamment par l'ANDRA et le CEA —, les objets archéologiques corrodés dans des conditions comparables sont étudiés à titre d'analogues, en complément des études de laboratoire [4, 5]. Deux approches ont ainsi été développées par le CEA.

La première approche, appelée "approche macroscopique", repose sur l'emploi des normes de classification des atmosphères et sur des résultats expérimentaux de corrosion accélérée. Elle se base sur une description mathématique simplifiée du comportement des aciers doux en fonction du temps, ce qui permet de prédire, avec une erreur plus ou moins grande, l'épaisseur endommagée par les processus de corrosion au long terme. Les échantillons anciens sont donc utilisés comme analogues archéologiques. Leur étude permet d'apporter des points expérimentaux pour la modélisation de la corrosion atmosphérique multiséculaire. Cette approche a cependant des limites, comme la prévision des effets de possibles ruptures de cinétique, dues par exemples à des modifications des conditions environnementales. D'autre part, l'environnement dans lequel les analogues utilisés ont été corrodés est en général peu connu. Ceci implique une certaine imprécision sur les points expérimentaux [16].

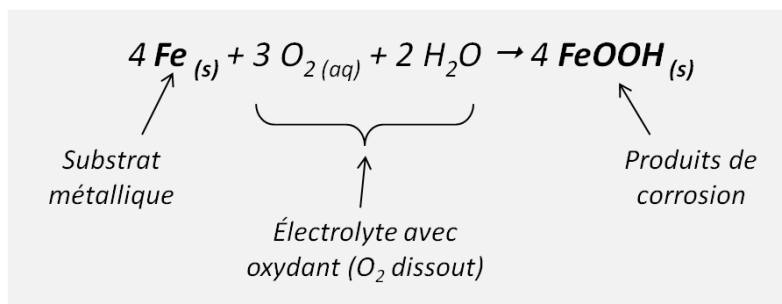
La seconde approche, à caractère plus fondamental, vise à comprendre et à décrire, à l'échelle microscopique, les phénomènes chimiques, électrochimiques et physiques mis en jeu au cours des processus de corrosion atmosphérique à très long terme. Les modèles physico-chimiques proposés

se fondent à la fois sur les données de la littérature, sur une caractérisation fine des couches de corrosion développées sur des échantillons anciens, et sur des tests de corrosion accélérée en laboratoire. C'est aussi dans ce cadre que se situe ce travail de thèse.

B. Conditions de corrosion atmosphérique des alliages ferreux

1. Définition générale de la corrosion atmosphérique

La corrosion atmosphérique d'un alliage ferreux désigne un ensemble de réactions électrochimiques [17] conduisant à l'oxydation du fer métallique lorsque l'alliage est exposé à l'atmosphère. Elle est gouvernée par les cycles d'humidité relative de l'atmosphère (cf. paragraphe suivant, Chap.1-A.2), au cours desquels un film d'eau liquide se forme à la surface du métal puis disparaît. L'ensemble des réactions électrochimiques mises en jeu sont généralement résumées par l'équation bilan suivante [18, 19] :



Le substrat métallique est donc oxydé, par le dioxygène dissout dans l'électrolyte, en produits de corrosion solides désignés par la formule stœchiométrique simplifiée "FeOOH".

L'apparente simplicité de la définition ne traduit pas la grande complexité du phénomène. En effet, la détermination de la nature de ces produits de corrosion a fait l'objet d'un grand nombre d'études [7, 20-32]. Quelle que soit la durée de corrosion, le type d'alliage ferreux, ou encore les conditions environnementales, les produits de corrosion sont généralement constitués de mélanges complexes d'oxydes et d'oxyhydroxydes de fer qui, de plus, sont susceptibles d'évoluer au cours du temps (cf. Chap.1-C et D.1.c).

2. Cycles humidification-séchage

Le milieu atmosphérique se caractérise non seulement par l'ensemble des paramètres climatiques — humidité, température, précipitations — qui varient au cours du temps, mais aussi par sa composition chimique qui dépend de l'environnement — rural, urbain, marin ou encore industriel.

Les objets en alliages ferreux exposés à l'atmosphère subissent des variations importantes d'humidité relative.

L'humidité relative, exprimé en %, est le rapport entre la pression partielle de vapeur d'eau contenue dans l'air et la pression de vapeur saturante à la même température. L'humidité relative (HR) est donc une mesure du rapport entre la teneur en vapeur d'eau de l'air et sa capacité maximale à en contenir dans les mêmes conditions :

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

La pression de vapeur saturante désigne la pression de vapeur d'eau en équilibre avec l'eau liquide. En l'absence de gaz susceptibles d'abaisser la pression de vapeur saturante ou d'espèces hygroscopiques à la surface de l'objet étudié, il a été observé que la corrosion atmosphérique du fer débute pour une HR d'environ 60 % avec une vitesse relativement lente, vitesse qui augmente quand l'HR est supérieure à 80 % (figure 1) [33, 34]. Lorsque l'HR atteint 100 %, la surface de l'objet est recouverte d'un film d'eau d'une centaine de micromètres d'épaisseur.

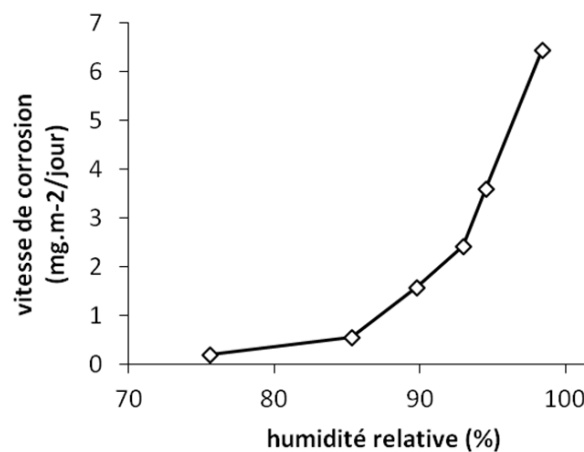


figure 1 : Courbe de la vitesse de corrosion du fer en fonction de l'humidité relative à la surface du métal, d'après [33].

L'HR, et donc la présence d'eau à la surface d'un objet, dépendent à la fois de l'humidité absolue (rapport masse de vapeur d'eau/masse d'air sec dans un air humide, directement relié à la pression

de vapeur d'eau¹) et de la température. Les variations de température et de conditions climatiques (soleil, rosée, pluie, etc.) conduisent à la présence intermittente d'un film d'électrolyte sur l'objet.

Dans le cas où l'humidité absolue de l'atmosphère est constante :

Température ↗ ⇒ HR ↘ ⇒ évaporation du film d'électrolyte
Température ↘ ⇒ HR ↗ ⇒ condensation et croissance du film d'électrolyte

Dans le cas où la température de l'atmosphère est constante :

Humidité absolue ↗ (rosée, pluie) ⇒ HR ↗ ⇒ condensation et croissance du film d'électrolyte
Humidité absolue ↘ (rosée, pluie) ⇒ HR ↘ ⇒ évaporation du film d'électrolyte

Le phénomène cyclique d'apparition puis de disparition de ce film est appelé "cycle humidification-séchage". La figure 2 montre que le cycle humidification-séchage, gouverné par les conditions climatiques, influence fortement la vitesse instantanée de corrosion : celle-ci diminue d'un à deux ordres de grandeur en périodes "sèches" (soleil) par rapport aux périodes "humides" (rosée, pluie).

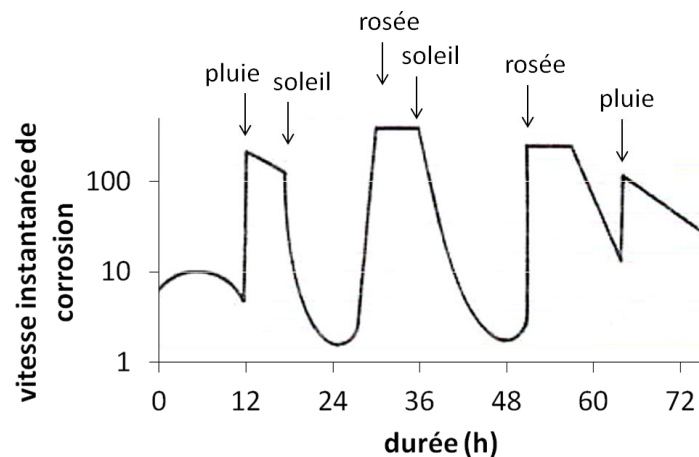


figure 2 : Variation de la vitesse instantanée de corrosion du fer en fonction des conditions climatiques, d'après [18].

¹ humidité absolue HA en % : $HA = (M_{eau}/M_{air}) \times P_{vap}/(P_{atm}-P_{vap})$, avec M : masses molaires.

3. Corrosivité des atmosphères

a. Types d'atmosphères

La vitesse de corrosion dépend de l'atmosphère d'exposition des objets étudiés. On constate généralement que les objets exposés en milieu industriel se corrodent beaucoup plus rapidement que ceux situés en milieu urbain, ceux-ci étant eux-mêmes plus altérés que des objets exposés en milieu rural (figure 3). Ces variations sont dues aux polluants atmosphériques présents en plus ou moins grandes quantités dans les différents milieux [33, 35-37]. Quatre grands types d'atmosphères sont généralement distingués :

- Les *atmosphères rurales* ne contiennent pas ou peu de polluants gazeux ou dissouts, mais plutôt des particules d'origine végétale ou minérale. L'oxygène dissout dans l'eau est en général le principal agent de corrosion ;
- Les *atmosphères urbaines* caractérisent des zones présentant peu d'activités industrielles. Par rapport aux atmosphères rurales, de faibles quantités de SO₂ ainsi que des oxydes d'azote sont présents ;
- Les *atmosphères industrielles* se rencontrent dans des zones à forte activité industrielle et présentent de fortes teneurs en SO₂, en chlorures (chlorures de méthyle, chlorofluorocarbones CFC, acide chlorhydrique, etc.), ou encore particules de métaux lourds ;
- Les *atmosphères marines* sont caractérisées par des particules de chlorures solides.

Graedel et Frankenthal [34] ne dénombrent pas moins de 14 polluants impliqués dans les processus de corrosion atmosphérique de divers métaux, soit par un processus de dissolution dans l'eau, soit par adsorption ou dépôt à la surface des objets. Leurs natures et leurs effets sont détaillés dans le paragraphe suivant.

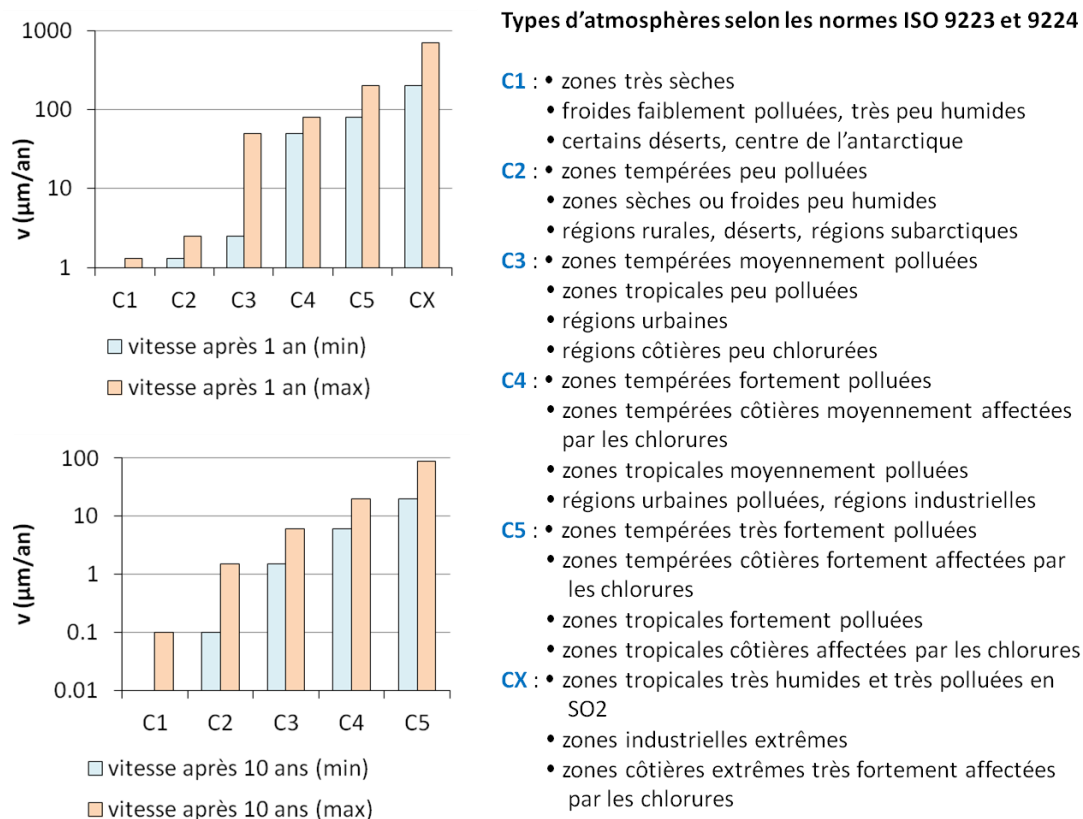


figure 3 : Vitesses de corrosion d'aciers non alliés dans différentes atmosphères selon les normes ISO 9223 et 9224 [36, 37], après 1 et 10 ans d'exposition (d'après [35]).

b. Influence des espèces corrosives

i. Constituants solides

Les constituants solides présents dans l'atmosphère sont d'origines diverses [34, 35, 38, 39].

Particules minérales :

- poussières provenant de l'érosion des roches et poussières désertiques (essentiellement à base de quartz SiO₂ et d'aluminates) ;
- particules végétales contenant de la silice (pollens par exemple) ;
- poussières provenant des pierres et bétons des bâtiments (majoritairement à base de calcite CaCO₃, de quartz SiO₂ et d'aluminates) ;
- particules d'oxydes minéraux rejetées par les activités industrielles ;
- aérosols chlorurés des embruns marins, à base de sels ;
- etc.

Particules organiques :

- particules végétales (pollens par exemple) ;
- résidus d'excréments animaux (volatiles et rongeurs notamment) — riches en composés azotés et phosphoreux (environ 5 à 7 wt% d'azote et 5 à 7 wt% de phosphore) [40-43].
- aérosols de carbone suie naturels (feux de biomasse, éruptions volcaniques) ;
- aérosols de carbone suie anthropogéniques (automobiles, chauffages domestiques, combustions industrielles) ;
- particules d'usure de pneus (particules carbonées) ;
- etc.

Lorsque ces particules et aérosols se déposent à la surface des objets, et qu'ils présentent en outre un caractère hygroscopique, ils facilitent les phénomènes de condensation [39, 44, 45]. C'est notamment le cas pour un certain nombre de chlorures comme par exemple CaCl_2 [18].

ii. Constituants dissouts

Parmi les espèces dissoutes d'origine exogène que l'on retrouve dans le film d'électrolyte en surface des objets exposés à l'atmosphère, le dioxyde de soufre, les ions chlorures et les oxydes d'azote sont susceptibles d'avoir une influence importante sur la corrosion des alliages ferreux [34].

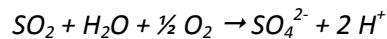
- *Dioxyde de soufre :*

Le dioxyde de soufre semble être l'un des polluants atmosphériques les plus influents sur la vitesse de corrosion des alliages ferreux [34].

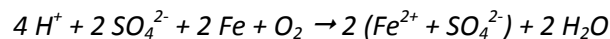
Cependant, à la suite des efforts de réduction d'émissions amorcés en Europe depuis les années 1970-1980, les émissions de soufre ont fortement diminué. En France, ces émissions ont baissé de 74 % entre 1980 et 1998 [46]. Toutefois, les activités anthropiques introduisent quand même près de 100 millions de tonnes de soufre dans l'atmosphère chaque année dans le monde, essentiellement à travers la combustion de charbon et de fuels, et sous forme de SO_2 .

Alors que la teneur en dioxyde de soufre SO_2 d'une atmosphère rurale est inférieure à $10 \mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$, elle peut dépasser $100 \mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$ dans une zone industrielle [47]. Le SO_2 , très soluble dans l'eau, favorise la

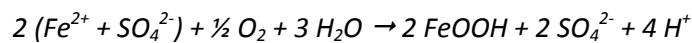
condensation. Sa dissolution dans l'eau en présence d'oxygène augmente la conductivité et acidifie l'électrolyte par la production d'acide sulfureux et/ou sulfurique [18] :



Cette réaction, catalysée par la présence d'oxydes métalliques, traduit l'acidification des eaux de pluie, dont le pH peut atteindre des valeurs avoisinant 4 dans certaines zones très polluées. À la surface d'un alliage métallique, le pH du film d'électrolyte reste cependant neutre à légèrement acide (entre 5 et 7), car l'acide sulfurique est consommé par la réaction :



L'acide sulfurique est ensuite régénéré par la réaction suivante :



Le processus de corrosion amorcé se poursuit alors, catalysé par l'acide sulfurique, avec une vitesse élevée. Cependant, à long terme, SO_2 est susceptible de favoriser la formation d'une couche de rouille dense et protectrice, à base de goethite α -FeOOH (cf. Chap.1-C.4) [24].

- *Chlorures :*

Les chlorures ont deux sources principales : les océans et l'activité humaine. S'ils sont d'origine marine, les ions chlorures n'ont pas de pouvoir acidifiant car ils sont associés à du sodium ou du potassium. Cependant, s'ils sont d'origine anthropique (produits par incinération de PVC par exemple), ils sont émis seuls et ils peuvent former de l'acide chlorhydrique à fort pouvoir acidifiant [48]. Cette acidification est susceptible de favoriser la dissolution des produits de corrosion, et donc de ralentir la formation d'une couche de rouille protectrice à la surface des alliages ferreux.

Tout comme pour les autres polluants dissociés dans l'eau, les chlorures augmentent également la conductivité de l'électrolyte aqueux, accroissant la vitesse des réactions électrochimiques. De plus, les ions chlorures changent la nature des produits de corrosion [49, 50]. En leur présence, en effet, une espèce peu protectrice précipite, l'akaganéite β -FeO(OH_xCl_(1-x)) (cf. Chap.1-C.2.b). La vitesse de corrosion en présence d'ions chlorures est généralement élevée, ce qui peut entraîner une rapide disparition des objets métalliques, notamment lorsqu'ils sont exposés en bord de mer [51].

- *Oxydes d'azote :*

Les oxydes d'azotes NO_x , générés par la combustion à haute température dans les moteurs à explosion ou dans les centrales thermiques, peuvent entraîner une acidification de l'électrolyte par la formation d'acides nitreux HNO_2 ou nitrique HNO_3 . Ils peuvent donc être à l'origine de pluies acides, ayant pour effet de favoriser la dissolution des produits de corrosion (cf. paragraphe suivant, Chap.1-B.3.c). Cependant, ils ne semblent pas avoir d'influence sur la nature des produits de corrosion du fer formés, et les études menées semblent indiquer que les oxydes d'azote n'ont qu'une faible influence sur la corrosion atmosphérique des aciers [18].

c. Effets des précipitations

Dans le cas de la corrosion atmosphérique sous abri, les précipitations vont entraîner des variations d'humidité relative de l'atmosphère, mais n'auront pas d'effet de lessivage de la surface des objets. Les objets exposés en extérieur en revanche, subissent ce lessivage dont les effets diffèrent selon la fréquence des épisodes de pluie, le type d'atmosphère, et la position des objets — à l'horizontale ou à la verticale. Ainsi, sur des objets en position verticale, le lessivage est plus important qu'en position horizontale, car les eaux sont drainées par gravité et renouvelées au fur et à mesure.

Dans les environnements pollués, la pluie peut aussi bien améliorer la résistance à la corrosion des matériaux en lessivant périodiquement leur surface, et en évacuant ainsi des polluants), qu'accélérer la corrosion, comme dans le cas de pluies acides [47]. Dans des environnements peu ou pas agressifs, les précipitations ont plutôt tendance à évacuer des produits de corrosion et donc à ralentir la croissance d'une CPC passivante [18, 19].

4. Influence de la composition chimique du substrat métallique

Un certain nombre d'éléments chimiques mineurs présents dans les alliages ferreux peuvent avoir une influence sur les processus de corrosion.

C'est notamment le cas du cuivre, du phosphore, du chrome ou encore du nickel, qui entrent par ailleurs dans la composition des aciers patinables tels que l'acier CortenMC. Ces aciers se caractérisent par une résistance améliorée à la corrosion atmosphérique. En effet, au cours des deux premières années de leur exposition à l'atmosphère, une patine protectrice et adhérente se forme à leur surface, et ralentit considérablement la corrosion. Ainsi, dans des aciers contenant à la fois du phosphore et du cuivre, l'action du phosphore permet de renforcer l'action du cuivre favorisant une oxydation régulière sans piqûre, ainsi que la "cicatrisation" de fissures dans la couche d'oxydes. Dans

le cas des aciers contenant du chrome ou du nickel, ces éléments chimiques favorisent, en présence de SO_2 , la formation de sulfates basiques insolubles qui colmatent les porosités de la couche d'oxydes, améliorant ainsi leur étanchéité à l'eau.

Pour ce qui est des alliages ferreux anciens, ceux-ci contiennent souvent du phosphore provenant du minerai utilisé comme matière première [52] :

- entre 1000 et 6000 ppm de phosphore dans la matrice métallique ;
- jusqu'à plusieurs pourcents, voire dizaines de pourcents en P_2O_5 dans les inclusions non métalliques [1, 6, 7, 26, 28, 53, 54].

Le phosphore se retrouve dans les produits de corrosion et pourrait en effet avoir un effet protecteur contre la corrosion en stabilisant certaines phases réactives constituant les produits de corrosion [55, 56]. Les effets possibles de cet élément chimique sur les propriétés des CPC seront détaillés dans les paragraphes C.10 et D.1.d de ce même Chapitre 1.

C. Produits de corrosion du fer : structure et propriétés

1. Présentation

Les produits de corrosion des alliages ferreux sont des oxydes de fer au sens large du terme. Ces oxydes peuvent être rangés en trois principales classes :

- oxydes de fer *stricto sensu* Fe_xO_y (hématite, magnétite, maghémite, wüstite) ;
- hydroxydes de fer $\text{Fe}(\text{OH})_x$ (hydroxydes ferreux et ferrique) ;
- oxyhydroxydes de fer FeOOH (goethite, lépidocrocite, akaganéite, feroxyhyte, ferrihydrite, rouilles vertes).

Le fer, élément de transition de structure électronique externe $3d^64s^2$, possède plusieurs degrés d'oxydation. Les degrés d'oxydation +II ($3d^64s^0$) et +III ($3d^54s^0$) sont les plus couramment rencontrés dans les produits de corrosion formés en conditions naturelles (tableau 1).

tableau 1 : Composés oxydés du fer : formules, degrés d'oxydation (d.o.) et coordination du fer.

	Phase	Formule	d.o. du fer et coordinations
Oxydes	Hématite	$\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$	VI Fe^{3+}
	Magnétite	Fe_3O_4	$\text{VI Fe}^{2+}, \text{IV Fe}^{3+}$
	Maghémite	$\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$	$\text{VI Fe}^{3+}, \text{IV Fe}^{3+}$
	Wüstite	FeO	VI Fe^{2+}
Hydroxydes	Hydroxyde ferreux	$\text{Fe}(\text{OH})_2$	VI Fe^{2+}
	Hydroxyde ferrique	$\text{Fe}(\text{OH})_3$	VI Fe^{3+}
Oxyhydroxydes	Goethite	$\alpha\text{-FeOOH}$	VI Fe^{3+}
	Lépidocrocite	$\gamma\text{-FeOOH}$	VI Fe^{3+}
	Akaganéite	$\beta\text{-FeOOH}$	VI Fe^{3+}
	Feroxyhyte	$\delta\text{-FeOOH}$	VI Fe^{3+}
	Rouilles vertes I	$\text{Fe}^{\text{III}}\text{Fe}^{\text{II}}_2\text{O}_x(\text{OH})_y$	-
Rouilles vertes II	$\text{Fe}^{\text{III}}_2\text{Fe}^{\text{II}}\text{O}_x(\text{OH})_y$	-	
Oxyhydroxyde/ oxyde hydraté	Ferrihydrite	$\text{FeOOH}, 1,4\text{H}_2\text{O}$ ou $9\text{Fe}_2\text{O}_3, 5\text{H}_2\text{O}$	$\text{VI Fe}^{3+}, \text{IV Fe}^{3+}$

2. Formules et structures

a. Oxydes

Les oxydes de fer *stricto sensu*, présentent des degrés d'oxydation variables : +III pour l'hématite et la maghémite, mixte +III/+II pour la magnétite, +II pour la wüstite.

- *Hématite α -Fe₂O₃*

Les atomes d'oxygène de l'hématite α -Fe₂O₃ s'organisent en un empilement hexagonal compact [55, 57]. Les atomes de fer ont un degré d'oxydation +III et occupent les 2/3 des sites interstitiels octaédriques (figure 4).

- *Magnétite Fe₃O₄*

Dans la magnétite Fe₃O₄, deux tiers des atomes de fer ont un degré d'oxydation +III, et un tiers a un degré d'oxydation +II. Les atomes d'oxygène forment un réseau cubique compact [55, 58, 59]. Les sites interstitiels tétraédriques sont occupés par des atomes de fer(II). Les atomes de fer(II) et les atomes de fer(III) restants se répartissent aléatoirement dans les sites interstitiels octaédriques (figure 4).

- *Maghémite γ -Fe₂O₃*

L'ensemble des atomes de fer de la maghémite γ -Fe₂O₃ présentent un degré d'oxydation +III. La structure de cette phase est quasi identique à celle de la magnétite, sauf que les atomes de fer(II) sont remplacés par des atomes de fer(III) et des lacunes octaédriques aléatoires afin de conserver la neutralité de l'édifice [60].

- *Wüstite FeO*

Les atomes de fer de la wüstite FeO ont un degré d'oxydation +II et un environnement octaédrique [55].

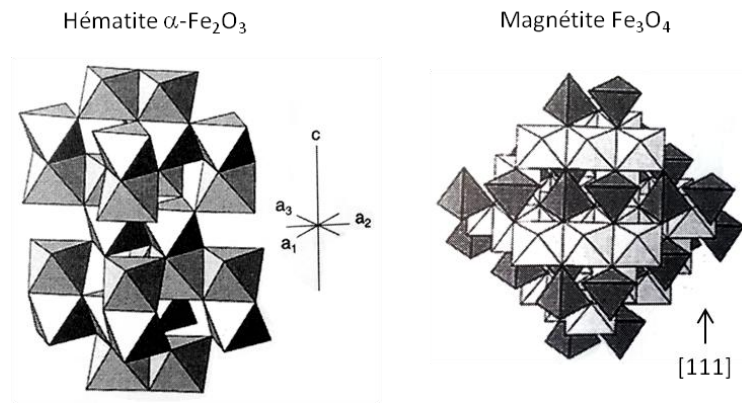


figure 4 : Structures de l'hématite et de la magnétite (modèles polyédriques). D'après [55].

b. Oxyhydroxydes

Il existe quatre oxyhydroxydes de fer polymorphes, la goethite α -FeOOH, l'akaganéite β -FeOOH, la lépidocrocite γ -FeOOH et la feroxyhyte δ -FeOOH qui possèdent tous une coordination VI et un degré d'oxydation III. Ils sont entourés de trois oxygènes et de trois groupes hydroxyles.

- *Goethite α -FeOOH*

Dans la goethite α -FeOOH, les octaèdres sont organisés en doubles chaînes parallèles [55, 57, 60, 61]. Les liaisons intra-chaînes entre octaèdres se font par arêtes, tandis que les liaisons inter-chaînes se font par sommets et par l'intermédiaire de liaisons hydrogène (figure 5).

- *Lépidocrocite γ -FeOOH*

Dans la lépidocrocite γ -FeOOH, les octaèdres sont également organisés en doubles chaînes parallèles et les liaisons intra-chaînes entre octaèdres se font par arêtes [55, 57, 60, 61]. En revanche, si les liaisons inter-chaînes se font par arêtes selon l'axe c, elles se font seulement par l'intermédiaire de liaisons hydrogène selon l'axe a (figure 5).

- *Akaganéite β -FeO(OH_xCl_{1-x})*

Dans l'akaganéite β -FeO(OH_xCl_{1-x}), une partie des groupes hydroxyles est remplacée par du chlore (%Cl) = 2 % à 7 % mol., [55]). Les octaèdres sont organisés en doubles chaînes parallèles à l'axe b [55]. Les liaisons intra-chaînes entre octaèdres se font par arêtes, et les liaisons inter-chaînes se font

par sommets et par l'intermédiaire de liaisons hydrogène avec les atomes d'oxygène ou de chlore (figure 5).

- Feroxyhyte δ -FeOOH

La structure de la feroxyhyte δ -FeOOH est basée sur un empilement hexagonal compact désordonné d'anions [55]. Les octaèdres $FeO_3(OH)_3$, organisés en feuillets parallèles, se partagent des arêtes (figure 5).

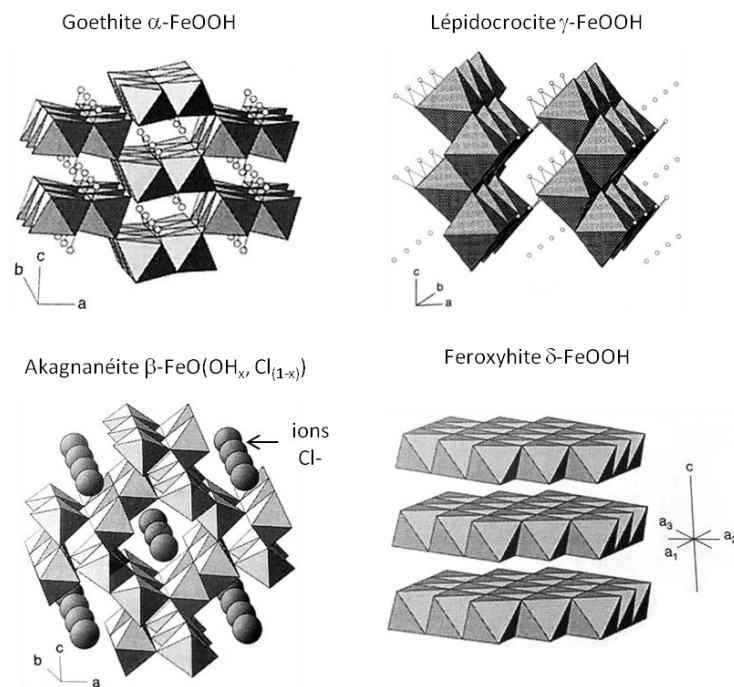


figure 5 : Structures des oxyhydroxydes de fer : goethite, lépidocrocite, akaganéite et feroxyhyte (modèles polyédriques). D'après [55].

Outre les quatre oxyhydroxydes de fer décrits ci-dessus, 2 autres types de composés peuvent également être rattachés à la famille des oxyhydroxydes. Il s'agit de la ferrihydrite et des rouilles vertes.

- *Ferrihydrites* $FeOOH, nH_2O$ ou Fe_2O_3, mH_2O

Les phases de type ferrihydrite, ferrihydrite 2 raies et ferrihydrite 6 raies, ont des formules stœchiométriques et des structures qui ne sont pas encore clairement établies [55, 62-67]. En effet, la formule stœchiométrique la plus courante des ferrihydrites est $Fe_5HO_8, 9H_2O$, ce qui peut

permettre de les assimiler à des oxyhydroxydes hydratés, de formule FeOOH , $n\text{H}_2\text{O}$ avec $n = 1,4$. Cependant, on pourrait également classer ce type de phases dans les oxydes, en considérant la formule stœchiométrique Fe_2O_3 , $m\text{H}_2\text{O}$, avec $m = 3,8$. Ces phases de structure incertaine sont généralement associées à des oxyhydroxydes de fer hydratés et mal cristallisés. Ce sont des composés ordonnés à courte distance (à l'échelle nanométrique) mais qui présentent un certain désordre à longue distance. Selon de récentes études [67], certains arrangements locaux des ferrihydrites s'apparentent à ceux trouvés dans la goethite (double partage de sommets), tandis que d'autres s'apparentent à ceux trouvés dans la maghémite (présence de tétraèdres). En fonction du mode de synthèse, les diffractogrammes des phases pures présentent deux ou six bandes larges de diffraction, ce qui explique leur dénomination de ferrihydrite 2 raies ou 6 raies.

- *Rouilles vertes $\text{Fe}^{II/III}\text{O}_x(\text{OH})_y$*

Les rouilles vertes, de degré d'oxydation intermédiaire entre +II et +III sont assez peu cristallisées. La structure et les propriétés de ces phases demeurent assez peu connues [61, 68-71]. Dans les rouilles vertes, les octaèdres $\text{Fe}^{II}(\text{OH})_6$ présentent une structure en feuillets, dans laquelle les ions Fe^{2+} sont en partie remplacés par des ions Fe^{3+} . Les charges positives excédentaires, résultant de ces remplacements, est compensée par l'intercalation d'anions entre les feuillets d'octaèdres. Parmi ces anions, les plus courants sont les ions chlorures (rouilles vertes de type I) et les ions sulfates (rouilles vertes de type II).

c. Hydroxydes

Les hydroxydes sont au nombre de deux : l'hydroxyde ferrique $\text{Fe}(\text{OH})_3$ et l'hydroxyde ferreux $\text{Fe}(\text{OH})_2$.

- *Hydroxyde ferrique $\text{Fe}(\text{OH})_3$*

La structure de l'hydroxyde ferrique $\text{Fe}(\text{OH})_3$, dont les atomes de fer présentent un degré d'oxydation +III, est mal connue. Des études en diffraction anormale des rayons X semblent indiquer un arrangement d'octaèdres FeO_6 reliés par les arêtes et les sommets [72].

- *Hydroxyde ferreux $\text{Fe}(\text{OH})_2$*

Les atomes de fer de l'hydroxyde ferreux $\text{Fe}(\text{OH})_2$ ont un degré d'oxydation +II. Cet hydroxyde a une structure proche de celle des rouilles vertes, chaque ion Fe^{2+} étant séparé par deux couches d'ions HO^- [55].

3. Formation et stabilité thermodynamique

a. Corrosion en milieu aqueux à température ambiante

Un certain nombre de travaux ont été menés concernant la formation des différents composés issus de l'oxydation du fer [55, 61, 65, 73-76]. Ces travaux ont permis d'établir un schéma réactionnel complexe d'apparition et d'évolution des espèces en solution aqueuse, à partir de la formation d'ions ferreux Fe^{2+} (figure 6). À l'heure actuelle, les détails des processus physico-chimiques mis en jeu dans chaque voie de transformation ne sont pas toujours bien connus. Cependant, il apparaît que ces transformations sont généralement basées sur deux mécanismes de base [55, 65] :

- 1) Ou bien une *précipitation directe* à partir de solutions aqueuses contenant des ions Fe^{2+} et/ou Fe^{3+} ;
- 2) Ou alors une *transformation* à partir d'un autre oxyde de fer précurseur, soit par un processus de dissolution/re-précipitation, soit par l'intermédiaire de réarrangements internes du précurseur à l'état solide.

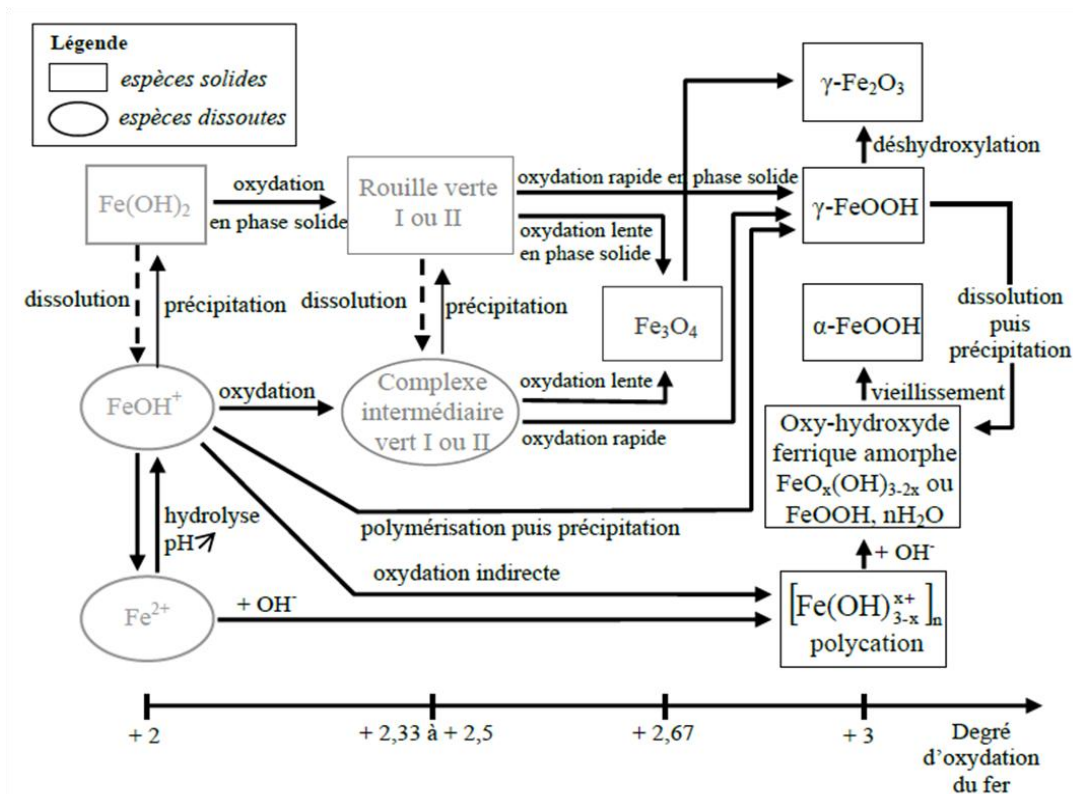


figure 6 : Schéma réactionnel régissant l'apparition et l'évolution des espèces en solution aqueuse au cours du processus d'oxydation du fer selon Pons [76], d'après Misawa *et al.* [61].

Si la teneur en oxygène du milieu aqueux est faible et si le pH est inférieur à 6 — ce qui correspond à des conditions réductrices —, alors les ions ferreux restent en solution (figure 6). En revanche, dans le cas où le taux d’oxygène est élevé et où le pH est supérieur à 6, les ions Fe^{2+} sont hydrolysés en FeOH^+ et précipitent sous la forme d’hydroxyde ferreux $\text{Fe}(\text{OH})_2$.

L’**hydroxyde ferreux $\text{Fe}(\text{OH})_2$** est un composé instable en milieu aéré. Il s’oxyde donc très rapidement en un intermédiaire réactionnel de type **rouille verte $\text{Fe}^{\text{II/III}}\text{O}_x(\text{OH})_y$** , [68-71]. Selon leur vitesse d’oxydation, ces rouilles vertes, également instables à l’air, évoluent en lépidocrocite $\gamma\text{-FeOOH}$ ou en magnétite Fe_3O_4 .

La **magnétite Fe_3O_4** est une phase thermodynamiquement assez stable, dont le fer présente un degré d’oxydation compris entre +II et +III. Elle peut donc évoluer par oxydation vers la **maghémite $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$** , une phase de même structure mais avec du fer à un degré d’oxydation supérieur.

La **lépidocrocite $\gamma\text{-FeOOH}$** est un composé métastable. Elle est thermodynamiquement moins stable que la goethite à 25°C. Ceci peut être en partie expliqué par sa structure cristalline dont les liaisons inter-chaînes se font seulement par l’intermédiaire de liaisons hydrogène selon l’axe a, contrairement à la goethite pour laquelle une partie des liaisons se fait par les sommets des octaèdres (cf. Chap.1-C.2.b). Cependant, la formation de lépidocrocite est favorisée cinétiquement, notamment lors de processus de dissolution/re-cristallisation à partir de la goethite, en présence de dioxygène en quantité importante.

Là encore, la lépidocrocite est susceptible de subir des transformations selon différentes voies, menant à la formation de maghémite par déshydroxylation, de l’oxyhydroxyde ferrique amorphe, ou encore de la **ferrihydrate $\text{FeOOH}, n\text{H}_2\text{O}$** par dissolution/re-précipitation. Ces phases peu cristallisées évoluent par vieillissement pour se transformer en **goethite $\alpha\text{-FeOOH}$** , phase la plus stable thermodynamiquement à 25°C (figure 7). Les processus de transformation par vieillissement impliquent généralement une dissolution/re-cristallisation [75].

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

La formation des oxydes et oxyhydroxydes de fer dépend de nombreux paramètres parmi lesquels le pH, la teneur en oxygène dissout, mais aussi la présence dans l'électrolyte d'éléments contaminants ou polluants. Ainsi, en présence de chlore, l'espèce intermédiaire $\beta\text{-Fe}_2(\text{OH})_3\text{Cl}$ est formée préférentiellement à $\text{Fe}(\text{OH})_2$ [49, 77], et son oxydation conduit à la formation à long terme d'un oxyhydroxyde de fer contenant du chlore dans sa structure, l'**akaganéite** $\beta\text{-FeO}(\text{OH}_x\text{Cl}_{(1-x)})$, à la place de la goethite.

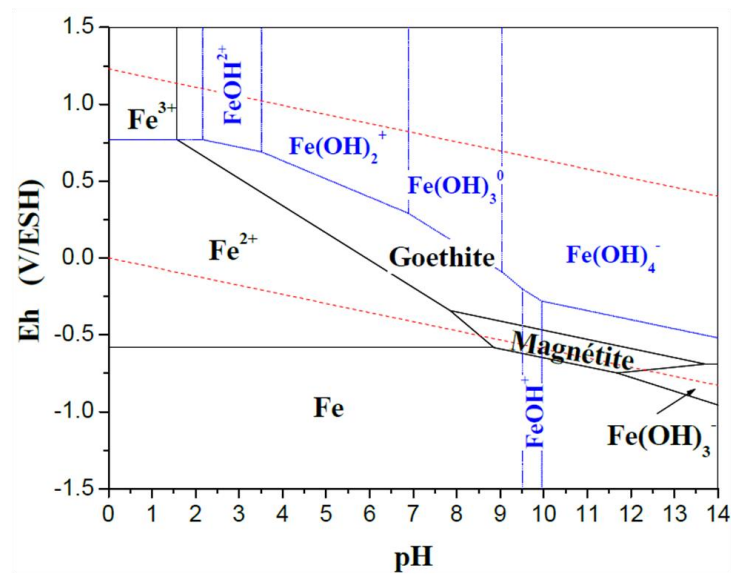


figure 7 : Diagramme potentiel-pH de Pourbaix pour le système fer-eau-oxygène à 25°C (pour $[\text{Fe}]_{\text{tot}}=10^{-5} \text{ mol.L}^{-1}$) [78]. Les traits en noir délimitent les domaines de stabilité des espèces solides. Les traits bleus délimitent les domaines de stabilité des espèces en solution. Les traits en pointillés rouges représentent le domaine de stabilité de l'eau.

b. Corrosion sèche à haute température

Les composés susceptibles de se former en milieu sec à haute température (plusieurs centaines de °C) quand un alliage ferreux est exposé au dioxygène atmosphérique sont la **wüstite** FeO , la **magnétite** Fe_3O_4 , et l'**hématite** Fe_2O_3 . Ces trois phases apparaissent respectivement dans des milieux de plus en plus riches en dioxygène gazeux [55, 79, 80].

Si l'hématite et la magnétite restent stables lorsque la température redescend à environ 25°C, il n'en est pas de même pour la wüstite. En effet, cette phase, qui se forme uniquement à des températures supérieures à 570°C, se décompose progressivement en un mélange magnétite/fer à température ambiante [80].

4. Surface spécifique et porosité

La surface spécifique et la porosité des oxydes de fer dépendent principalement de leurs tailles de grains, de leurs tailles de cristaux, et de leurs degrés d'ordre. Ces caractéristiques dépendent fortement des conditions dans lesquelles s'est faite la croissance cristalline [55]. Des taux de croissance importants à basse température, par exemple, entraînent la croissance de cristaux faiblement ordonnés avec des surfaces spécifiques de plusieurs centaines de m^2/g . La présence d'anions, tels que les phosphates, adsorbés en surface des grains des oxydes, induit également de fortes variations de surfaces spécifiques. En effet, à pH suffisamment élevé, ceux-ci chargent négativement les surfaces. Les grains se repoussent alors électrostatiquement, ce qui contribue à accroître la porosité des oxydes.

Cornell et Schwertmann ont fait une synthèse des valeurs de surfaces spécifiques données dans la littérature pour les différents oxydes de fer [55]. Ces valeurs sont rapportées dans le tableau 2. La goethite, l'akaganéite, la maghémite et l'hématite ont toutes des surfaces spécifiques globalement comprises entre 5 et 200 m^2/g , tandis que la lépidocrocite et la feroxyhyte présentent des valeurs de surfaces spécifiques pouvant atteindre jusqu'à 300 m^2/g . La ferrihydrite, quant à elle, se démarque nettement des autres oxydes par une surface spécifique particulièrement développée, dont les valeurs sont comprises entre 100 et 700 m^2/g [81].

La ferrihydrite se présente en effet sous forme de particules sphériques de diamètre de l'ordre de 5 nm [65]. Ces particules s'associent en agrégats de tailles supérieures à 0,1 μm , et les interstices interparticulaires forment alors un réseau de micropores. Ces micropores dont les dimensions moyennes sont de quelques dizaines de nanomètres représentent plus de 80 % du volume poreux total de la ferrihydrite [55, 82, 83].

tableau 2 : Principales propriétés des composés oxydés du fer lorsqu'elles sont connues (masse volumique, surface spécifique, point de zéro charge, résistivité, solubilité calculée à 25°C dans de l'eau pure à pH = 7, à partir des données de produits de solubilité K_s). D'après [55, 81, 84-89]. *: synthèse des données de la littérature par Cornell et Schwertmann [55]. **: selon Stratmann [84].

Nom	Formule	Masse volumique (g. cm ⁻³)	Surface spécifique * (m ² /g)	Solubilité en eau pure à pH=7 (mol.L ⁻¹)	PZC * (Point de zéro charge)	Résistivité (Ω.m)
Fer		7,9	-		-	1,04.10 ⁻⁷
Hydroxyde ferreux	Fe(OH) ₂	3,40	-	5,76.10 ⁻²	-	Conductrice**
Hydroxyde ferrique	Fe(OH) ₃	-	-	1,78	-	-
Magnétite	Fe ₃ O ₄	5,17 à 5,19	4-100	4,54.10 ⁻⁴	6,3 à 7,1	3.10 ⁻³
Goethite	α-FeOOH	4,30	8-200	2,65.10 ⁻¹³	7,5 à 9,5	1,37.10 ⁵
Akaganéite	β-FeOOH	3,56	20-150	-	7,2	-
Lépidocrocite	γ-FeOOH	3	15-260	2,75.10 ⁻¹²	6,7 à 7,5	3.10 ³
Feroxyhyte	δ-FeOOH	3,95 à 4,2	20-300	-	-	-
Ferrihydrite 2 raies	FeOOH, nH ₂ O	3,8	100-700	2,5.10 ⁻¹⁷ à 2.10 ⁻¹⁶	7,8 à 7,9	-
Ferrihydrite 6 raies	FeOOH, nH ₂ O	3,8		5.10 ⁻¹⁶		-
Hématite	α-Fe ₂ O ₃	5,18 à 5,30	5-90	-	7,5 à 9,5	5,62.10 ⁻⁵
Maghémite	γ-Fe ₂ O ₃	4,87 à 4,9	8-130	-	6,6	5.10 ⁻³

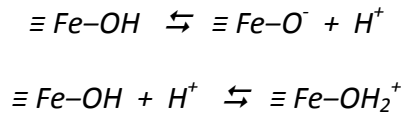
5. État de surface et adsorption

Les oxydes de fer ont généralement des tailles de cristaux dont les dimensions varient de quelques micromètres à quelques dizaines de nanomètres. De telles particules présentent donc de grandes surfaces par rapport à leurs volumes. Cette caractéristique est particulièrement propice à l'adsorption d'espèces en surface des particules d'oxydes de fer. Les espèces adsorbées sont le plus souvent des anions, les plus courants étant les phosphates, les silicates et les arsénates [55].

a. État de surface

Dans les milieux aqueux, les atomes de Fe de surface sont coordonnés avec des molécules d'eau et des ions hydroxyles avec lesquels ils partagent leurs paires d'électrons de liaison. Généralement, les molécules d'eau se dissocient dès leur adsorption. La surface de l'oxyde est alors couverte de groupes hydroxyles coordonnés aux atomes de fer sous-jacents. Des molécules d'eau supplémentaires viennent ensuite s'adsorber sur les groupes OH de surface par des liaisons hydrogènes [55].

Les groupes OH de surface sont les groupes fonctionnels des oxydes de fer. Ce sont donc les espèces chimiques réactives à la surface des oxydes, en milieu aqueux. Ils possèdent une double paire d'électrons avec un atome d'hydrogène dissociable, ce qui leur permet de réagir à la fois avec les acides et les bases. Les oxydes de fer sont donc des ampholytes :



En réalité, les groupes OH de surface peuvent être coordonnés à 1, 2 ou 3 atomes de fer sous-jacents. Dans ce cas, les groupes OH de surface portent des charges partielles allant de $-1/2$ à $+1/2$ (figure 8). En outre, un atome de fer peut être coordonné à 1 ou 2 groupes OH de surface.

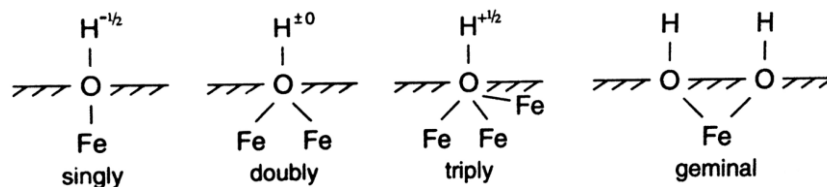


figure 8 : Groupes hydroxydes de surface des oxydes de fer : simplement, doublement, triplement coordonnés et germinaux. D'après [55].

La charge à la surface d'un oxyde de fer est induite par l'ionisation des groupes OH de surface, correspondant à l'adsorption et à la désorption de protons en fonction du pH de la solution. Le point de zéro charge (PZC) d'un oxyde désigne le pH pour lequel la charge de surface est nulle. Le tableau 2 donne les valeurs approximatives des PZC des différents oxydes en l'absence d'ions étrangers dans le système [55]. Celles-ci sont toutes proches du pH neutre.

La valeur du PZC est cependant influencée par de nombreux facteurs, en particulier par la présence d'ions étrangers dans le système. L'adsorption spécifique d'anions, comme les phosphates ou les silicates, entraîne une diminution du PZC [90-92] : les surfaces des oxydes de fer sont alors chargées négativement à pH neutre.

b. Adsorption

Le processus d'adsorption implique l'interaction des espèces adsorbées avec les groupes hydroxyles de surface des oxydes de fer. L'atome d'oxygène donneur des groupes OH de surface peut interagir avec des protons, tandis que les ions fer sous-jacents agissent comme des acides de Lewis et peuvent échanger des groupes OH avec d'autres ligands, des anions par exemple (phosphates, arsénates, silicates, sulfates, carbonates, chlorures, etc.) [55].

Les anions sont des ligands qui possèdent une paire d'électrons libres et peuvent donc agir comme donneur dans une liaison de coordination avec le fer. L'adsorption des anions sur les oxydes de fer peuvent être spécifique (liaison chimique) ou non (interaction électrostatique) [55].

L'adsorption spécifique implique une coordination directe de l'espèce adsorbée avec l'atome de fer. Il n'y a donc pas de molécule de solvant entre l'espèce adsorbée et la surface de l'oxyde. En outre, la charge de surface a peu d'influence sur l'adsorption spécifique, ce qui explique que l'adsorption ait lieu à des pH bien supérieurs au PZC. Les anions adsorbés spécifiquement sont, entre autres, les phosphates et silicates.

Compte tenu du caractère polyprotique des phosphates, leur adsorption se fait sur une large gamme de pH. Maximale à bas pH, la quantité de phosphates adsorbés diminue progressivement lorsque le pH augmente [93, 94]. Un phosphate adsorbé remplace généralement 2 groupes OH de surface et crée un "pont" entre 2 atomes de fer sous-jacents [95-97]. Cette liaison est donc particulièrement forte et stabilise la surface des oxydes. L'adsorption des phosphates commence par une étape rapide et est suivie d'une étape lente (de plusieurs heures à plusieurs jours), la durée de cette seconde étape augmentant pour les oxydes de fer moins cristallisés comme la ferrihydrite [95, 98]. Cette étape lente a été attribuée à une diffusion dans les micropores [95, 99] ou dans les agrégats entre les particules [91, 100] (cf. Chap.1-C.4).

6. Conductivité

La goethite, la lépidocrocite ou encore la ferrihydrite ont des résistivités très élevées, de dix à douze ordres de grandeur supérieures à celle du fer, et peuvent être considérées comme des isolants électriques (tableau 2) [55]. En revanche, la magnétite, l'hématite et la maghémite possèdent des résistivités beaucoup plus faibles, bien qu'encore supérieures de trois à quatre ordres de grandeur à celle du fer. Ces phases sont donc des semi-conducteurs.

La résistivité des hydroxydes de fer, et notamment celle de l'hydroxyde ferreux $\text{Fe}(\text{OH})_2$, est moins connue. En effet, l'instabilité de l'hydroxyde ferreux à l'air rend les expérimentations difficiles. Cependant, la structure en double couche de l'hydroxyde ferreux est similaire à celle des rouilles vertes qui présentent, elles, une certaine conductivité [101]. En outre, Stratmann et Hoffmann supposent que la phase Fe.OH.OH , issue de la réduction de la lépidocrocite $\gamma\text{-FeOOH}$, est partiellement conductrice [84]. En effet, le dopage en $\text{Fe}(\text{II})$ de la structure $\gamma\text{-Fe.OH.OH}$ en fait un semi-conducteur électronique (type n), et sa structure cristallographique qui présente une sur-stœchiométrie en $\text{Fe}(\text{II})$ permet aussi une conduction ionique. Il est donc probable que les phases proches de l'hydroxyde ferreux soient partiellement conductrices.

7. Réactivité en réduction

La réactivité en réduction électrochimique des différentes espèces oxydées du fer a été étudiée, notamment par Antony [102] et par Lair *et al.* [101], sur des poudres d'oxydes de synthèse. La figure 9 présente l'évolution du taux de réduction final $\%Q_\tau$ des différentes espèces, en fonction de leur potentiel de demi-réduction $E_{\tau/2}$. Dans cette représentation, les points situés vers les valeurs de $\%Q_\tau$ et de $E_{\tau/2}$ les plus élevées sont ceux correspondant aux espèces possédant la réactivité en réduction la plus importante. Le facteur ρ de réactivité électrochimique en réduction de la CPC tient compte de ces deux paramètres (tableau 3) :

$$\rho = Q_\tau \times \frac{E_{\tau/2} - E_{eau}}{9,40}$$

On constate que les phases les plus réactives en réduction sont les moins bien cristallisées, car elles présentent une plus grande surface de réaction : ce sont les rouilles vertes $\text{Fe}^{\text{II/III}}\text{O}_x(\text{OH})_y$, la ferrihydrite FeOOH , $n\text{H}_2\text{O}$, et la feroxyhyte $\delta\text{-FeOOH}$. Viennent ensuite la lépidocrocite $\gamma\text{-FeOOH}$ et l'akaganéite $\beta\text{-FeO}(\text{OH}_x\text{Cl}_{(1-x)})$, puis la goethite $\alpha\text{-FeOOH}$ et la maghémite $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$. Enfin, l'hématite $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ et la magnétite Fe_3O_4 sont, quant à elles, très peu réductibles.

La réactivité en réduction des différents oxydes dépend non seulement de leur nature, mais aussi de la taille des cristallites. Ainsi, on observe sur la figure 9 que la goethite $\alpha 1$, qui possède une structure bien cristallisée, réagit beaucoup moins au cours de la réduction que la goethite $\alpha 2$ nanocristallisée. Cette influence de la taille des cristallites sur la réactivité en réduction est probablement valable aussi dans le cas des oxydes autres que la goethite.

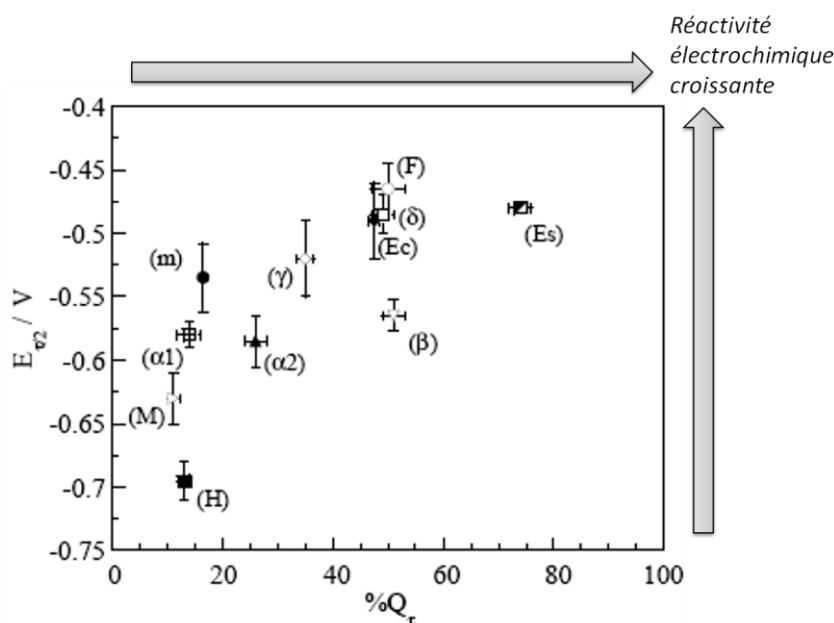


figure 9 : Évolution de E_{v2} en fonction de $\%Q_{\tau}$ au cours de la réduction électrochimique ($I_c = -25 \mu\text{A}\cdot\text{mg}^{-1}$), dans une solution $\text{NaCl } 0,1 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1} / \text{PIPES2 } 0,05 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ à $\text{pH} = 7,6$ et 25°C , pour les composés suivants : (\square $\alpha 1$) goethite bien cristallisée, (\blacktriangle $\alpha 2$) goethite mal cristallisée, (\diamond γ) lépidocrocite, (\square δ) feroxyhyte, (∇ β) akaganéite, (\circ F) ferrihydrite, (\bullet m) maghémite, (\blacksquare H) hématite, (\blacktriangle Ec) ExRvc-Fe(III), (\square Es) ExRVs-Fe(III) et (\triangleright M) magnétite (les données ont été moyennées sur 3 réductions) d'après Antony [102].

tableau 3 : Facteurs de réactivité en réduction des différents oxydes et oxyhydroxydes de fer, d'après Antony [102].

Phase	facteur de réactivité ρ
Ferrihydrite	1
Akaganéite	0,44
Lépidocrocite	0,42
Goethite (mal cristallisée)	0,30
Maghémite	0,17
Goethite (bien cristallisée)	0,02
Magnétite	0,02
Hématite	$\ll 0,01$

La nature des espèces issues de la réduction des oxydes de fer est sujette à discussion. Ainsi, lors de la réduction de lépidocrocite, Stratmann et Hoffmann ont mis en évidence, par spectroscopie Mössbauer, la formation d'un composé intermédiaire de type $\gamma\text{-Fe}\cdot\text{OH}\cdot\text{OH}$ [84]. Ce composé serait une phase de type lépidocrocite, contenant du Fe(II) dans des sites Fe(III) , et des OH dans des sites d'oxygène. En particulier, le dopage en ions Fe^{2+} de la structure de ce composé en fait une espèce conductrice (cf. Chap.1-C.6). Plus récemment, Monnier *et al.* ont conduit des expériences de réduction de la lépidocrocite et de la ferrihydrite 2 raies, dont les produits de réduction ont été

étudiés par diffraction et par absorption de rayons X [6, 9]. Les expériences ont été menées soit à potentiel imposé (-1 V/ECS), soit à courant imposé (100 μ A/mg), et pour des pH de 7,5 et 9. Leurs résultats sont résumés par le tableau 4. Les produits de réduction de la lépidocrocite et de la ferrihydrite sont la magnétite Fe_2O_3 et l'hydroxyde ferreux $\text{Fe}(\text{OH})_2$, en proportions variables selon les conditions expérimentales.

tableau 4 : Produits de réduction de poudres de lépidocrocite et de ferrihydrite, à potentiel ou courant imposés, et pour des pH de 7,5 et 9 (solution NaCl, 0,1 mol/L). Les produits de réduction ont été détectés par diffraction et/ou absorption de rayons X [6, 9]. Les tirets dans les cases vides correspondent à des cas non étudiés.

Phase réduite	pH = 7,5		pH = 9	
	-1 V/ECS	100 mA/mg	-1 V/ECS	100 mA/mg
lépidocrocite $\gamma\text{-FeOOH}$	Fe_3O_4	-	$\text{Fe}(\text{OH})_2$ majoritaire + Fe_3O_4	$\text{Fe}(\text{OH})_2$ majoritaire + Fe_3O_4
ferrihydrite $\text{FeOOH}, \text{nH}_2\text{O}$	Fe_3O_4 majoritaire + $\text{Fe}(\text{OH})_2$	$\text{Fe}(\text{OH})_2$ majoritaire + Fe_3O_4	$\text{Fe}(\text{OH})_2 + \text{Fe}_3\text{O}_4$	-

8. Solubilité et propriétés de dissolution

En général, la solubilité des oxydes Fe(III) est faible, tandis que les oxydes Fe(II) sont modérément solubles (tableau 2) [55]. Ces composés maintiennent donc un niveau très bas de fer en solution ($[\text{Fe}]_{\text{tot}} < 10^{-6}$ mol/L), sauf dans des conditions de pH extrêmes ($\text{pH} < 4$ ou $\text{pH} > 10$) (figure 10). Pour l'ensemble des oxydes de fer, la solubilité est minimale pour des valeurs de pH de 7-8.

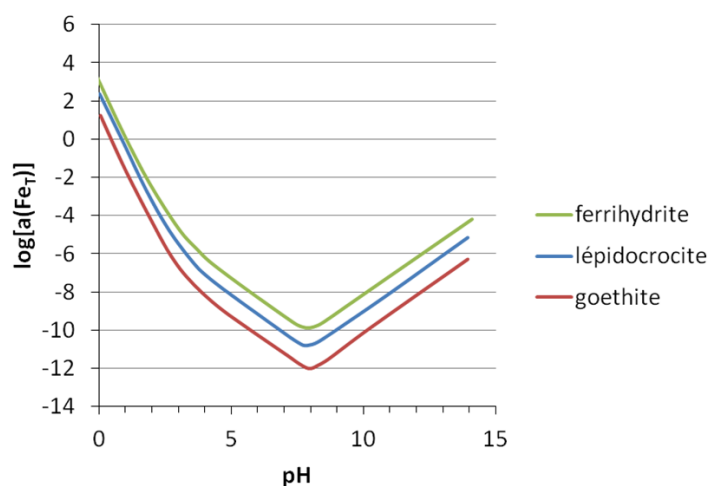


figure 10 : Solubilités de la goethite, de la lépidocrocite et de la ferrihydrite en fonction du pH, d'après [55].

Les oxydes de fer (III) sont moins solubles que les oxydes de fer (II). Cornell et Schwertmann [55] ont fait une synthèse des valeurs de produits de solubilité donnés dans la littérature (tableau 5). Cette synthèse permet d'établir le classement suivant, des espèces les moins solubles aux plus solubles :

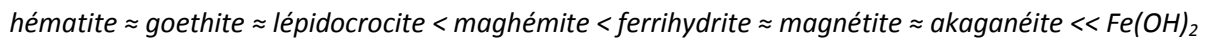


tableau 5 : Produits de solubilité des oxydes de fer. Synthèse des données de la littérature par Cornell et Schwertmann [55].

phase pKs	hématite 42-43	goethite 40-44	lépidocrocite 40-42	maghémite 40
phase pKs	ferrihydrite 32-39	magnétite 36	akaganéite 35	Fe(OH)₂ 14-15

Ce classement ne prend cependant pas en compte de nombreux facteurs susceptibles de modifier les propriétés de dissolution des oxydes de fer : présence d'agents complexants ou réducteurs, adsorption, taille des particules, défauts des cristaux ou encore force ionique de la solution.

Influence de conditions réductrices :

La solubilité des oxydes de fer est généralement plus élevée en conditions réductrices (figure 11). En effet, la réduction de Fe(III) structuraux en Fe(II) affaiblit leur liaison dans l'oxyde de fer. Cette réduction déstabilise la sphère de coordination du fer à la fois à cause de la perte de charge, et à cause de l'augmentation de taille du Fe(II) bivalent (0,078 nm pour Fe(II) vs 0,064 nm pour Fe(III)) [55]. Cette déstabilisation conduit alors au détachement de Fe²⁺ de la structure.

On peut donc en déduire que, dans des conditions réductrices, les espèces qui sont les plus solubles sont également parmi celles qui ont les réactivités en réduction les plus élevées (cf. paragraphe précédent, Chap.1-C.7) (figure 12).

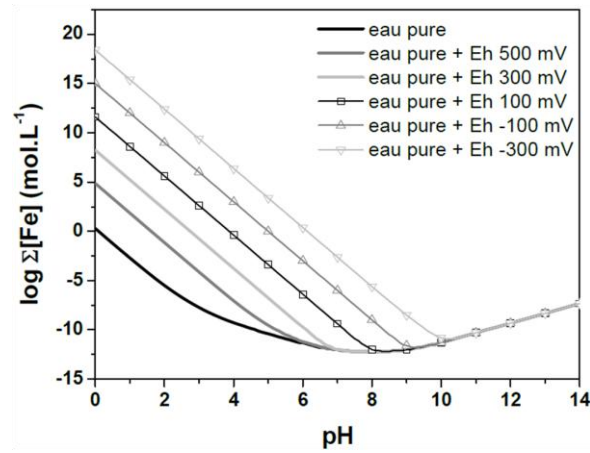


figure 11 : Solubilité de la goéthite α -FeOOH en eau pure, en fonction du pH et pour différents potentiels imposés. D'après [87, 103].

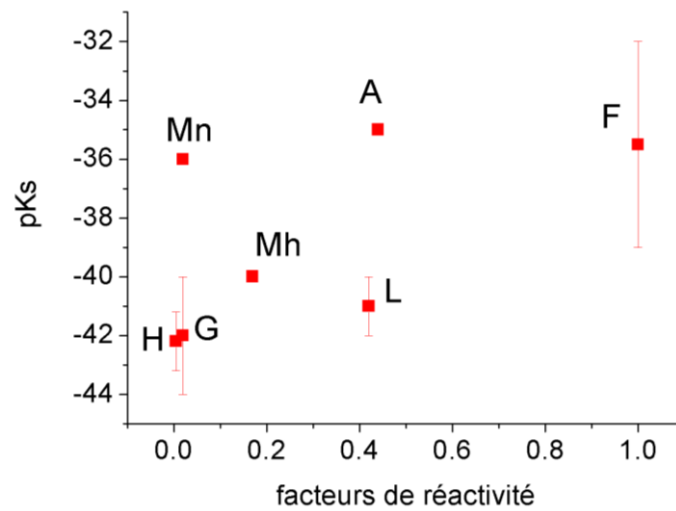


figure 12 : Facteurs de réactivité électrochimique p des oxydes et oxyhydroxydes de fer (cf. paragraphe précédent) [99, 101] en fonction de leurs produits de solubilité [51]. Notations : G=goéthite (bien cristallisée), L=lépidocrocite, A=akaganéite, F=ferrihydrite, Mh=magnétite, Mn=magnétite, H=hématite.

Influence de la taille des particules d'oxyde :

La propriété physique des solides qui affecte le plus leur solubilité est la taille de particules. Lorsque la taille des cristaux est inférieure au micromètre, la surface spécifique élevée peut accroître la solubilité en favorisant les interactions entre la solution et la surface de l'oxyde [55].

On constate également que les phases fraîchement précipitées sont plus solubles que celles qui ont "vieilli". La ferrihydrite, par exemple, précipite sous forme de fines particules (de tailles environ 2 à 5 nm) avec une faible cristallinité. Avec le temps, les particules s'agrègent, et sa solubilité diminue [55].

Influence de la présence de ligands :

Les ligands du fer, en fonction de leur nature et des conditions de pH, peuvent aussi bien [55] :

- accélérer la dissolution en complexant le fer dissout ;
- bloquer/ralentir ou accélérer la dissolution en s'adsorbant à la surface des particules d'oxyde.

Dans le cas de ligands adsorbés, ceux qui accélèrent la dissolution sont le plus souvent ceux qui sont liés à un seul atome de fer, car ils ont pour effet d'affaiblir la liaison du fer à l'oxyde. En revanche, les ligands qui retardent ou bloquent la dissolution sont généralement liés à 2 atomes de fer, comme les phosphates ou les silicates (cf. Chap.1-C.5.b) [55, 73]. Ils sont alors bien ancrés à la surface qu'ils stabilisent. Cette stabilisation a été démontrée expérimentalement par Refait *et al.* pour la ferrihydrite avec une solution contenant des phosphates [68].

D. Couches de corrosion atmosphérique au long terme : structure, composition et réactivité

Les CPC atmosphériques multiséculaires sont des systèmes complexes qui présentent des morphologies, des compositions et donc des propriétés physico-chimiques hétérogènes à l'échelle du micromètre. Afin de comprendre les mécanismes de corrosion régissant l'évolution de ces CPC, il est donc nécessaire d'une part de les caractériser finement grâce à un ensemble de techniques de micro-analyses, et d'autre part d'étudier leurs propriétés physico-chimiques *in situ* à l'échelle du micron [3, 6, 7, 28].

Cette méthodologie a notamment été appliquée pour la caractérisation et l'étude des propriétés de CPC atmosphériques formées sur des barres en alliages ferreux provenant d'autres cathédrales :

- des barres du chaînage de la cathédrale d'Amiens, datant de la fin du 15^{ème} siècle [6, 7] ;
- un tirant de la cathédrale de Bourges, datant du 13^{ème} siècle [30].

C'est donc en particulier sur les résultats de ces derniers travaux que se baseront les paragraphes suivants.

1. Structure et composition des alliages ferreux anciens

De par la nature de leurs procédés de production anciens, les alliages ferreux produits avant la fin du 19^{ème} siècle peuvent être très hétérogènes, notamment en ce qui concerne leur teneur en carbone et la présence d'inclusions non métalliques [104].

Dans le cas des barres de chaînage de la cathédrale d'Amiens, par exemple, les analyses métallographiques ont montré que les alliages ferreux qui les constituent sont des aciers hypoeutectoïdes (%C) < 0,8 %mass) présentant une carburation variable, avec des zones ferritiques et des zones ferrito-perlitiques (figure 13a et b) [6, 7]. De plus, des "structures fantômes" ont été observées, indiquant des teneurs en phosphore comprises entre 0,1 et 0,6 % (figure 14b) [105, 106].

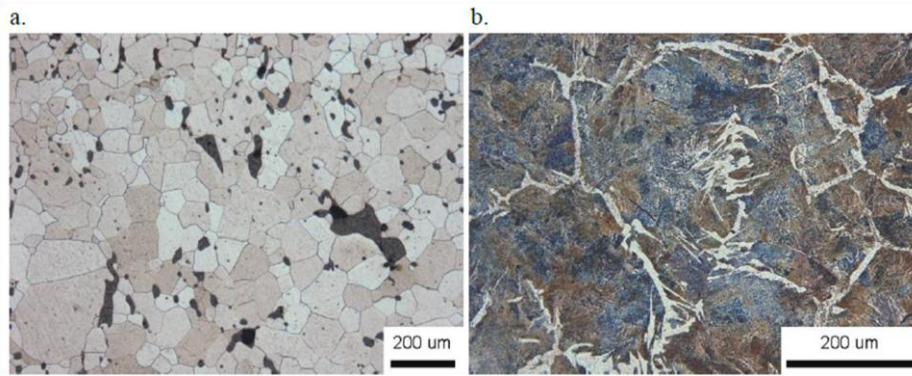


figure 13 : Alliage ferreux de la cathédrale d’Amiens : observations au microscope optique sur sections polies après attaques métallographiques (d’après Monnier *et al.* [6, 7]). a : Zone ferritique en clair, inclusions en noir et joints de grains. b : Zone ferrite-perlitique : ferrite aciculaire en clair, perlite fine en sombre caractéristiques d’un forgeage à haute température dans le domaine austénitique suivi d’un refroidissement à l’air.

De nombreuses inclusions non métalliques sont également présentes dans les alliages ferreux du chaînage de la cathédrale d’Amiens (figure 14a). Ces inclusions ont des tailles très variées, pouvant aller de quelques dizaines à plusieurs centaines de micromètres. Les analyses par microspectrométrie Raman ont révélé que les inclusions non-métalliques correspondent généralement à une matrice de fayalite (Fe_2SiO_4 , matrice sombre) dans laquelle sont insérés des globules de wüstite (FeO , globules clairs). Des analyses au MEB en EDS ont aussi montré que ces inclusions pouvaient contenir des éléments chimiques mineurs, probablement en substitution dans la fayalite. Ces éléments sont principalement le phosphore — de quelques pourcents en masse jusqu’à plus de 25 wt% —, le potassium et le calcium — entre 4 et 10 wt% de chaque.

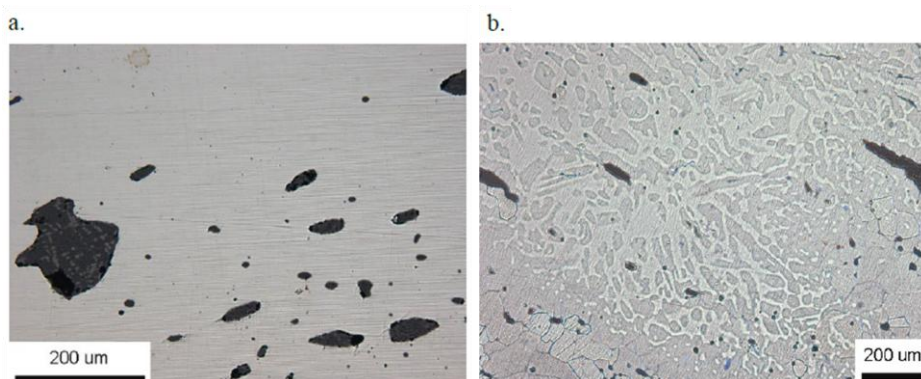


figure 14 : Alliage ferreux de la cathédrale d’Amiens : observations au microscope optique sur sections polies après attaques métallographiques (d’après Monnier *et al.* [6, 7]). a : inclusions non métalliques de type fayalite-wüstite dans la matrice ferritique. b : variations de la teneur en phosphore, dites structures fantômes. Elles correspondent à des domaines de composition compris entre 0,1 et 0,6 % de phosphore.

2. Caractérisation : structure et composition

a. Épaisseur

Les CPC atmosphériques multiséculaires décrites dans la littérature présentent des épaisseurs de l'ordre d'une ou de plusieurs centaines de micromètres (figure 15), la valeur moyenne de ces épaisseurs étant d'environ 100 à 150 μm pour des CPC formées aussi bien sur 10 ans que sur 800 ans [6, 7, 22, 28, 30, 107-112]. Il semble donc que la vitesse de corrosion atmosphérique diminue avec le temps.

Les épaisseurs de la plupart des CPC atmosphériques d'objets anciens en fer sont localement très hétérogènes. Elles présentent des écart-types pouvant atteindre près de 100 μm sur un même échantillon centimétrique [6, 28, 30, 107]. Cette variabilité résulte probablement d'une corrosion non uniforme due aux hétérogénéités des matériaux anciens, en particulier à la coexistence de zones ferritiques et ferrito-perlitiques, et aux inclusions non métalliques autour desquelles le métal semble se corroder préférentiellement [6, 28, 113] (cf. Chap.1-D.1).

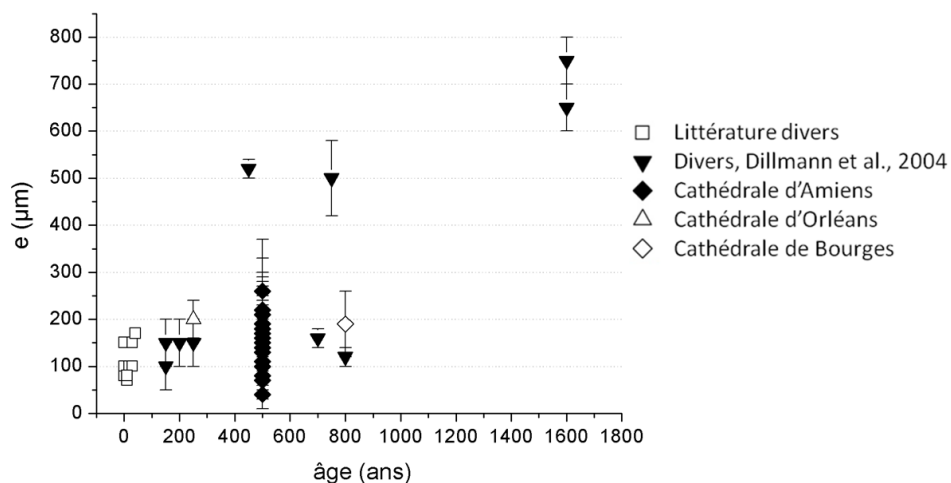


figure 15 : Épaisseurs moyennes (avec écart-types) de couches de produits de corrosion (CPC) d'objets en fer en fonction de leur âge. Carrés blancs : objets en fer corrodés à moyen terme (3-100 ans) [22, 109-112, 114]. Triangles noirs : objets en fer corrodés au long terme (100-1600 ans) [28]. Losanges noirs : barres en alliage ferreux du chaînage de la cathédrale d'Amiens (500 ans) [7]. Triangle blanc : barre en fer de la cathédrale d'Orléans (250 ans) [107]. Losange blanc : tirant en alliage ferreux de la cathédrale de Bourges (800 ans) [30].

b. Porosité

La porosité de CPC atmosphériques multiséculaires, provenant de sites divers, a été étudiée à l'aide de plusieurs techniques complémentaires.

Dillmann *et al.* [28] ont ainsi réalisé des mesures BET (par adsorption de N₂), des mesures de porosimétrie mercure, et des analyses en diffusion des rayons X aux petits angles (SAXS, de l'anglais : Small Angle X-rays Scattering) sur les CPC de deux échantillons corrodés, tandis que Monnier *et al.* [7] ont réalisé des images d'une CPC par micro-tomographie de rayons X.

Les valeurs de porosité mesurées par Dillman *et al.* sont de l'ordre de quelques pourcents (tableau 6), sachant que les différentes techniques utilisées ne permettent de sonder qu'une partie des pores (par exemple, les pores de diamètre > 3 nm en porosimétrie mercure, ou bien > 10 nm en SAXS). Les auteurs retiennent donc la valeur de 10 % en première approximation. En outre, les aires spécifiques déterminées sur les mêmes échantillons sont de l'ordre de 10 m²/g.

Ces analyses mettent également en évidence l'existence de réseaux de pores de tailles variables. Ainsi, environ 50 % du volume poreux est constitué de pores de diamètre *nanométrique* (< 50 nm). Le reste du volume poreux est constitué de pores et de fissures de diamètre *micrométrique* qui correspondent à la porosité pouvant être observée en microscopie optique, sur les sections polies des CPC.

tableau 6 : Résultats des mesures de porosité de Dillmann *et al.* [28] sur les CPC atmosphériques de deux échantillons d'alliages ferreux anciens.

échantillon			résultats				
nom	âge (années)	type de corrosion	méthode	porosité (en %)	diamètres D des pores accessibles		surface spécifique (en m ² /g)
PP01	800	atmosphérique	SAXS	2 %	< qq 10 nm		6
CV01	420	atmosphérique	Porosimétrie mercure	qq %	D < 5 nm	% V _{poreux} env. 20	-
					5-60 nm	env. 30	
			BET	6 %	1-10 nm ?		15,4

Monnier *et al.* ont aussi étudié la structure tridimensionnelle du réseau poreux par microtomographie de rayons X [7]. Des fissures, de diamètre supérieur à une dizaine de micromètres et de longueurs pouvant atteindre plusieurs centaines de micromètres (figure 16), ont été repérées, certaines étant connectées entre elles. Les fissures et les pores de plus petite taille ne sont pas identifiables par cette technique.

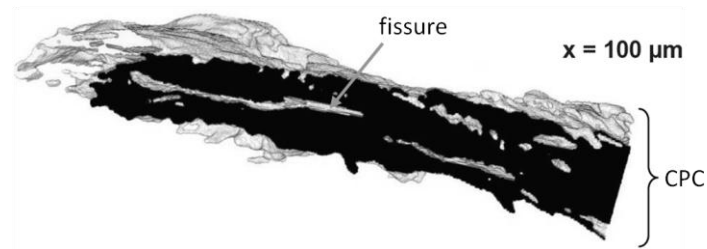


figure 16 : Une des coupes transverses d'une CPC du chaînage de la cathédrale d'Amiens obtenues en microtomographie des rayons X, présentant la répartition des fissures microscopiques (en gris) sur une section (en noir) [7].

c. Hétérogénéités locales

Deux types d'hétérogénéités locales ont été repérés dans les CPC atmosphériques d'alliages ferreux anciens :

- des *inclusions non métalliques* (cf.Chap.1-D.1) qui se sont retrouvées piégés dans la CPC lors de la corrosion du substrat métallique en interne [6, 28, 30, 113]. Elles sont donc constituées de fayalite et de wüstite, et contiennent en outre des éléments mineurs — phosphore, calcium, potassium— en quantités de l'ordre de plusieurs pourcents (parfois jusqu'à plusieurs dizaines de pourcents) (cf.Chap.1-D.1). Lorsqu'elles sont situées à l'interface métal/CPC, ces inclusions sont souvent entourées de produits de corrosion atmosphérique. Elles correspondent donc à des zones de corrosion préférentielles du substrat métallique.
- des *résidus de calamine*, liseré d'oxydes formé en surface de l'objet métallique lors de leur mise en forme à chaud [6, 28, 30]. L'épaisseur de ce liseré est de quelques dizaines de micromètres (10 à 30 µm en général), et elle dépend entre autres de la durée du traitement à chaud. Ainsi, lors de ce traitement, le fer se couvre de deux ou trois couches d'oxydes successives, de plus en plus riches en oxygène. La première couche, qui se forme uniquement

si la température dépasse 570°C [55], est constituée de wüstite FeO. Elle est ensuite recouverte par une couche de magnétite Fe₃O₄, puis par une fine couche d'hématite α-Fe₂O₃ [79]. À température ambiante, la wüstite se décompose progressivement en un mélange magnétite/fer [55, 80].

d. Phases constitutives

i. Identifications

L'identification des phases constituant les CPC atmosphériques de long terme des alliages ferreux a fait l'objet d'un certain nombre d'études. Les alliages étudiés sont très divers (aciers [20, 115], aciers doux [22, 116], aciers faiblement alliés [24, 117], aciers patinables contenant du phosphore et du cuivre ou du chrome [22, 25, 118, 119], alliages ferreux anciens [7, 26-28, 30, 120, 121]) et ont été corrodés sous des atmosphères de différentes natures (rurales, urbaines, industrielles, marines). Ils ont par ailleurs été soumis à la corrosion atmosphérique sur des durées variables, allant de quelques années voire quelques décennies pour les aciers "modernes", à plusieurs siècles pour les alliages ferreux anciens.

De nombreuses techniques ont été utilisées à cette fin :

- diffraction de rayons X [6, 22, 24, 26, 110, 116, 118, 119, 121] et micro-diffraction de rayons X [28] ;
- spectroscopie infrarouge [25, 116, 118] et spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier [22, 117] ;
- spectroscopie Raman [25, 115] et micro-spectroscopie Raman [7, 30, 120, 122] ;
- spectroscopie Mössbauer [20, 24, 26, 27, 115, 121] ;
- absorption de rayons X : μXAS [116] et μXANES [116, 120].

Les phases détectées dans les CPC atmosphériques dépendent à la fois des techniques de détection utilisées et de la nature des alliages ferreux :

- la *goethite* α-FeOOH et la *lépidocrocite* γ-FeOOH, détectées par toutes les techniques, pour tous types d'alliages, et tous types d'atmosphères de corrosion ;
- l'*akaganéite* β-FeO(OH_xCl_{1-x}), détectée par toutes les techniques, sauf par spectroscopie Mössbauer quand elle est en mélange avec d'autres phases [24, 115]. L'akaganéite est essentiellement présente dans les CPC d'alliages corrodés sous atmosphères chlorurées (marines) [116, 119] ;

- la *maghémite* $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ et la *magnétite* Fe_3O_4 , difficilement différenciables par la plupart des techniques susmentionnées en raison de leurs structures cristallines très proches. Les signatures de ces deux phases peuvent cependant être distinguées en spectroscopie Raman [6, 120, 122, 123] (cf. Chap.2-C.5.b.i : §insérer figure). La magnétite détectée peut correspondre, dans le cas des alliages anciens, à des résidus de calamine [6, 30] (cf. paragraphe précédent : Chap.1-D.2.c) ;
- la *ferrihydrate* FeOOH , $n\text{H}_2\text{O}$ et la *feroxyhyte* $\delta\text{-FeOOH}$, là encore difficilement différenciables par la plupart des techniques susmentionnées. Les spectres Raman de ces deux phases présentent cependant une légère différence [6, 120, 122, 123] (cf. Chap.2-C.5.b.i : §insérer figure). La feroxyhyte est essentiellement détectée dans les CPC d'aciers patinables, contenant du cuivre et du phosphore [25, 118, 119] ;
- un *oxyhydroxyde ferrique amorphe* $\text{FeO}_x(\text{OH})_{3-x}$, détecté uniquement en spectroscopie infrarouge et spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier [116, 117].

ii. Structuration en sous-couches

Les études utilisant des techniques de micro-analyses constatent que les CPC atmosphériques peuvent être constituées d'une à trois sous-couches de porosités et de compositions différentes [7, 25, 28, 30, 115-117, 124].

En particulier, une structuration en deux sous-couches a pu être observée par Burger *et al.* [125]. Ces auteurs ont étudié des CPC formées sur des coupons de fer, par corrosion dans une chambre climatique reproduisant des cycles atmosphériques accélérés. Les coupons en fer avaient été préalablement recouverts d'une très fine couche d'or, jouant le rôle de marqueur de la surface originelle du métal. Les auteurs ont observé que les CPC formées après 820 cycles accélérés (correspondant à 2 ans et 3 mois environ en conditions atmosphériques réelles, si l'on considère qu'un cycle correspond à 24 heures dans la réalité) s'étaient développées de part et d'autre du liseré d'or, et que les sous-couches situées au-dessus et en-dessous du liseré d'or n'avaient pas la même composition (figure 17). Si la sous-couche interne était constituée essentiellement de ferrihydrate et de goethite, en revanche, la sous-couche externe était composée majoritairement de lépidocrocite et de goethite.

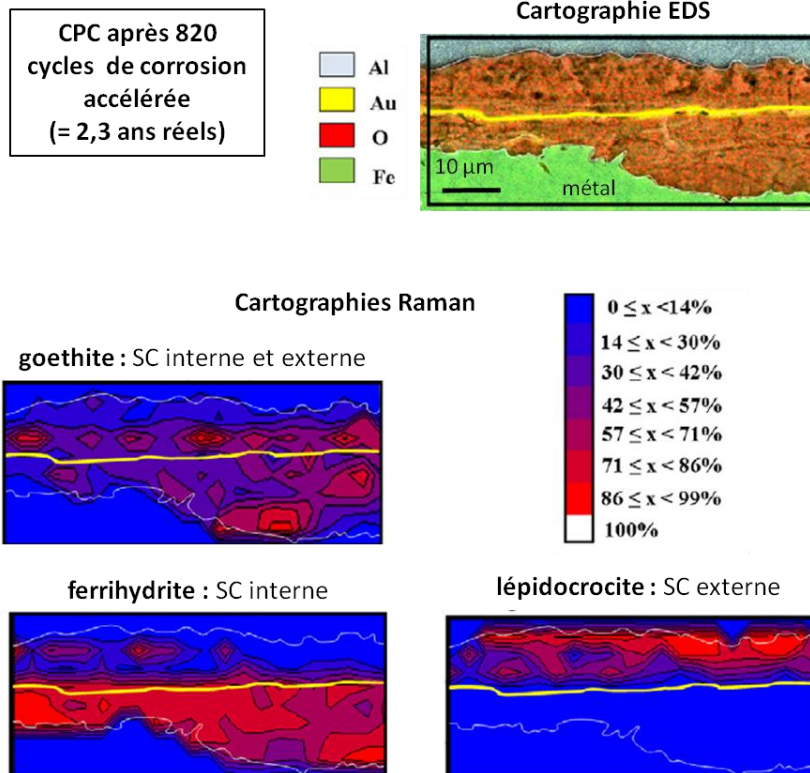


figure 17 : Structure en deux sous-couches et répartition des phases (cartographies EDS et micro-spectroscopie Raman) constituant une couche de produits de corrosion (CPC) formée sur un coupon de fer après 820 cycles de corrosion accélérée (= environ 2,3 ans réels), d'après Burger *et al.* [125]. L'abréviation SC correspond à la locution "Sous-Couche".

Burger *et al.* déduisent de leurs résultats que la croissance de la CPC au long terme se fait à la fois en interne et en externe par rapport à la surface originelle du métal. Ainsi, le développement de la sous-couche externe résulterait d'une dissolution de certains produits de corrosion de la sous-couche interne et de leur re-précipitation en surface de la CPC.

iii. Phases et structures des CPC multiséculaires

Ainsi, les CPC atmosphériques multiséculaires qui se sont développées sur des objets anciens en alliages ferreux présentent également des structures en une à trois sous-couches de composition et de porosité distinctes [6, 7, 28, 30, 124].

- La *sous-couche interne*, la plus proche du métal, est la plus dense [28, 30]. Elle se compose généralement d'une matrice de goethite, et de marbrures constituées de ferrihydrite/feroxyhyte (ces deux phases étant difficiles à distinguer en mélanges dans les CPC) et/ou de maghémite [30, 120, 126]. Concernant la distinction ferrihydrite/feroxyhyte, il semblerait que pour les CPC des barres du chaînage de la cathédrale d'Amiens [7], et pour celles d'un tirant de la cathédrale de Bourges [30], les résultats des analyses en μ DRX, en μ XAS (figure 18) et en micro-spectroscopie Raman auraient plutôt tendance à pencher du côté de la ferrihydrite.
- La *sous-couche externe*, plus poreuse, est quant à elle essentiellement composée de goethite, en mélange avec de la lépidocrocite, et éventuellement de l'akaganéite. On retrouve également de la lépidocrocite et de l'akaganéite dans et autour des *fissures* de la CPC, aussi bien dans la sous-couche externe que dans la sous-couche interne.
- Enfin, certaines CPC sont recouvertes d'une *sur-couche* constituée d'un mélange d'oxydes/oxyhydroxydes de fer et d'impuretés provenant des murs des bâtiments (pierres et mortiers, essentiellement à base de calcite CaCO_3 , gypse $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, quartz SiO_2) [6, 28].

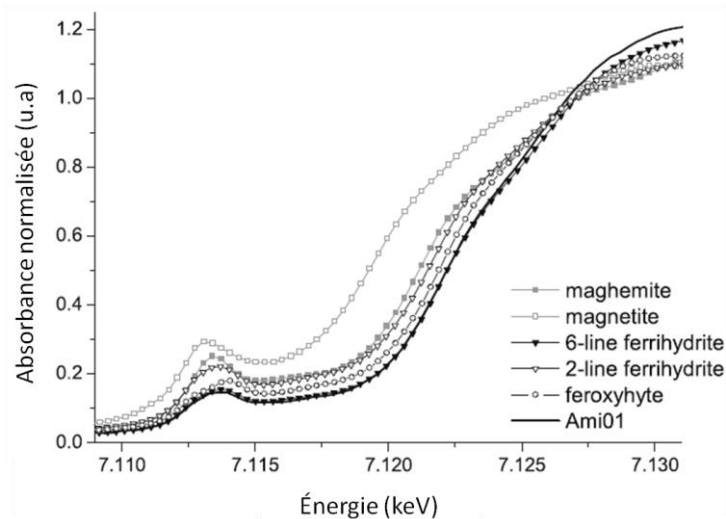


figure 18 : Exemple de spectre d'absorption au seuil K du fer sur une marbrure claire d'une couche de produits de corrosion d'une barre de chaînage de la cathédrale de Metz et comparaison avec les spectres des phases pures de référence. D'après [7].

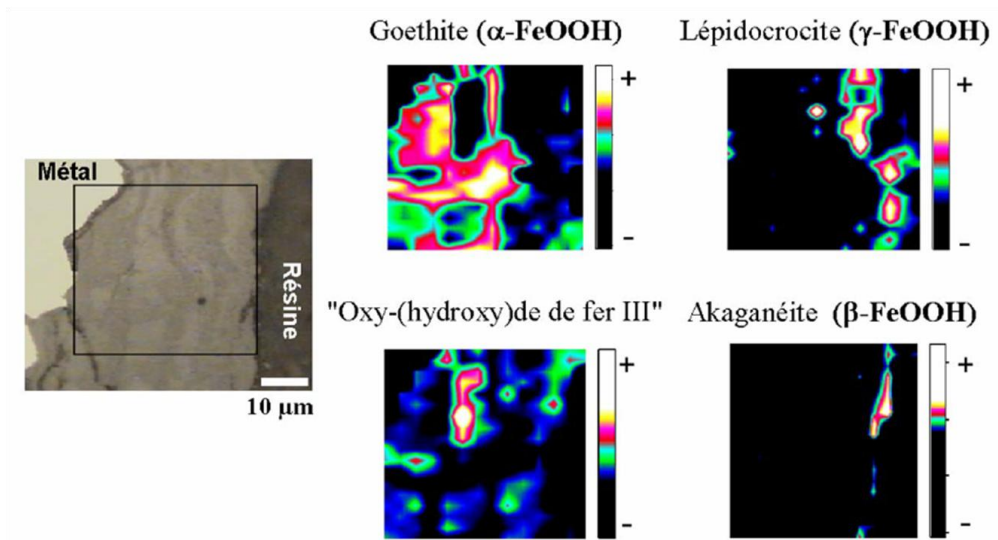


figure 19 : Couche de produits de corrosion (CPC) d'une barre de chaînage de la cathédrale d'Amiens : cartographies qualitatives de répartition des phases goethite, lépidocrocite, akaganéite, maghémite et/ou ferrihydrite/feroxyhyte réalisées en micro-spectrométrie Raman et micrographie optique associée. D'après Monnier [6].

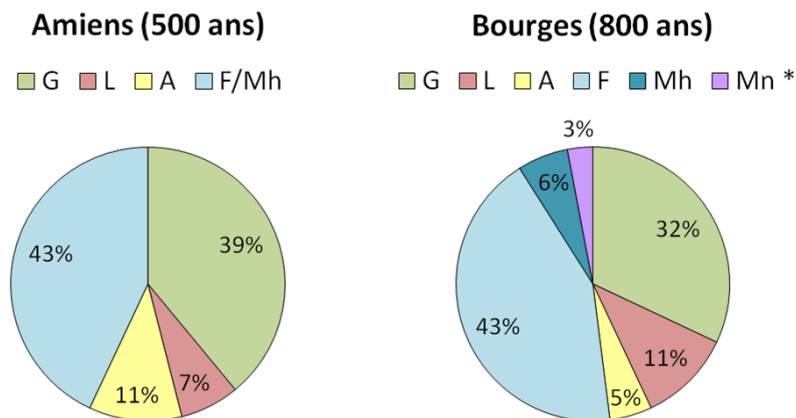


figure 20 : Couches de produits de corrosion de barres de chaînage de la cathédrale d'Amiens [6] et d'un tirant en fer de la cathédrale de Bourges [30] : résultats moyens de semi-quantification sur plusieurs cartographies en micro-spectroscopie Raman. *: la magnétite (Mn) détectée correspond à des résidus de calamine (cf.Chap.1-D.2.c). Notations : G=goethite, L=lépidocrocite, A=akaganéite, F=ferrihydrite, Mh=maghémite, Mn=magnétite.

e. Composition chimique

Les analyses de composition élémentaire de CPC atmosphériques multiséculaires, réalisées au MEB en EDS, montrent que celles-ci contiennent des éléments mineurs : calcium, silicium, chlore, soufre, aluminium, ou encore potassium pour ne citer que les plus courants. Ces éléments mineurs sont généralement présents à hauteur de plusieurs pourcents en masse dans la sur-couche, mais aussi dans la sous-couche externe et dans les fissures [6, 7, 28, 30] (figure 21).

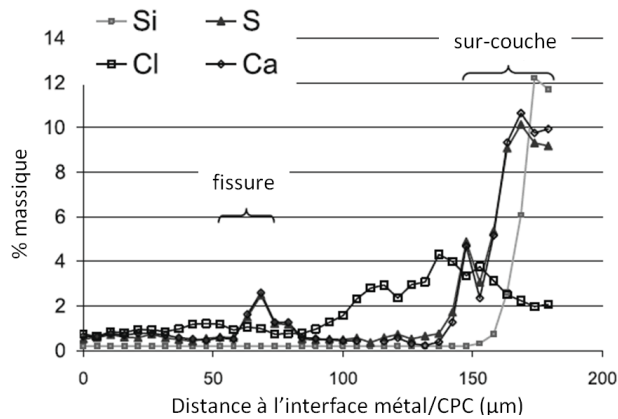


figure 21 : Profils du calcium, du soufre, du chlore et du silicium, de l'interface métal/CPC à l'interface CPC/milieu extérieur, obtenus au MEB en EDS sur une couche de produits de corrosion d'une barre de chaînage de la cathédrale d'Amiens. D'après Monnier *et al.* [7].

Le calcium, le silicium, l'aluminium, le potassium et le soufre détectés correspondent bien à la composition des poussières et impuretés susceptibles de provenir des murs des bâtiments (pierres, mortiers de calcite CaCO_3 et de gypse $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ en mélange avec des grains de quartz SiO_2). Le soufre peut également venir d'une pollution atmosphérique au dioxyde de soufre (Chap.1-B.3.b).

Certains éléments mineurs ont également été détectés, en quantités beaucoup plus faibles, dans la sous-couche interne. La détection de telles quantités, en général inférieures à 0,5 wt%, nécessite des analyses en micro-sonde électronique (EPMA, Electron Probe Micro-Analysis) [28] ou en micro-fluorescence X sous rayonnement synchrotron [7] (figure 22). Ces analyses ont permis de confirmer la présence de calcium, chlore et soufre, mais aussi de potassium et de phosphore à des teneurs de quelques dizaines à quelques centaines de ppm dans les CPC [7, 28].

Cas particulier du phosphore :

Si le calcium, le chlore, le soufre et le potassium ne peuvent provenir que du milieu extérieur (bâtiments, atmosphère), il n'en est pas de même pour le phosphore. Cet élément est en effet détecté dans de nombreux alliages ferreux anciens (cf. Chap.1-B.4), à la fois dans la matrice métallique (1000 à 6000 ppm) et dans les inclusions non métalliques (plusieurs pourcents à plusieurs dizaines de pourcents en oxyde P_2O_5). L'étude de la distribution et de la spéciation du phosphore dans les CPC est particulièrement importante, puisque certaines études se sont attachées à montrer que le phosphore initialement présent dans le substrat métallique pouvait avoir un effet protecteur contre la corrosion en modifiant les propriétés de réactivité des CPC (cf. Chap.1-D.2.e).

Monnier *et al.* ont observé en micro-fluorescence X que le phosphore, dans une CPC du chaînage de la cathédrale d'Amiens, était localisé préférentiellement au niveau des marbrures de ferrihydrite [126]. Des analyses complémentaires en absorption de rayons X (micro-XANES) ont montré que le phosphore ne se présente pas sous forme de phosphates précipités (phosphate de Ca apatite, phosphate de Fe strengite), mais plutôt sous forme d'ions phosphates co-précipités avec la ferrihydrite ou adsorbés à la surface de celle-ci (figure 22).

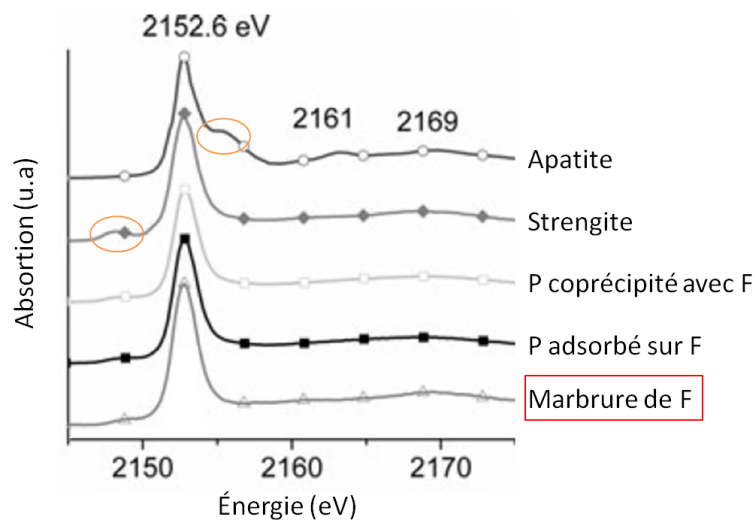


figure 22 : Spectres micro-XANES au seuil K du phosphore : apatite (phosphate de Ca), strengite (phosphate de Fe), ferrihydrite (F) co-précipitée avec des phosphates (P), F avec P adsorbé sur sa surface, et marbrure de F de la couche de produits de corrosion d'une barre de chaînage de la cathédrale d'Amiens. Les régions entourées en orange sur les spectres de l'apatite et de la strengite sont celles que l'on ne retrouve pas sur le spectre de la marbrure. D'après Monnier *et al.* [126].

D'autre part, Dillmann *et al.* [28] ont constaté que dans les zones des CPC enrichies en phosphore, et situées à proximité de l'interface métal/CPC, le métal sous-jacent était également enrichi en phosphore. La distribution du phosphore d'origine endogène suivrait donc les variations mésoscopiques du phosphore dans le substrat métallique.

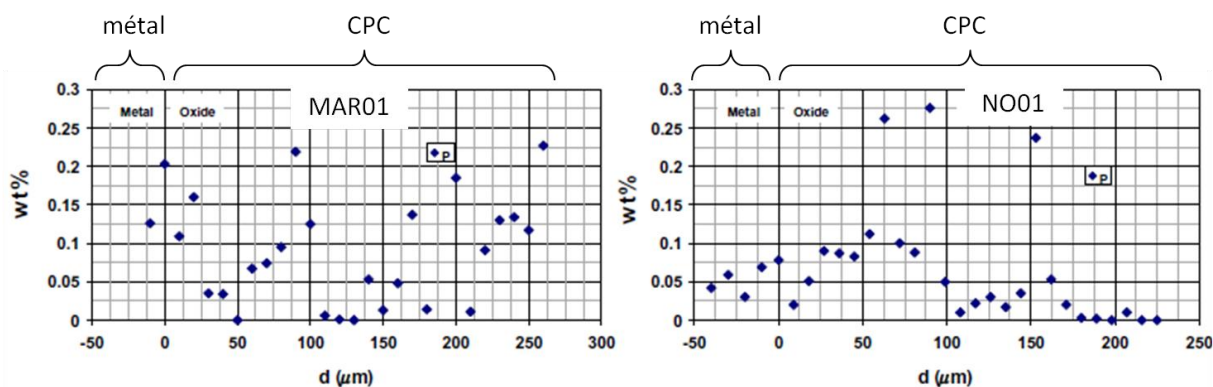


figure 23 : Profils EPMA de distribution du phosphore (en wt%), à partir du métal et jusqu'à l'interface avec l'extérieur, obtenus dans les couches de produits de corrosion de 2 échantillons d'alliages ferreux multiséculaires. d : distance avec l'interface métal/CPC. D'après Dillmann *et al.* [28].

3. Propriétés physico-chimiques

Au regard des paragraphes précédents (cf. Chap.1-D.2), il apparaît que les CPC atmosphériques de long terme présentent une structure et une composition complexes. Ainsi, de la structure des réseaux poreux des CPC, dépendent leurs propriétés de transport d'espèces en solution — dioxygène dissout, espèces ioniques. De plus, on constate que les CPC sont constituées d'un certain nombre de phases réactives en réduction, et donc susceptibles de jouer un rôle dans les processus de corrosion.

a. Propriétés de transport

La structure poreuse des CPC multiséculaires épaisses, décrite dans le paragraphe D.2.b de ce Chapitre 1, se présente vraisemblablement sous la forme de plusieurs réseaux interconnectés de pores de tailles différentes.

Le transport des espèces dissoutes dans ces réseaux de pores a fait l'objet de quelques études, peu nombreuses. Parmi elles, trois études expérimentales ont fourni des valeurs de coefficients de diffusion pour des CPC formées sur le très long terme (260 à 650 ans) [2, 113, 127-129]. Cependant, ces CPC se sont développées sur des objets en fer enfouis dans le sol ou bien scellés dans un liant (tableau 7). Compte tenu de leurs conditions de corrosion, ces CPC ont toutes des épaisseurs millimétriques (1 à 10 mm), beaucoup plus importantes que celles des CPC atmosphériques.

Considérant que le transport dans les CPC est essentiellement un transport diffusif, ces études ont déterminé des coefficients de diffusion en utilisant des méthodes variées :

- *tableau 7, étude n°1* : Modélisation d'un profil EDS de distribution d'un marqueur (iode) après immersion d'un échantillon corrodé dans une solution d'iodure de potassium pendant une heure [2, 113, 127] ;
- *tableau 7, étude n°2* : Modélisation du flux de diffusion d'eau tritiée à travers une membrane constituée d'une très fine lamelle de CPC [128] ;
- *tableau 7, étude n°3* : Modélisation du flux de diffusion de dioxygène à travers une membrane constituée d'une très fine lamelle de CPC préalablement saturées en eau [129].

Malgré les différences de méthodes expérimentales, les coefficients de diffusion obtenus par les 3 études sont tous de l'ordre de 10^{-12} à 10^{-11} m²/s. Ces valeurs correspondent à celles qui caractérisent la diffusion en milieu poreux [130, 131].

tableau 7 : Valeurs de coefficients de diffusion déterminés pour des couches de produits de corrosion (CPC) formées sur le long terme, dans différents contextes de corrosion (dans le sol ou dans un liant). Notations : G, goethite ; L : lépidocrocite ; A : akaganéite ; Mn, magnétite ; Mh : maghémite.

Étude	n°1	n°2	n°3
référence	Vega [113, 127] et Dillmann <i>et al.</i> , [2]	Chitty <i>et al.</i> , [128]	Bangoy <i>et al.</i> , [129]
type de corrosion	corrosion dans un sol	corrosion dans un liant	corrosion dans un liant
âge de la CPC	500 ans environ	650 ans	260 ans
épaisseur de la CPC	1 mm	6-10 mm	3 mm
composition de la CPC	G, Mn, Mh	G, L, Mn	G, L, A, Mn, Mh
Coefficients de diffusion apparents D déterminés	$0,8 \cdot 10^{-11}$ m²/s	$0,7 \cdot 10^{-11}$ à $2,7 \cdot 10^{-11}$ m²/s	10^{-12} à 10^{-11} m²/s

b. Réactivité électrochimique globale des CPC

Les CPC atmosphériques multiséculaires contiennent des phases réactives — ferrihydrite, lépidocrocite et akaganéite (cf. Chap.1-C.7) — en quantités relatives importantes : un peu plus de 60 %, par exemple, pour les CPC de barres de chaînage de la cathédrale d'Amiens, et un peu plus de 80 % pour un tirant de la cathédrale de Bourges (cf. Chap.1-D.2.d.iii).

La réactivité électrochimique de poudres de CPC atmosphériques prélevées en surface d'alliages ferreux archéologiques a fait l'objet de plusieurs études [8, 30, 132]. Ces études sont basées sur une même méthode qui consiste à réduire une pastille composée de poudre de CPC et de graphite, dans

une cellule à trois électrodes. La réduction se fait à courant imposé, dans une solution de NaCl tamponnée à pH 7,5. La variation du potentiel de l'électrode de travail au cours du temps peut alors être tracée. À partir de cette courbe sont déterminés le taux de réduction final %Q_t et le potentiel de demi-réduction E_{τ/2}. Le facteur ρ de réactivité électrochimique en réduction de la CPC, défini au paragraphe C.7 (cf. Chap.1-C.7), dépend de ces deux paramètres.

Le test de réduction a notamment été mené sur des poudres de CPC de barres de chaînage de la cathédrale d'Amiens [132], et d'un tirant de la cathédrale de Bourges [30]. Dans les deux cas, le facteur de réactivité est d'environ 0,4. Cette valeur correspond bien à la présence de phases réactives en réduction. En effet, les facteurs de réactivité des phases non ou peu réactives (goethite, magnétite, hématite) sont inférieurs à 0,02, tandis que ceux des phases les plus réactives (lépidocrocite, akaganéite, ferrihydrite) sont compris entre 0,42 et 1 (cf. Chap.1-C.7).

Outre cette méthode de réduction directe de poudres de CPC, une seconde approche permet d'évaluer la réactivité en réduction des CPC [132]. Cette approche est basée sur la quantification des phases constitutives des CPC sur des cartographies spectrales obtenues en micro-spectroscopie Raman. Ainsi, un "indice de stabilité", noté *s*, a été défini comme l'inverse de la somme des fractions des différentes phases *P* quantifiées, pondérées par leurs facteurs de réactivité propres ρ_{*P*} (cf. Chap.1-C.7) :

$$s = \frac{100}{\sum_{phases P} (\rho_P \cdot \%P)}$$

La pondération par les facteurs de réactivité des phases pures permet de prendre en compte la réductibilité de chaque phase. Il est à noter cependant que ce rapport ne prend pas en considération les différences de solubilité de ces phases. On constate aussi que la magnétite et l'hématite n'apparaissent pas dans l'expression de *s*. En effet, leurs potentiels de demi-réduction E_{τ/2} étant inférieurs au potentiel de corrosion du fer (E_{corr} = -0,571 V), ces phases ne peuvent oxyder le fer.

Les indices de stabilité ont été déterminés à partir des quantifications de cartographies en micro-spectroscopie Raman pour des CPC de barres de chaînage de la cathédrale d'Amiens [132], et pour une CPC d'un tirant de la cathédrale de Bourges [30] (cf. Chap.1-D.2.d.iii). Le graphe de la figure 24 présente l'inverse de ces indices de stabilité 1/*s* en fonction des facteurs de réactivité ρ obtenus par réduction de poudres de ces mêmes CPC. On observe un bon accord entre les résultats donnés par

les deux méthodes, puisque $\rho = 1/s \pm 10\%$. L'indice de stabilité peut donc permettre, dans une première approche, de comparer la réactivité de différentes CPC, ceci à condition que les cartographies Raman soient acquises sur un ensemble de zones représentatives de ces CPC.

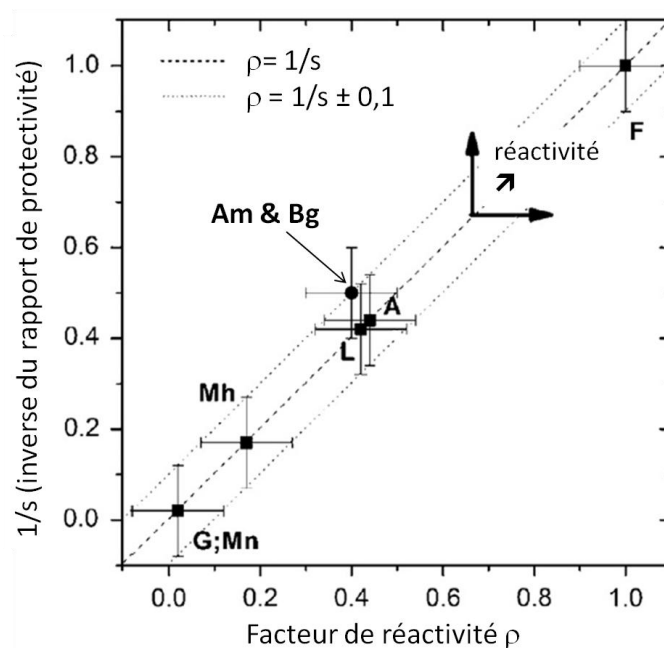


figure 24 : Facteurs de réactivité en fonction des inverses des indices de stabilité pour des couches de produits de corrosion (CPC) du chaînage d'Amiens (Am) et pour une CPC d'un tirant de la cathédrale de Bourges (Bg). Comparaison avec les points correspondant aux phases pures (G=goethite (bien cristallisée) ; L=lépidocrocite ; A=akaganéite ; F=ferrihydrate ; Mh=maghémite ; Mn=magnétite). D'après Bouchar *et al.* [30].

c. Sites de réduction du dioxygène

Si la composition des CPC atmosphériques multiséculaires est susceptible de leur conférer de propriétés de réactivité en réduction, la distribution des phases réactives est également à prendre en compte. De cette dernière, en effet, dépendent les sites de précipitation des produits de corrosion au sein des CPC.

Afin de localiser ces sites de précipitation, des expériences de remise en corrosion d'échantillons archéologiques corrodés ont été conduites [133, 134]. Les échantillons sont donc placés dans un montage simulant des cycles atmosphériques accélérés, sous une atmosphère composée de diazote et de dioxygène ^{18}O . L'oxygène ^{18}O réduit, lié aux phases précipitées issues de sa réduction, est ensuite détecté dans les CPC par micro-analyse de réaction nucléaire (μNRA).

Monnier *et al.* ont ainsi remis en corrosion des échantillons de barres de chaînage de la cathédrale d'Amiens [134], et ont mis en évidence deux types de comportements locaux dans les CPC. En effet, les sites de réduction du dioxygène ^{18}O ne sont pas localisés aux mêmes endroits selon que la zone étudiée présente ou non une marbrure de ferrihydrite connectée au métal.

Dans le cas où la zone analysée en μNRA contient une marbrure de ferrihydrite, l'enrichissement en ^{18}O se fait préférentiellement en externe par rapport à la marbrure (figure 25-1).

Or, le même type de profil a été obtenu par Burger *et al.* dans le cas d'une zone avec une marbrure de magnétite conductrice (CPC d'un échantillon d'alliage ferreux corrodé pendant 50 ans dans un liant) (figure 25-3). Pour ce qui est de la marbrure de magnétite, l'enrichissement préférentiel en ^{18}O en externe de celle-ci peut-être expliquée par la délocalisation des électrons issus de l'oxydation du métal à l'interface métal/marbrure, ce qui induit un découplage des réactions anodiques et cathodiques. Le dioxygène est alors réduit au niveau de la marbrure, à son extrémité la plus proche de l'interface CPC/milieu extérieur.

La marbrure de ferrihydrite, en revanche, n'est pas conductrice. Elle est cependant assez réactive en réduction. Monnier *et al.* proposent donc, pour expliquer leurs résultats, que la ferrihydrite soit réduite, lors de l'oxydation du métal, en une phase conductrice. Ainsi, comme dans le cas de la marbrure de magnétite conductrice, le dioxygène est également réduit au contact de la marbrure, à son extrémité la plus proche de l'interface CPC/milieu extérieur. Il se pourrait aussi que les espèces Fe(II) que contient la phase réduite soient réoxydées en Fe(III) par le dioxygène dissout.

Dans le cas où la zone analysée en μNRA ne contient que de la goethite, c'est-à-dire une phase non réductible et non conductrice, l'enrichissement en ^{18}O se fait dans l'ensemble de la CPC (figure 25-2). Ce résultat implique que des espèces susceptibles de réduire le dioxygène puissent être présentes dans l'ensemble de la CPC. Monnier *et al.* supposent que la goethite constituant la CPC dans la zone étudiée peut être mal cristallisée et donc relativement réactive en réduction (cf. Chap.1-C.7). La goethite jouerait donc le rôle d'espèce réductrice du dioxygène.

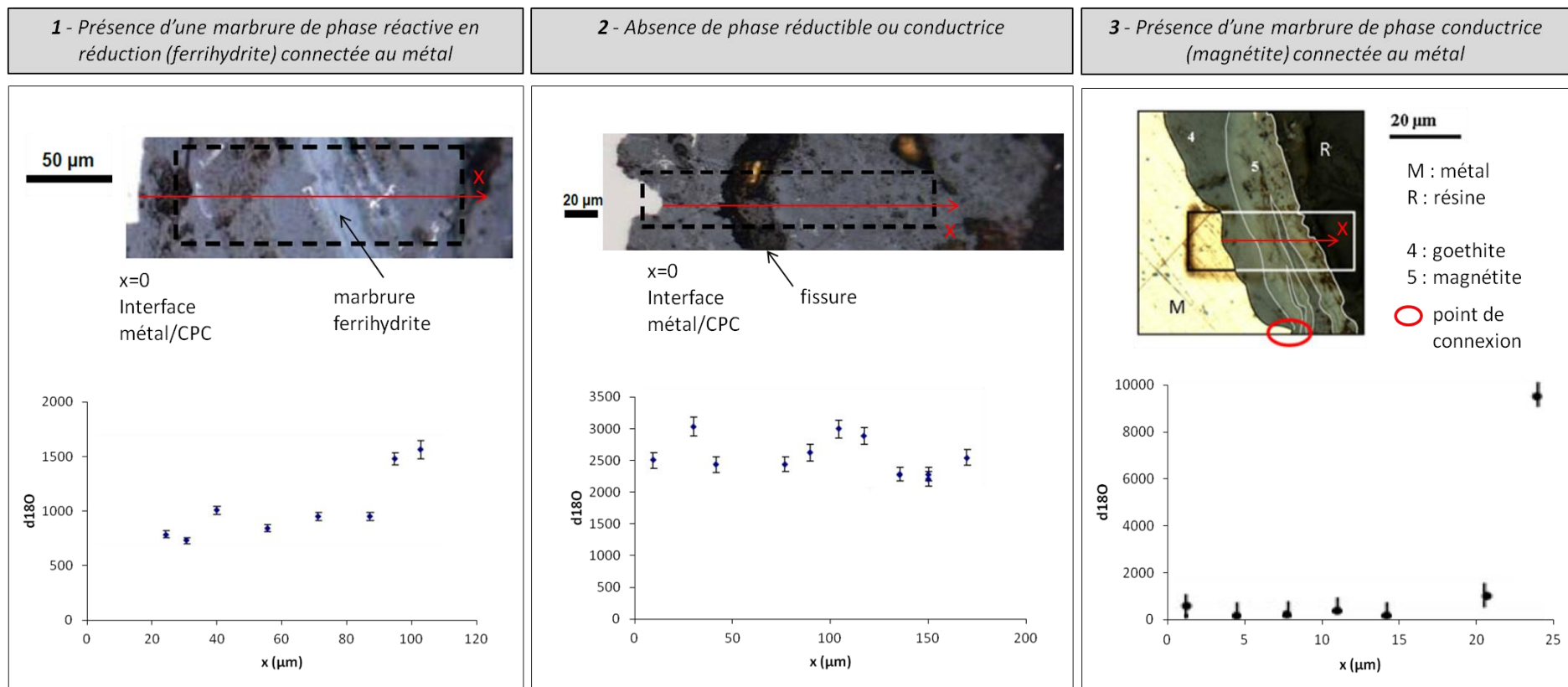


figure 25 : Profils μ NRA d'oxygène 18 lié aux phases précipitées dans les CPC lors de la remise en corrosion dans un montage simulant des cycles atmosphériques accélérés sous atmosphère marquée (dioxygène 18). 1 : cas de la présence d'une marbrure de ferrihydrite (réductible) connectée au métal (échantillon d'une barre de chaînage de la cathédrale d'Amiens, Monnier *et al.* [134]) ; 2 : cas de l'absence de phase réductible ou conductrice (échantillon d'une barre de chaînage de la cathédrale d'Amiens, Monnier *et al.* [134]) ; 3 : cas de la présence d'une marbrure de magnétite (conductrice) connectée au métal (échantillon d'alliage ferreux corrodé pendant 50 ans dans un liant, Burger *et al.* [133]).

d. Influence du phosphore sur la réactivité

Comme cela a déjà été évoqué dans le paragraphe D.2.d.iii (Chap.1), la présence de phosphore dans les produits de corrosion, probablement sous forme de phosphates adsorbés en surface des grains des phases (ferrihydrite en particulier), est susceptible d'avoir un effet protecteur contre la corrosion en stabilisant certaines phases réactives constituant les CPC.

Ainsi, le phosphore pourrait faciliter la formation d'ions ferriques et favoriser l'émergence d'une couche de rouille dense [27, 135]. Il pourrait également faire précipiter des phosphates insolubles de type $\text{FePO}_4 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ dans les pores. Toutefois, l'interprétation des effets bénéfiques du phosphore reste sujette à controverse. L'étude de l'effet du phosphore sur la corrosion atmosphérique d'aciers faiblement alliés semble indiquer que les complexes de fer (II), formés par oxydation du fer, se transforment en feroxyhyte $\delta\text{-FeOOH}$ amorphe lorsque le phosphore est présent dans l'acier [118]. Cette phase $\delta\text{-FeOOH}$ forme une rouille compacte qui améliore la résistance à la corrosion de l'acier. Il a par ailleurs été montré expérimentalement que la ferrihydrite est stabilisée en présence de phosphate en solution aqueuse [136].

E. Mécanismes de corrosion atmosphérique

Considérant l'ensemble des résultats obtenus concernant d'une part la caractérisation fine et l'étude des propriétés physico-chimiques de CPC atmosphériques multiséculaires, Monnier *et al.* ont proposé des mécanismes permettant de décrire les processus de corrosion à l'échelle microscopique [6]. Ces mécanismes reprennent en particulier le découpage en plusieurs phases du cycle de corrosion proposé par Stratmann pour des CPC de court terme, dont l'épaisseur est de l'ordre de quelques microns [137-140].

1. Cycle de corrosion atmosphérique

Dans les années 1980, Stratmann démontre expérimentalement [138, 140] que le mécanisme de corrosion atmosphérique à court terme, c'est-à-dire sur des aciers déjà recouverts par une CPC de quelques micromètres d'épaisseur, est gouverné par un cycle durant lequel l'humidité relative, et donc l'épaisseur de la couche d'électrolyte sur le métal, varient. De plus, les vitesses de réaction augmentent avec l'intensité et la fréquence de ces cycles humidification/séchage. Un cycle de corrosion est constitué de trois étapes successives (figure 26).

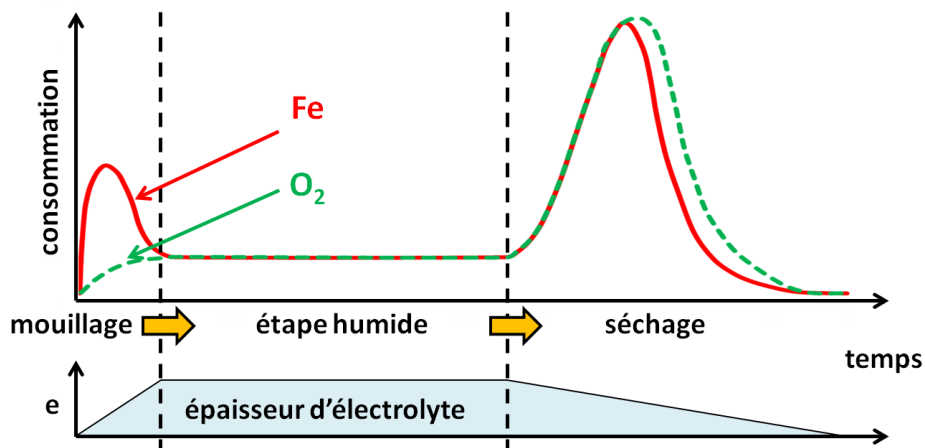


figure 26 : Évolutions de l'épaisseur de l'électrolyte en surface de la couche de produits de corrosion, et des consommations de fer et d'oxygène au cours d'un cycle de corrosion, selon Stratmann [138].

Étape de mouillage :

L'étape de mouillage correspond à la formation, à la surface de l'objet métallique, du film d'électrolyte dans lequel est dissout le dioxygène. Au cours de cette étape, l'électrolyte contenant du dioxygène dissout pénètre dans la CPC. Les études expérimentales de Stratmann ont montré que, lors du mouillage, la consommation de dioxygène est très inférieure à la consommation de fer (figure 26). Il émet donc l'hypothèse suivante : des phases réactives en réduction, présentes dans la CPC, sont réduites conjointement à l'oxydation du fer métallique du substrat. Il démontre alors expérimentalement que la surface de la lépidocrocite γ -FeOOH présente dans les CPC de court terme est réduite en une phase de type γ -Fe.OH.OH, qui est une forme de lépidocrocite contenant des Fe(II) dans des sites de Fe(III), et des OH dans des sites d'oxygène [84]. Cette phase, identifiée par spectroscopie Mössbauer, est supposée partiellement conductrice du fait du dopage de la structure en Fe(II) qui en fait un conducteur électronique, et de la sur-stœchiométrie en Fe(II) qui permet une conduction ionique [84, 141].

Étape humide :

Durant l'étape humide, l'épaisseur du film d'électrolyte en surface de la CPC est constante et uniforme. L'ensemble des espèces Fe(II) réactives étant réduites, le dioxygène dissout joue alors le rôle d'oxydant. En effet, la quantité de dioxygène consommé correspond à celle du fer consommé. Compte tenu de la conductivité des phases réduites dans la CPC, les électrons issus de l'oxydation du fer métallique peuvent être délocalisés. Ceci peut expliquer que le dioxygène soit réduit sur une épaisseur limitée de la CPC à partir de la surface externe [142]. Les réactions anodiques et cathodiques sont alors découplées.

Étape de séchage :

Lors de l'étape de séchage, l'épaisseur du film d'électrolyte diminue peu à peu à la surface de la CPC. Dans un premier temps, les consommations de fer et de dioxygène s'amplifient, ce qui pourrait être dû à la décroissance de l'épaisseur d'électrolyte et donc à la diminution de "longueur" des chemins de diffusion [139, 141, 143-145]. Dans un second temps, les consommations de fer et de dioxygène baissent progressivement. Certains auteurs expliquent cette baisse par une restriction des zones anodiques et cathodiques avec le séchage [143]. D'autres suggèrent des mécanismes de type "passivation". La diminution de l'épaisseur d'électrolyte entraînerait une augmentation de la concentration des espèces dissoutes, espèces qui précipiteraient alors, "bloquant" la dissolution

anodique du fer [146, 147]. D'autre part, l'augmentation locale probable de pH induite par la production d'ions HO^- lors de la réduction du dioxygène favorise cette précipitation [144]. En outre, les espèces Fe(II) formées lors de l'étape de mouillage sont ré-oxydées pendant le séchage. Les phases oxydées, si elles sont réactives, peuvent ensuite jouer un rôle dans les cycles de corrosion suivants [140].

2. Mécanismes de corrosion au long terme

Compte tenu des résultats obtenus par la caractérisation fine et par l'étude de propriétés des CPC de barres de chaînage de la cathédrale d'Amiens, Monnier [6] propose les mécanismes suivants pour décrire les processus de corrosion atmosphérique de très long terme (multiséculaire). Deux types de configurations locales des CPC sont distingués, liés à la présence ou non d'une marbrure de phase réductible connectée au substrat métallique.

a. Présence d'une marbrure de phase réductible connectée au métal

Ce premier mécanisme est proposé pour décrire les processus de corrosion dans le cas d'une CPC peu fissurée, présentant une marbrure de phase réductible connectée au métal et qui traverse la CPC jusque dans sa partie externe. Le profil d'oxygène 18 obtenu après l'expérience de remise en corrosion montrait que la réduction du dioxygène avait lieu en externe de la marbrure (cf. Chap.1-D.3.c), résultat identique au cas d'une marbrure conductrice.

Étape de mouillage :

Pendant cette étape, le film d'électrolyte sature progressivement la couche de produits de corrosion. L'oxydation du fer, qui libère des électrons, est alors couplée à la réduction de la marbrure de phase réactive connectée au métal. La marbrure initiale étant faiblement conductrice, la réduction commence vraisemblablement au voisinage du métal (figure 27, étape de mouillage, 1). La phase réduite nouvellement formée, supposée conductrice, conduit les électrons, et permet une propagation de la réduction dans la marbrure (figure 27, étape de mouillage, 2-3). Cette réduction, d'après Stratmann [84], aurait lieu préférentiellement en surface de la phase réactive.

Étape humide :

Lors de l'étape humide, l'électrolyte remplit les pores et les fissures de la CPC. Le dioxygène dissout dans l'électrolyte est alors réduit à l'extrémité externe de la marbrure partiellement réduite, comme

le montre l'accumulation d'oxygène 18 détectée à cet endroit (cf. Chap.1-D.3.c). Deux hypothèses, non exclusives, sont possibles pour expliquer cette localisation :

- La phase réduite étant une espèce conductrice, elle permet le transport des électrons, ce qui entraîne un découplage de la réaction d'oxydation du métal à l'interface métal/oxyde et de la réduction du dioxygène sur la pointe externe de la marbrure (figure 27, étape humide, hypothèse 1) ;
- La phase réduite contenant des Fe(II) à la pointe externe de la marbrure se ré-oxyde au contact du dioxygène dissout qui, lui, est réduit (figure 27, étape humide, hypothèse 2).

En l'absence de données sur la conduction de la phase réduite, la comparaison des potentiels redox standards des couples $\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}$ ($E^\circ=0,77 \text{ V/ENH}$) et Fe^{2+}/Fe ($E^\circ=-0,44 \text{ V/ENH}$) peut donner une idée du mécanisme prépondérant. Le potentiel standard du couple Fe^{2+}/Fe étant très inférieur à celui du couple $\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}$, il est plus probable que le dioxygène oxyde dans un premier temps le fer métallique, avant d'oxyder la phase contenant du fer II.

Étape de séchage :

Pendant l'étape de séchage, les conditions d'humidité relative et de température entraînent une diminution de l'épaisseur du film d'électrolyte, et la CPC est progressivement asséchée. Dans un premier temps, les réactions d'oxydo-réduction s'amplifient car la couche d'électrolyte au travers de laquelle le dioxygène doit diffuser pour atteindre les sites cathodiques est de plus en plus fine (figure 27, étape de séchage, 1).

Dans un second temps, lorsqu'une épaisseur d'électrolyte critique est atteinte, plusieurs phénomènes se produisent. D'une part, la diminution du volume d'électrolyte et l'accélération des réactions d'oxydation du fer entraînent une augmentation de la concentration des ions Fe^{2+} dissouts à l'interface métal/CPC. Les ions Fe^{2+} précipitent alors avec les ions hydroxydes HO^- du milieu en formant, selon toute probabilité, un hydroxyde ferreux $\text{Fe}(\text{OH})_2$. Cette précipitation en vient à bloquer les sites d'oxydation du fer. D'autre part, une seconde réaction d'oxydation a lieu au cours du séchage. Il s'agit de la ré-oxydation de la phase réduite de la marbrure en phase Fe(III) dont la nature dépend des conditions de ré-oxydation. Ainsi, en fonction de la rapidité de séchage donc de la vitesse de la réoxydation, cette phase peut être la maghémite, la ferrihydrite, ou encore la lépidocrocite [6].

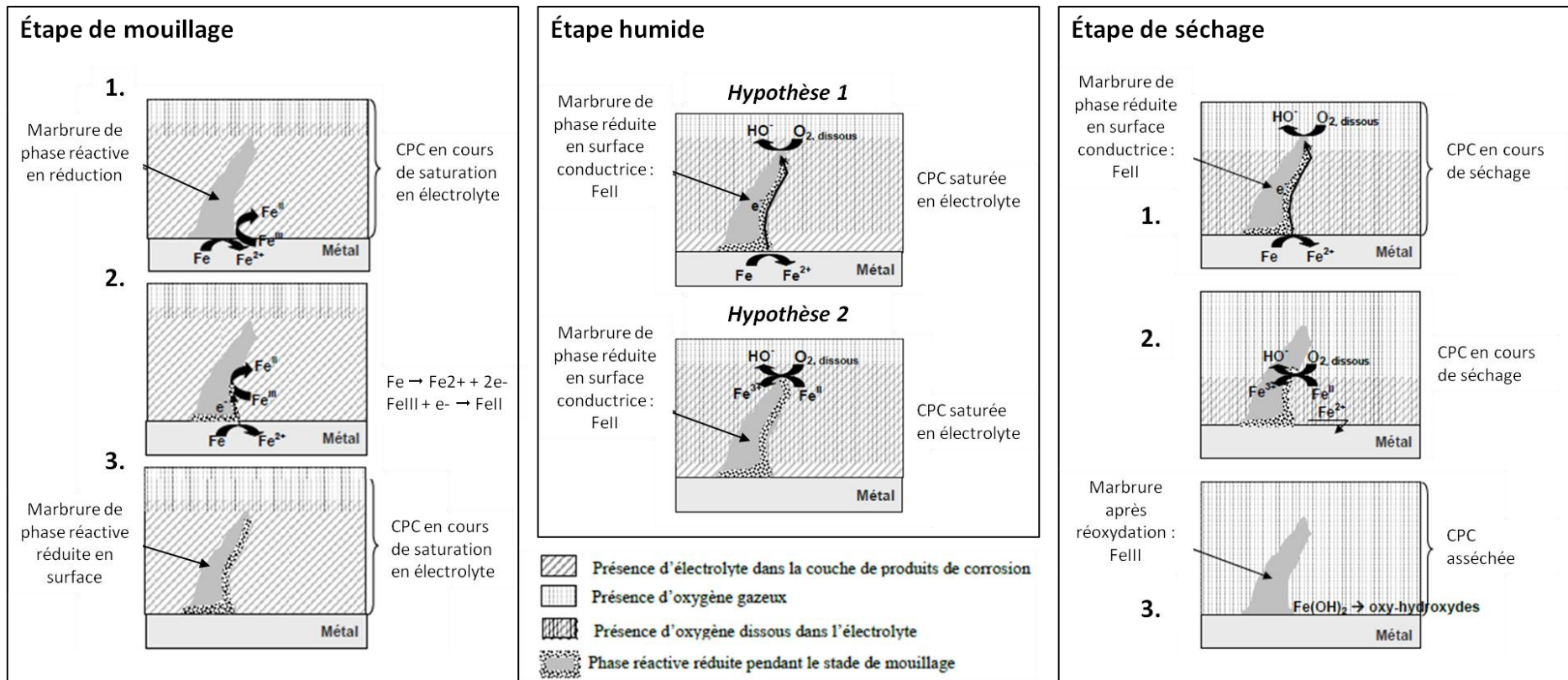


figure 27 : Schématisation des étapes du cycle de corrosion dans une zone d'une couche de produits de corrosion (CPC) atmosphérique multiséculaire présentant une marbrure de phase réactive connectée au métal. D'après Monnier [6].

b. Autres configurations

Ce second mécanisme décrit les processus de corrosion dans les cas autres que celui du paragraphe précédent, par exemple en l'absence de marbrure de phase réductible connectée au métal, ou en présence d'une fissure dans la CPC. Le profil d'oxygène 18 obtenu après l'expérience de remise en corrosion, dans une zone ne présentant pas de marbrure de phase réductible, montrait que la réduction du dioxygène avait lieu dans l'ensemble de la CPC (cf. Chap.1-D.3.c).

Étape de mouillage :

Lors de l'étape de mouillage, comme dans le cas précédent, le film d'électrolyte sature progressivement la couche de produits de corrosion. Les phases mal cristallisées (ferrihydrite ou goethite nano-cristallisée par exemple ; cf. Chap.1-C.8), disséminées dans la CPC sous forme d'îlots de tailles variables, sont susceptibles de se dissoudre sous forme d'ions Fe^{3+} . Ces ions Fe^{3+} migrent alors dans la CPC (figure 28, étape de mouillage, 1). Les moteurs de cette migration peuvent être par exemple un gradient de concentration ionique, ou encore un gradient électrostatique induit par des différences de charge dans la CPC. Les ions Fe^{3+} qui atteignent le métal sont réduits tandis que le fer métallique est oxydé (figure 28, étape de mouillage, 2-3). Les ions Fe^{2+} formés par cette réaction d'oxydoréduction migrent à leur tour dans la CPC.

Étape humide :

Tout au long de l'étape humide, l'électrolyte remplit les pores et les fissures de la CPC. Comme dans la configuration précédente, le dioxygène dissout dans l'électrolyte diffuse dans la CPC à partir de l'interface CPC/milieu extérieur (figure 28, étape humide, 1). Au contact des ions Fe^{2+} ayant migré à partir de l'interface métal/CPC, le dioxygène est réduit, tandis que les ions Fe^{2+} sont oxydés en ions Fe^{3+} (figure 28, étape humide, 2). Le milieu étant localement basique, puisque des ions HO^- ont été formés à la fois dans l'étape humide et lors de la réduction du dioxygène, les ions Fe^{3+} peuvent alors précipiter, tout ou en partie.

Étape de séchage :

Au cours de la phase de séchage, la diminution de l'épaisseur de l'électrolyte accentue le processus de précipitation des espèces Fe^{3+} et HO^- formées lors de l'étape humide. Cette précipitation entraîne, comme dans le cas précédent la formation de phases plus ou moins solubles, qui pourront ou non jouer un rôle lors du cycle de corrosion suivant.

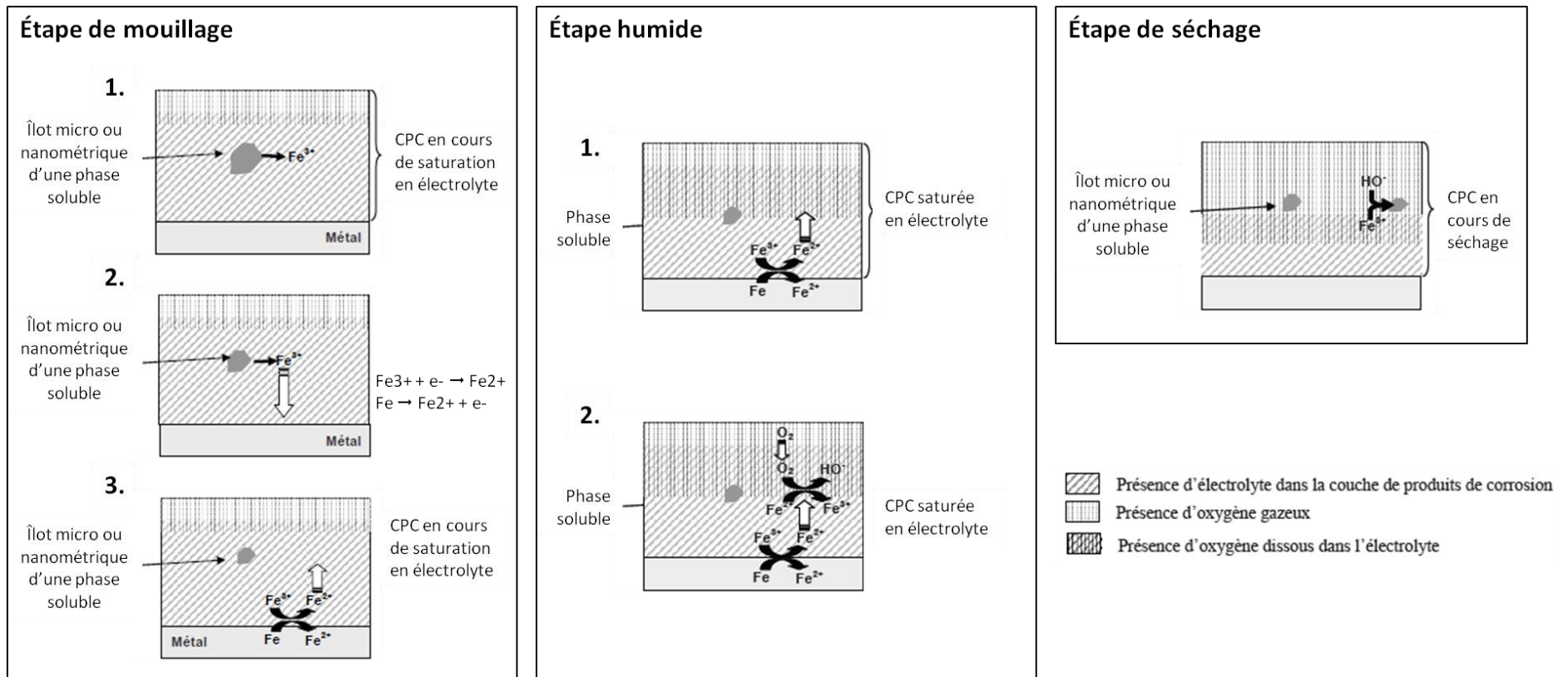


figure 28 : Schématisation des étapes du cycle de corrosion dans une zone d'une couche de produits de corrosion (CPC) atmosphérique multiséculaire ne présentant pas de marbrure de phase réactive connectée au métal. D'après Monnier [6].

F. Problématique

Cette revue bibliographique a donc permis de dégager les grandes lignes des résultats des différentes études antérieures concernant la corrosion atmosphérique multiséculaire. Un certain nombre de points demandent cependant à être étudiés plus en détail afin d'affiner la compréhension de ces processus de corrosion, et de proposer des mécanismes de corrosion convaincants à l'échelle microscopique.

- La caractérisation fine des CPC des agrafes de renfort en alliage ferreux du beffroi de la cathédrale gothique de Metz, permettra de consolider les données déjà acquises sur les CPC des barres des cathédrales d'Amiens [6, 7] et de Bourges [30], et d'évaluer la variabilité de ce type de système, notamment en ce qui concerne la distribution des phases réactives.
- Dans les études précédentes, la réactivité électrochimique des phases constituant les CPC a été essentiellement abordée à l'échelle globale (calculs d'indices de stabilité et de facteurs de réactivité globaux). Cependant, les mécanismes proposés soulignent l'importance de la localisation des phases réactives, en particulier leur connexion ou non au métal. Une exploitation plus poussée des cartographies en micro-spectroscopie Raman pourrait permettre d'évaluer la réactivité des CPC en intégrant cette notion de connectivité.
- En outre, si la réduction des produits de corrosion a pu être conduite sur des phases de synthèse et des poudres de CPC à potentiel ou courant imposé, elle n'a en revanche jamais été observée *in situ* dans des CPC multiséculaires. Ceci nécessite la mise en place d'un montage, permettant de suivre *in situ* l'évolution des phases constituant les CPC, et qui a pu être développé dans le cadre du présent travail.
- Les propriétés de transport d'espèces dissoutes, telles que le dioxygène ou les ions $\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}^{3+}$, dans les CPC sont également mal connues. Les modes de transport de ces espèces, ainsi que les temps caractéristiques correspondants demandent un examen approfondi.
- Enfin, la distribution du phosphore dans les différentes phases constituant les CPC, et son éventuel rôle stabilisateur doivent être précisés.

Chapitre 2

Corpus, méthodes et techniques expérimentales

Chapitre 2 : Corpus, méthodes et techniques expérimentales

A. Corpus expérimental

1. Description du corpus

Les objets étudiés dans le cadre de cette thèse sont des agrafes de renfort en alliage ferreux, provenant de la tour de la Mutte de la cathédrale Saint-Étienne de Metz (figure 29). Plusieurs centaines d'agrafes ont été retirées lors des récents travaux de restauration de la tour (début 2010-fin 2014). Certaines datent de la seconde campagne de construction de la cathédrale (1440-1552), tandis que d'autres ont été ajoutées postérieurement, lors de la campagne de refonte néogothique du monument (1874-1903). Pour la présente étude, une dizaine d'agrafes ont été examinées. Les agrafes choisies datent approximativement du 16^{ème} siècle car elles ont été mises en forme par martelage, et non par laminage comme c'est le cas pour les agrafes mises en place lors des restaurations de la fin du 19^{ème} siècle [148]. Ces agrafes sont localisées en extérieur et à la verticale sur les murs (figure 29). Elles sont donc susceptibles d'être soumises au lessivage par les eaux de pluie.



figure 29 : a : Cathédrale Saint-Étienne de Metz (source : wikipédia). b : agrafes de renfort en alliage ferreux, encore en place à l'extérieur de la tour de la Mutte.

Ces agrafes ont une longueur de 40 cm environ et une section rectangulaire de dimensions 2 cm x 3 cm (figure 30). Leur surface rugueuse est recouverte de produits de corrosion dont la couleur varie du noir à l'orangé en passant par le brun. Par endroits, on observe des dépôts blanchâtres attribués à des traces résiduelles de mortiers de scellement et à des excréments d'animaux.

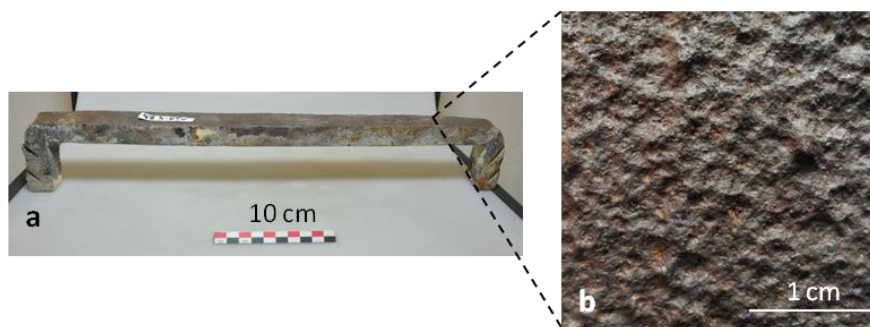


figure 30 : a : photographie de l'une des agrafes en alliage ferreux de la cathédrale de Metz étudiées. b : photographie de la surface corrodée sous atmosphère de l'agrafe.

2. Données climatiques et environnementales du site de provenance

Le climat de Metz est un climat "continental dégradé", marqué par un écart thermique entre l'hiver et l'été plus important que dans le cas d'un climat océanique, avec de possibles vagues de froid et des canicules (figure 31). La répartition des précipitations, tombant majoritairement durant la saison

chaude, indique un glissement progressif vers un climat continental. L'humidité relative assez élevée pendant toute l'année est favorable à la corrosion atmosphérique (figure 32), puisque la corrosion atmosphérique du fer débute pour une humidité relative d'environ 60 %, avec une vitesse relativement lente qui augmente pour une humidité relative supérieure à 80 % (cf. Chap.1-B.2).

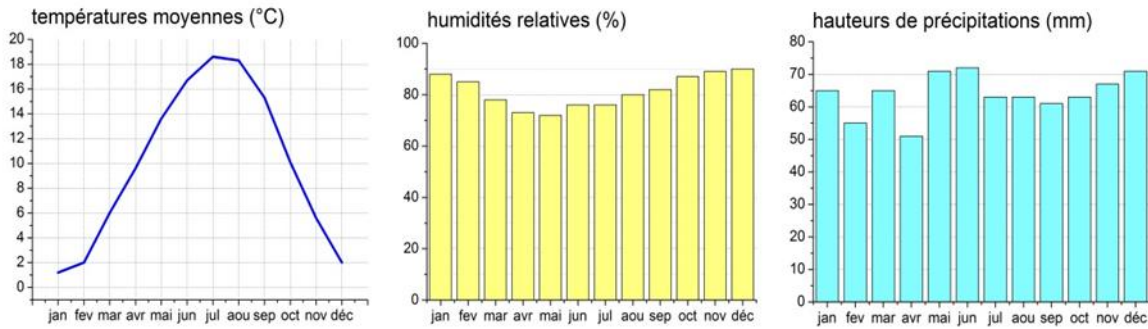


figure 31 : Relevés météorologiques de la station de Metz-Frescaty (normales 1981-2010).

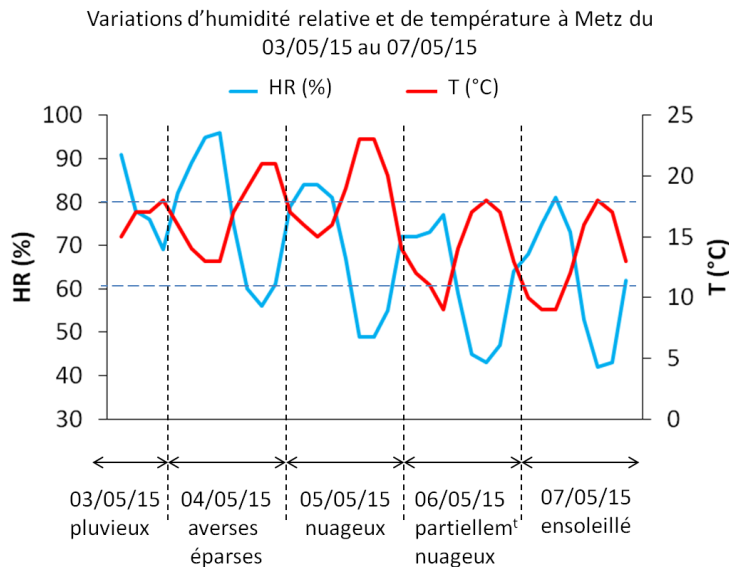


figure 32 : Cycles journaliers d'humidité relative (HR) et de température de l'atmosphère à Metz sur 5 jours (journées du 04/05/2015 au 07/05/2015, source : weather.com).

Un certain nombre de polluants environnementaux sont susceptibles d'avoir une influence sur les processus de corrosion des agrafes. Dans l'environnement direct, à savoir au niveau de la cathédrale,

des poussières de pierres et mortiers des murs de la tour (carbonates de calcium et grains de quartz notamment) peuvent se retrouver piégées dans les CPC lors de leur développement en surface des agrafes. Il en est de même pour des excréments animaux (oiseaux, chauves-souris, rongeurs, etc.) que l'on observe en abondance à certains endroits (figure 33). En ce qui concerne le périmètre plus large de la ville de Metz et de ses environs, l'atmosphère de cette région de tradition industrielle depuis le début du 19^{ème} siècle est polluée par les rejets des diverses industries lorraines : poussières contenant des métaux (Pb, Cd, Hg), dioxyde de carbone, dioxyde de soufre, dioxyde d'azote, acide chlorhydrique, chlorofluorocarbones (CFC), composés organiques volatils (COV, dont benzène), etc.



figure 33 : Excréments animaux sur une agrafe de la tour de la Mutte de la cathédrale de Metz

B. Démarche analytique et expérimentale

Les échantillons corrodés en milieu naturel sur des périodes de temps multiséculaires présentent des CPC particulièrement complexes à l'échelle microscopique. La compréhension de tels systèmes nécessite une approche combinant plusieurs techniques de caractérisation et des tests expérimentaux. Deux tableaux synoptiques détaillent les démarches analytiques et expérimentales adoptées (figure 34, figure 35).

Dans un premier temps, les CPC des agrafes de la cathédrale de Metz ont donc été caractérisées à l'échelle microscopique (figure 34) :

- morphologie générale et épaisseur des CPC par Microscopie Optique (MO) (Chap.2-C.3);
- identification, localisation et quantification des éléments chimiques présents dans les CPC par Microscopie Électronique à Balayage couplée à la Spectroscopie Dispersive en Énergie (MEB-EDS) (Chap.2-C.4) ;
- identification des phases constitutives des CPC par micro-Diffraction de Rayons X (μ DRX) (Chap.2-C.5.a) et micro-Spectroscopie Raman (μ SR) (Chap.2-C.5.b) ;
- localisation et quantification de ces phases constitutives par micro-Spectroscopie Raman (μ SR) (Chap.2- C.5.b) ;

Une fois les systèmes de corrosion caractérisés, les propriétés physico-chimiques des CPC ont ensuite été étudiées (figure 35) :

- Le comportement *in situ* des CPC a été étudié grâce à l'insertion d'échantillons corrodés des agrafes de la cathédrale de Metz dans des cellules d'analyse spécifiques conçues au labo dans le cadre de ce travail de thèse. Elles ont été utilisées dans deux dispositifs d'études expérimentales (Chap.2-D.1) :
 - Étude du transport d'espèces dissoutes dans les CPC par des tests de transport d'ions bromures suivis *in situ* par micro-Fluorescence X (μ FX) (Chap.3-C) ;
 - Étude du comportement en réduction d'une CPC en milieu aqueux désaéré avec un test suivi *in situ* par μ SR (Chap.3-D.1) ;

- Les sites de précipitation des produits de corrosion ont été localisés dans les CPC après remise en corrosion d'échantillons corrodés d'agrafes dans un montage simulant des cycles atmosphériques accélérés avec du dioxygène 18. L'oxygène 18 lié aux produits formés a été détecté et localisé par micro Nuclear Reaction Analysis (μ NRA) (Chap.3-D.2).

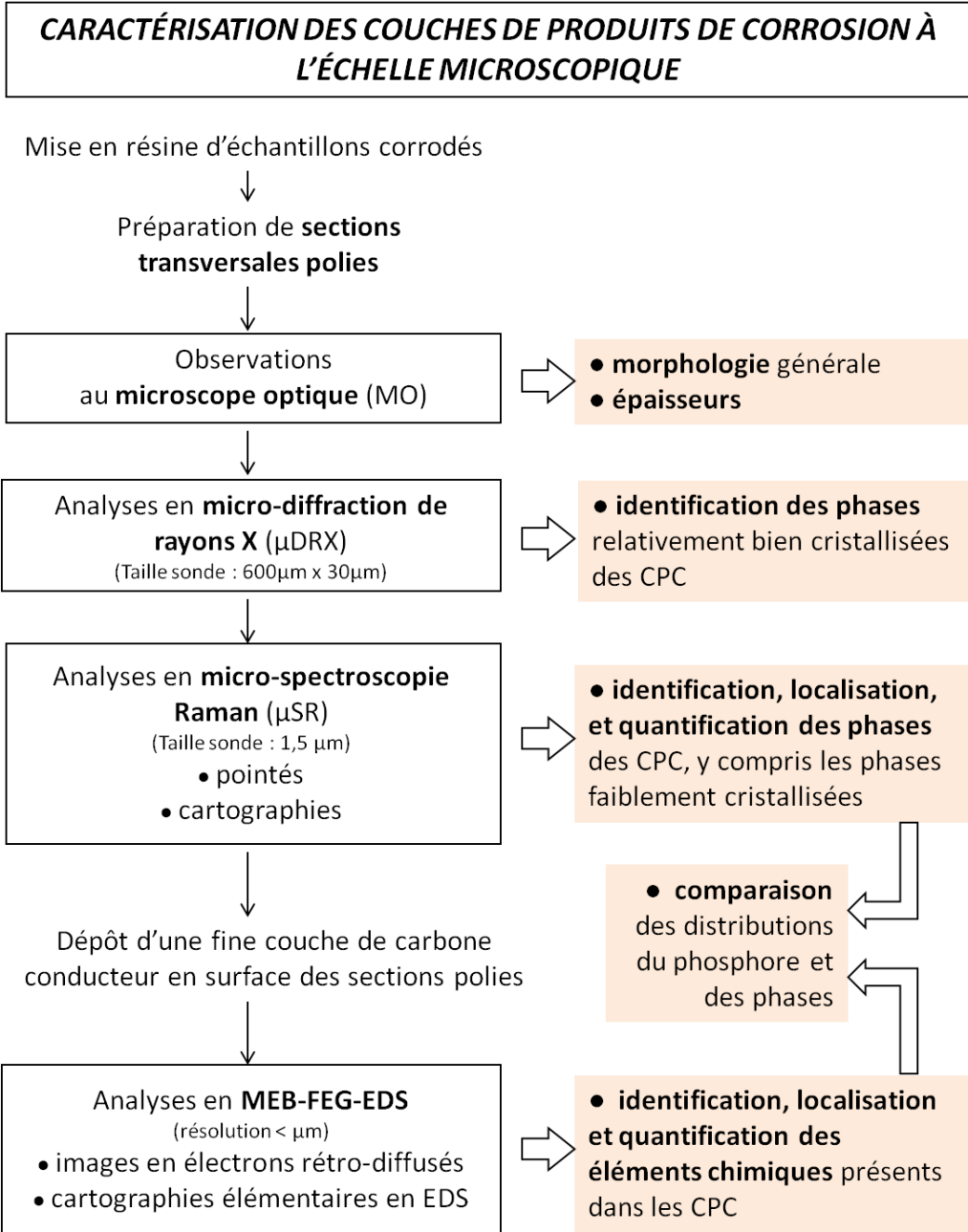


figure 34 : Tableau synoptique de la démarche de caractérisation des couches de produits de corrosion (CPC).

**ÉTUDE DES PROPRIÉTÉS DES COUCHES DE PRODUITS DE CORROSION
des agrafes de la cathédrale de Metz**

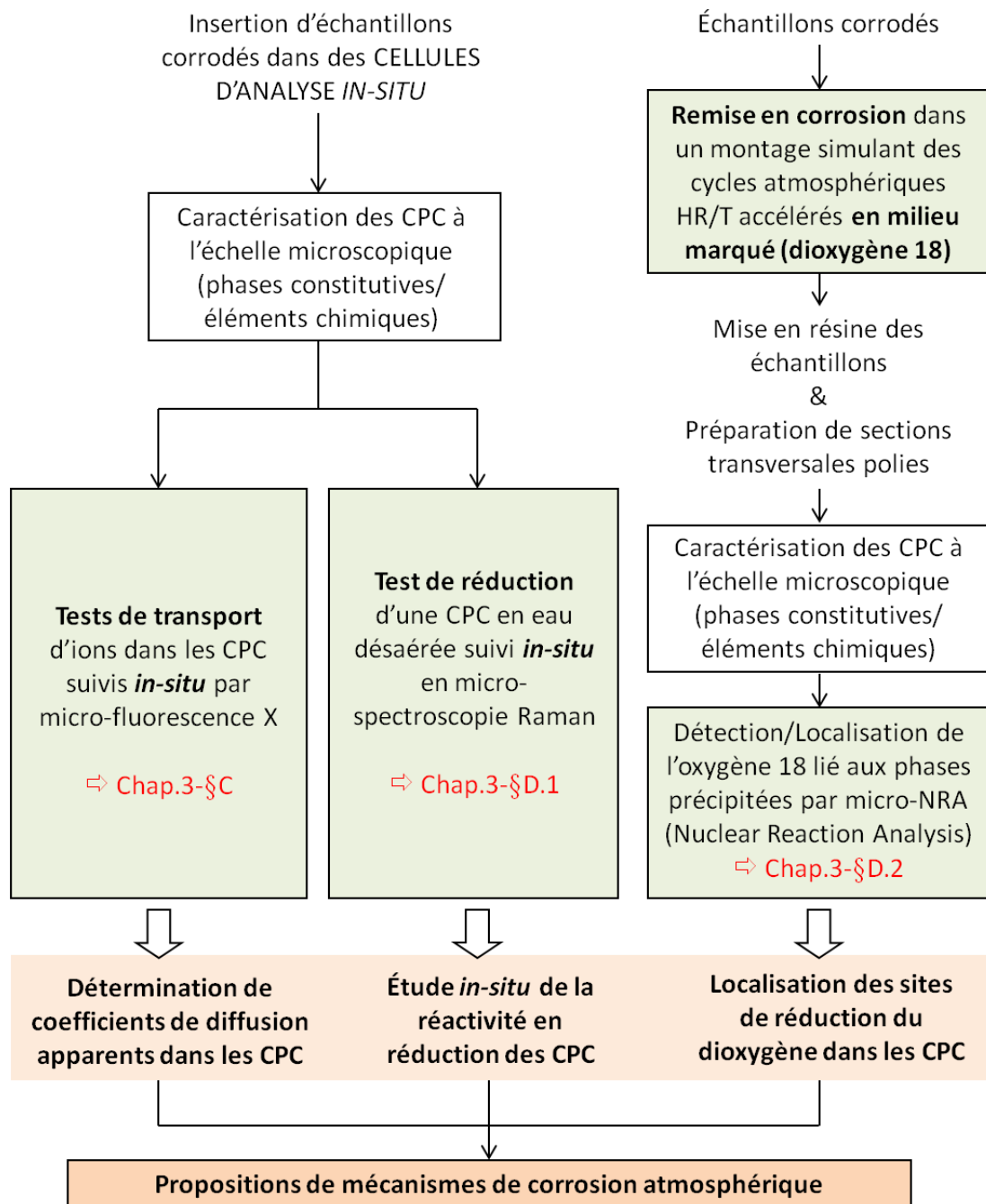


figure 35 : Tableau synoptique de la démarche d'étude des propriétés des CPC.

C. Méthodes de caractérisation des couches de produits de corrosion

L'identification, la quantification et la localisation des éléments chimiques et des phases minérales présents dans les CPC des agrafes en alliage ferreux de la cathédrale de Metz ont donc été réalisées grâce à une combinaison de techniques de caractérisation à l'échelle microscopique. Les types d'informations apportées par chaque technique sont précisés dans le tableau synoptique de la figure 34. Les premières observations et analyses ayant montré que les systèmes de corrosion étaient *a priori* tout à fait similaires pour l'ensemble des agrafes choisies, deux d'entre elles ont été sélectionnées pour une caractérisation physico-chimique approfondie et pour les divers tests expérimentaux réalisés dans le cadre de ce travail de thèse.

1. Préparation des sections polies

Les échantillons massifs, prélevés sur les agrafes de la cathédrale de Metz (découpe à la scie circulaire, avec un disque diamanté), sont étudiés en coupe transverse (figure 36), ce qui permet l'observation directe des CPC, sur l'ensemble de leur épaisseur, par les différentes techniques de caractérisation présentées dans les paragraphes suivants. Les échantillons enrobés à froid dans de la résine époxy sont polis mécaniquement sous éthanol afin d'éviter une modification des oxydes ou oxyhydroxydes au contact de l'eau. Ils sont préalablement dégrossis au papier abrasif carbure de silicium (SiC, grades 80 à 4000) avant d'être polis à l'aide de suspensions diamantées (3 et 1 μm).

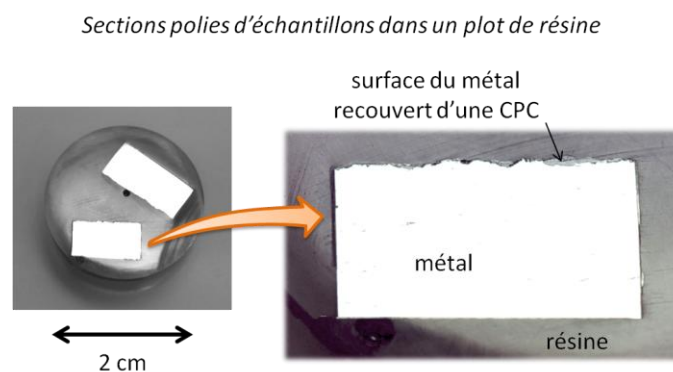


figure 36 : Sections polies d'échantillons corrodés d'agrafes de la cathédrale de Metz dans un plot de résine.

2. Métallographie

Les caractéristiques structurales et élémentaires des alliages ferreux qui constituent les deux agrafes étudiées en détail ont été observées au microscope optique (cf. Chap.2-C.3) après les attaques successives de deux réactifs sur plusieurs sections polies. Ces attaques risquant de modifier les CPC, elles n'ont été réalisées qu'à la fin du processus analytique des échantillons.

- l'attaque au Nital (solution alcoolique à 2 % de HNO_3) met en évidence les contours des grains du métal, et permet de repérer les zones carbonées [149]. Ce réactif permet d'évaluer les teneurs en carbone dans le métal en effectuant des études comparatives avec un atlas de métallographie [149]. De plus, il révèle les formes sous lesquelles se présente le métal (ferrite, perlite,...) (figure 37).

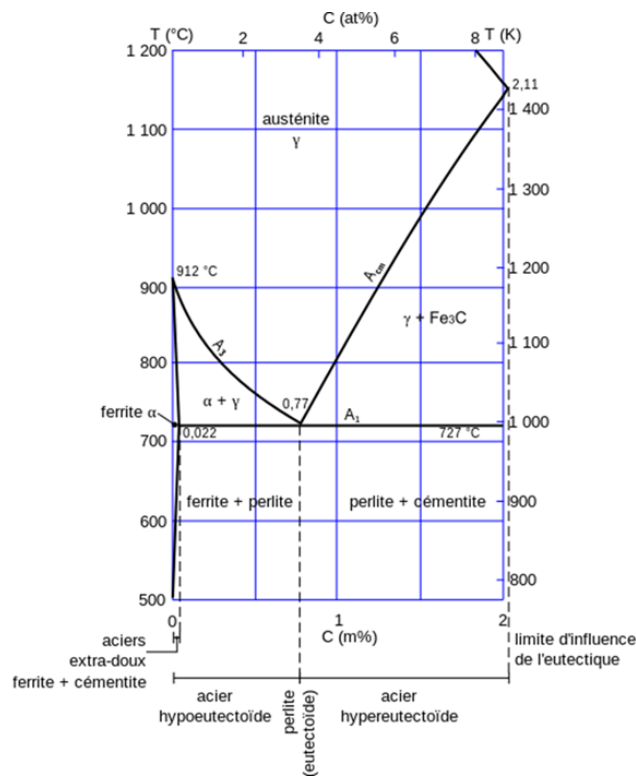


figure 37 : Diagramme d'équilibre fer-carbone restreint aux aciers (pourcentage de carbone inférieur à 2 %) (source : wikipedia).

- l'attaque au réactif Oberhoffer (FeCl_3 30 g, CuCl_2 1 g, SnCl_2 0,5 g, HCl 50 mL, $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ 500 mL et H_2O 500 mL) révèle les hétérogénéités de teneur en phosphore dans le métal, dans le cas

où cet élément est présent en quantité significative (soit entre 1000 et 6000 ppm). On observe alors sur les micrographies la présence de structures fantômes. Ces structures fantômes apparaissent dans le cas où la teneur en phosphore de l'acier est comprise entre 1000 et 6000 ppm, et résultent de la coexistence de grains de ferrite et de grains d'austénite à haute température (lors de l'élaboration du matériau et de la mise en forme des agrafes). En effet, le phosphore se concentre dans les grains de ferrite dans lesquels il est beaucoup plus soluble. Lors du refroidissement, les grains d'austénite reprennent une structure ferritique et le phosphore y diffuse. Mais le refroidissement n'est souvent pas assez lent pour permettre une redistribution homogène du phosphore, d'où les structures fantômes révélées par le réactif Oberhoffer (figure 38).

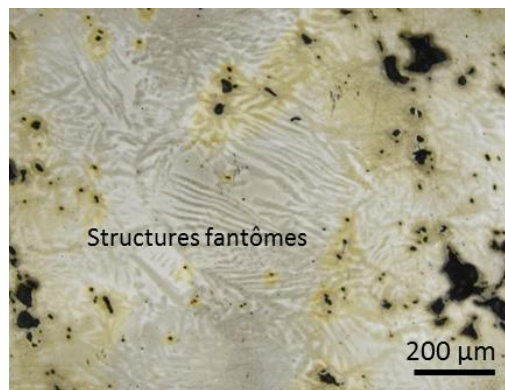


figure 38 : Structures fantômes du phosphore révélées par le réactif Oberhoffer sur un alliage ferreux phosphoreux.

3. Microscopie optique (MO)

Le microscope optique utilisé est un Olympus BX51 pourvu de cinq objectifs ($\times 5$, $\times 10$, $\times 20$, $\times 50$ et $\times 100$). Il est équipé d'un système d'acquisition vidéo Q-Imaging MicroPubli-sheer 3.3 RTV géré par le logiciel Scentis version 5.6 de Struers. Les produits de corrosion sont observés en réflexion de la lumière blanche.

L'observation au microscope optique des CPC sur les sections polies des échantillons permet de déterminer la morphologie de la CPC à l'échelle microscopique préalablement aux analyses

structurales et élémentaires décrites dans les paragraphes suivants. Les caractéristiques morphologiques déterminées par cette technique d'observation sont notamment (figure 39) :

- les épaisseurs moyennes des CPC ;
- l'état de porosité et de fissuration des CPC ;
- la présence dans la CPC d'hétérogénéités locales ;
- une structuration éventuelle des CPC en plusieurs sous-couches.

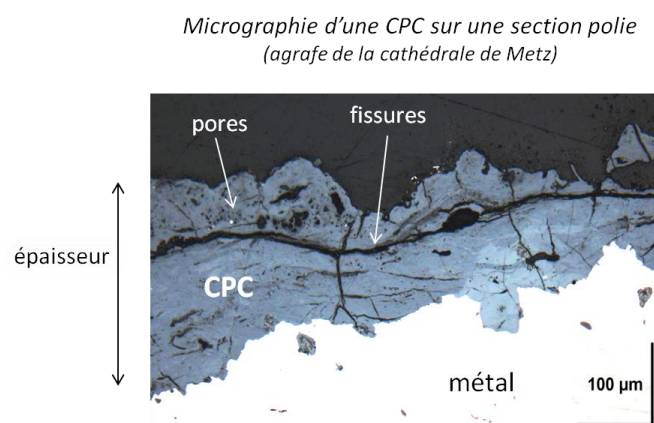


figure 39 : Exemple de micrographie optique d'une CPC d'une agrafe de la cathédrale de Metz.

4. Caractérisation chimique élémentaire par microscopie électronique à balayage couplée à la spectroscopie en dispersion d'énergie (MEB-EDS)

Le principe de fonctionnement du MEB-EDS est détaillé dans de nombreux ouvrages de référence dont celui d'Eberhart [42].

Cette technique permet d'une part de compléter les observations de la morphologie des CPC réalisées sous microscope optique, d'autre part d'identifier, de localiser et de quantifier, à l'échelle du micron, les éléments chimiques présents dans les CPC.

Préalablement aux analyses en MEB-EDS, une mince couche de carbone d'environ 10 nm d'épaisseur est déposée par pulvérisation à la surface des échantillons afin de la rendre conductrice, et ainsi d'évacuer les charges qui perturberaient la qualité des images et des cartographies EDS. Bien que nécessaire, cette métallisation rend cependant la quantification du carbone plus approximative.

Le microscope électronique à balayage du LAPA est un MEB-FEG JEOL-LSM-7001F. La source d'électrons est un canon à effet de champ, qui présente l'avantage par rapport aux sources conventionnelles d'électrons, d'avoir une brillance élevée et d'atteindre de faibles tensions d'accélération des électrons. La tension d'accélération des électrons utilisée dans ce travail est de 15 kV pour permettre la quantification des éléments chimiques présents dans les CPC. Les images sont réalisées selon deux modes grâce aux détecteurs situés dans la chambre d'analyse : le détecteur d'électrons secondaires permet d'obtenir des images topographiques tandis que le détecteur d'électrons rétrodiffusés donne des images dont le contraste en niveaux de gris met en évidence les nuances de compositions élémentaires.

Le couplage du microscope avec un détecteur EDS SDD (Silicon Drift Detector) associe directement l'image avec la nature des éléments qui la composent. Le traitement des observations et analyses est réalisé à l'aide des logiciels IdFix™ et Maxview™, développés par Fondis Electronic. Grâce à ce détecteur et aux logiciels associés, il est possible de réaliser des pointés de diamètre de l'ordre du micron sur l'image pour en extraire la composition élémentaire mais aussi des cartographies de répartition des éléments. Le mode XL des cartographies élémentaires propose des cartographies cumulées où le spectre EDS de chaque pixel peut être extrait. La sélection d'une zone dans l'image permet d'obtenir le spectre moyen calculé à partir des spectres de chaque pixel de la zone sélectionnée. On peut également accéder à des cartographies en niveaux de couleur de chaque élément. Un pixel d'une cartographie sera d'autant plus brillant que l'élément sera présent à l'endroit correspondant.

La précision des mesures quantitatives est de l'ordre d'1 % pour les teneurs supérieures à 1 %, elle est de 10 % pour celles inférieures à 1 %. L'aluminium et le silicium sont détectés jusqu'à 0,5 wt% en masse dans une matrice de fer, avec une incertitude d'environ 10 %. La répartition du phosphore dans les CPC ayant été examinée en détail dans ce travail de thèse, la limite de détection de cet élément a été étudiée spécifiquement. La figure 40 présente des spectres EDS moyens acquis dans des zones de 2 μm x 2 μm , de teneurs moyennes en phosphore inférieures à 0,5 wt%. Ces spectres montrent que le phosphore est détecté pour des teneurs supérieures ou égales à 0,2 wt%.

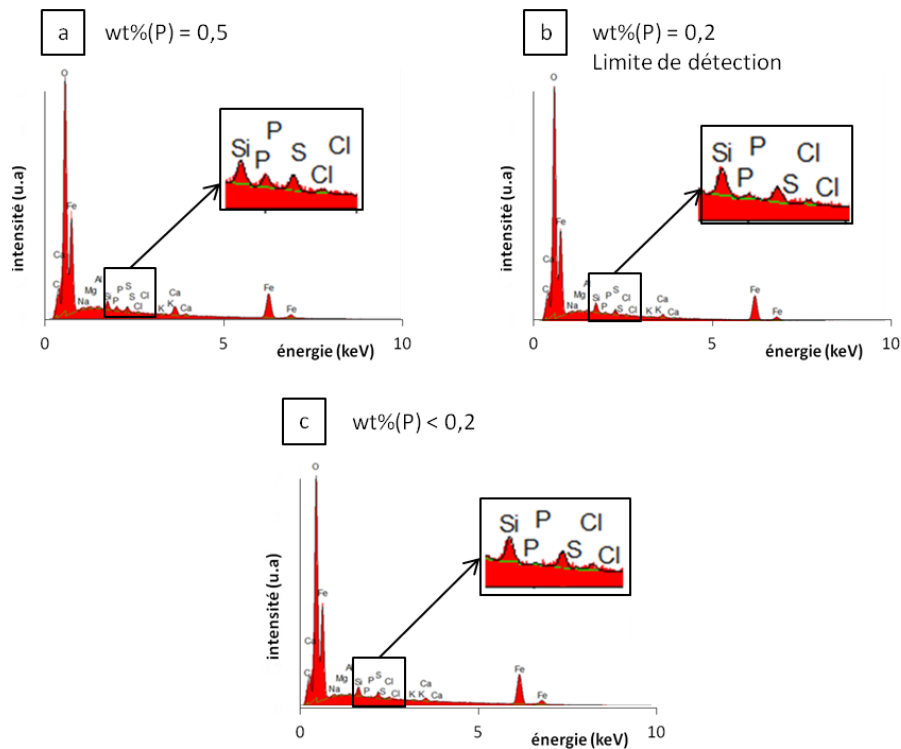


figure 40 : Spectres EDS moyens sur deux zones de 2 μm x 2 μm dans la CPC d'un échantillon d'agrafe de Metz. a : le phosphore est détecté, quantifié à 0,5 wt%. b : le phosphore est détecté, quantifié à 0,2 wt%. C'est la limite de détection. c : le phosphore n'est pas détecté.

5. Caractérisation structurale

a. Micro-diffraction de rayons X (μDRX)

Le principe général de cette technique, basé sur l'interaction rayons X-matière, est détaillé dans divers ouvrages de références [150, 151]. Dans le cadre de cette étude, la micro-diffraction de rayons X permet l'identification structurale des phases relativement bien cristallisées présentes dans les CPC des agrafes de la cathédrale de Metz.

Le générateur de rayons X du LAPA est une anode tournante en molybdène ($\lambda_{\text{K}\alpha 1} = 0,70932 \text{ \AA}$, $E_{\text{K}\alpha 1} = 17,48 \text{ keV}$, flux d'environ 10^6 photons/seconde). Une différence de potentiel $U = 55 \text{ kV}$ et un courant $I = 21 \text{ mA}$ assurent une puissance de 1,155 kW. Le faisceau de rayons X issu de l'anode est limité par un diaphragme en platine d'un diamètre de 30 μm , ce dernier jouant le rôle de source secondaire par rapport à l'optique placée en aval. Cette optique (XENOCOS[®]) se compose d'un miroir toroïdal sur lequel a été déposée une multicouche tungstène/silicium (W/Si). Le faisceau réfléchi par la multicouche est alors monochromatique (élimination de la raie $\text{K}\beta$ du molybdène (<0,3 %)).

Les mesures ont été réalisées en incidence rasante (angle de 5° entre le tube et la surface normale à l'échantillon) avec une distance échantillon/détecteur d'environ 125 mm, avec un temps d'exposition d'environ 60 à 90 minutes pour chaque analyse (figure 41). La taille du faisceau incident à la surface de l'échantillon est finalement de 600 µm × 30 µm.

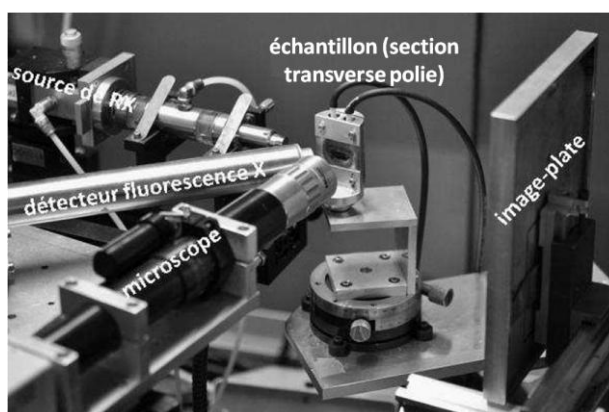


figure 41 : Montage de micro-diffraction de rayons X en incidence rasante, anode tournante, et échantillon (sous forme de section transverse polie), adapté d'après [152].

tableau 8 : Numéros des fiches PDF de référence utilisées.

Phase	n° de fiche PDF de référence
goethite syn (α -FeOOH)	00-029-0713
lépidocrocite syn (γ -FeOOH)	00-044-1415
akaganéite syn (β -FeO(OH) _x Cl _(1-x))	01-080-1770
magnétite syn (Fe ₃ O ₄)	00-019-0629
maghémite syn (γ -Fe ₂ O ₃)	00-039-1346
ferrihydrite syn (5Fe ₂ O ₃ · 9H ₂ O)	00-029-0712
feroxyhyte (δ -FeOOH)	00-013-0087

Les rayons X diffractés sont collectés en réflexion par un détecteur 2D de type « Image Plate » de marque Fuji. L'image acquise est ensuite numérisée avec un scanner Molecular Dynamic (taille de pixel 50µm x 50µm). Pour obtenir des diffractogrammes donnant l'intensité en fonction de l'angle de diffraction $I = f(\theta)$, exploitables par les programmes classiques de dépouillement, une intégration circulaire des cercles de diffraction est effectuée à l'aide du logiciel FIT2D développé à l'ESRF (European Synchrotron Radiation Facility) [153]. Afin d'identifier les phases correspondant aux pics

des diffractogrammes, ceux-ci sont comparés, grâce au logiciel Eva (Bruker AXS), aux références disponibles (fiches PDF : Powder Diffraction Files) dans la base de données JCPDS (Joint Committee on Powder Diffraction Standards) (tableau 8), éditée par l'International Center for Diffraction Data.

Les diffractogrammes de différentes phases de synthèse, susceptibles d'être présentes dans les CPC, sont donnés en figure 42. Il apparaît que la maghémite et de la magnétite, de structures cristallographiques et de paramètres de maille très voisins, présentent des positions de pics de diffraction très proches. On ne peut donc pas les différencier par diffraction de rayons X dans le cas de mélanges complexes de produits de corrosion. Il en est de même pour la feroxyhite et la ferrihydrite 6 raies [121, 135]. Quant à la ferrihydrite 2 raies, son diffractogramme présente des pics très élargis, ceci étant dû à sa faible cristallinité. La ferrihydrite formée en milieu naturel est en général encore plus faiblement cristallisée (présence d'impuretés, conditions de formation variables, etc.), voire quasi-amorphe [55]. Elle n'est donc généralement pas détectée par diffraction de rayons X, en particulier dans le cas de CPC formées sur le très long terme [28, 120].

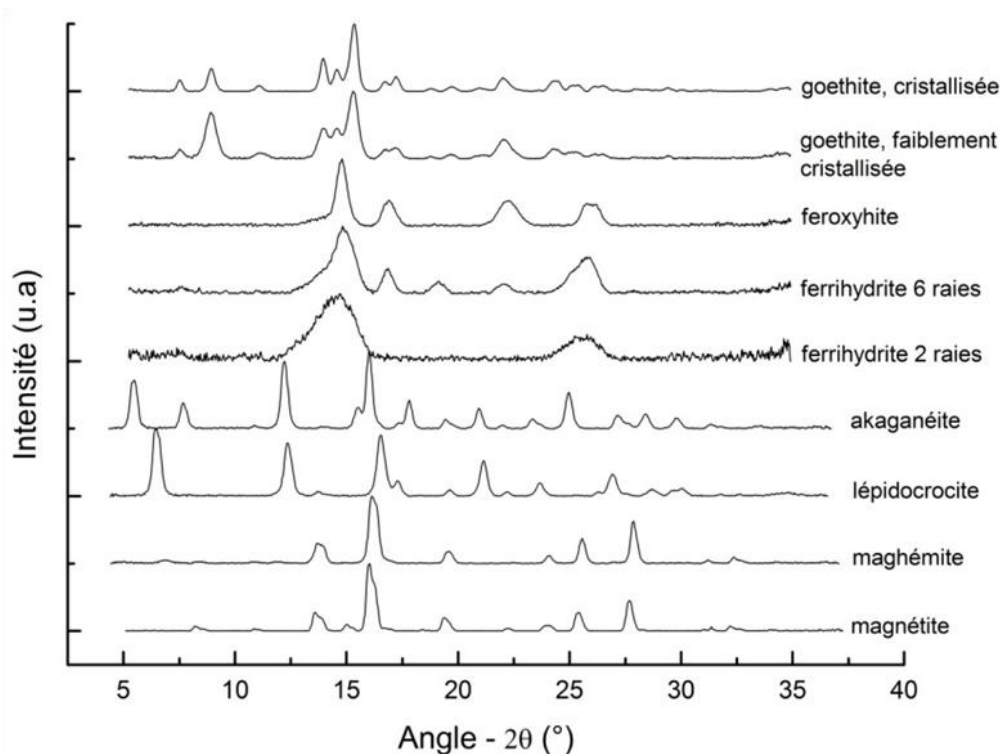


figure 42 : diffractogrammes de phases pures de synthèse analysées au LAPA [6]. Goethite, lépidocrocite, ferrihydrites, feroxyhyte : synthèse LAMBE². Akaganéite : synthèse LAPA. Magnétite, maghémite : poudres commerciales (Alfa Aesar).

b. Micro-spectroscopie Raman (μ SR)

i. Analyses

La spectroscopie Raman est une technique basée sur l'étude des phonons des phases solides d'un échantillon soumis à un rayonnement monochromatique. Le principe théorique de cette technique est détaillé dans différents ouvrages [154-156]. Dans le cadre de cette étude, elle permet l'identification structurale, la localisation à l'échelle du micron, et la quantification des phases, plus ou moins bien cristallisées, présentes dans les CPC des agrafes de la cathédrale de Metz.

Les microanalyses Raman ont été réalisées sous un laser Nd-YAG doublé vert, de longueur d'onde 532 nm, avec un spectromètre Raman de marque Renishaw (inVia Raman Microscope), équipé d'un filtre Edge et d'un réseau de 2400 traits. Le laser est focalisé sur l'échantillon grâce à un microscope optique Leica DMLM à 5 objectifs (x5, x20, x50, x100 et x50 longue distance) pourvu d'une platine motorisée Proscan. Les objectifs utilisés pour les analyses, à savoir le x50, et occasionnellement le x100, assurent un diamètre de faisceau d'environ 1,5 micromètres. La pénétration en profondeur de la poire d'intégration est de l'ordre du micromètre. Des filtres de différentes densités optiques permettent de moduler la puissance du laser à des valeurs inférieures à 1 mW afin de ne pas endommager les échantillons, et d'éviter la transformation des produits de corrosion en hématite sous le faisceau laser. Le signal Raman est détecté par une caméra CCD refroidie à l'air qui amplifie le signal lumineux et le convertit en signal électrique. La résolution spectrale est d'environ 2 cm^{-1} . Les acquisitions de spectres sont réalisées avec le logiciel Wire 3.2, développé par Renishaw. La durée d'une acquisition est choisie en fonction de la qualité désirée pour le spectre. En effet, une acquisition plus longue permet d'améliorer le rapport signal sur bruit du spectre. Les durées choisies dans le cadre des analyses des CPC sont généralement comprises entre 10 et 50 secondes.

Le système permet de réaliser non seulement des pointés ponctuels, de diamètres 1,5 μm , mais aussi des cartographies de points sur des zones étendues des CPC (figure 43).

² LAMBE : Laboratoire Analyse et Modélisation pour la Biologie et l'Environnement, UMR-CNRS 8587, Université d'Evry Val d'Essonne.

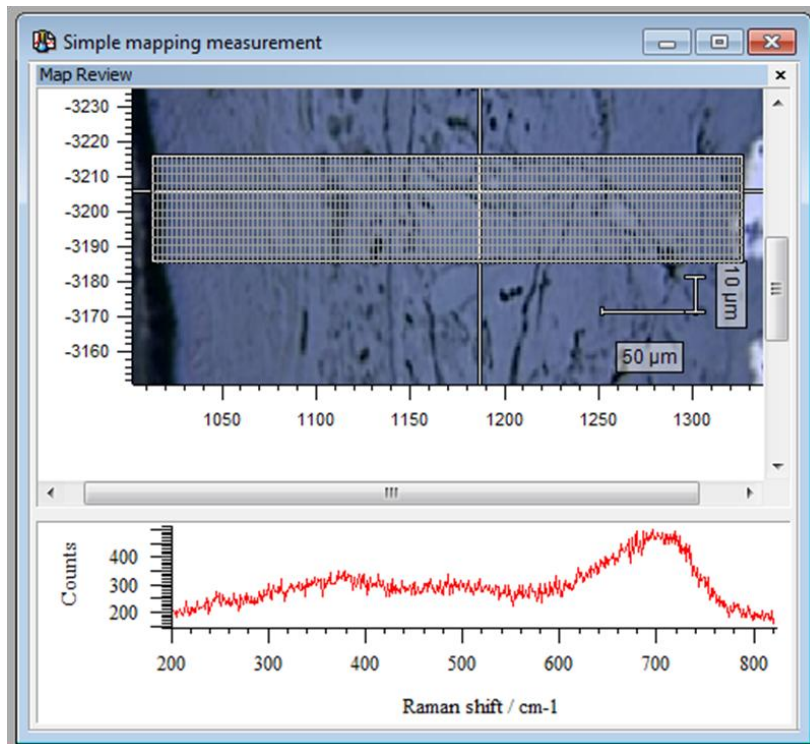


figure 43 : Cartographie en micro-spectroscopie Raman dans l'interface Wire 3.2.

Afin de diminuer les temps d'acquisition des cartographies, le spectromètre Raman du LAPA est alors utilisé en mode ultra-rapide (StreamLine™, Renishaw). Ce mode permet d'acquérir des cartographies spectrales composées d'un très grand nombre de points (jusqu'à plusieurs dizaines de milliers de points) beaucoup plus rapidement qu'en mode classique [157]. En effet, par rapport à une cartographie en système micro-spectrométrie Raman classique, sur une zone de 100 µm x 100 µm avec un pas de 10 µm par exemple, l'acquisition de spectres de faible rapport signal/bruit prend environ 12 heures. Avec le système d'acquisition ultra-rapide, la cartographie de la même zone nécessite moins d'une heure d'acquisition. Ce gain de temps important s'explique par un balayage en continu du faisceau étendu en ligne grâce à une lentille insérée sur le trajet optique associé à une lecture synchronisée en ligne sur le détecteur CCD. Il est alors possible de cartographier des surfaces beaucoup plus importantes sur un échantillon.

Il n'existe pas de base de données complète de spectres Raman de référence. Les analyses se fondent donc sur des spectres Raman expérimentaux de phases de référence acquis rigoureusement dans les mêmes conditions [123] (figure 44).

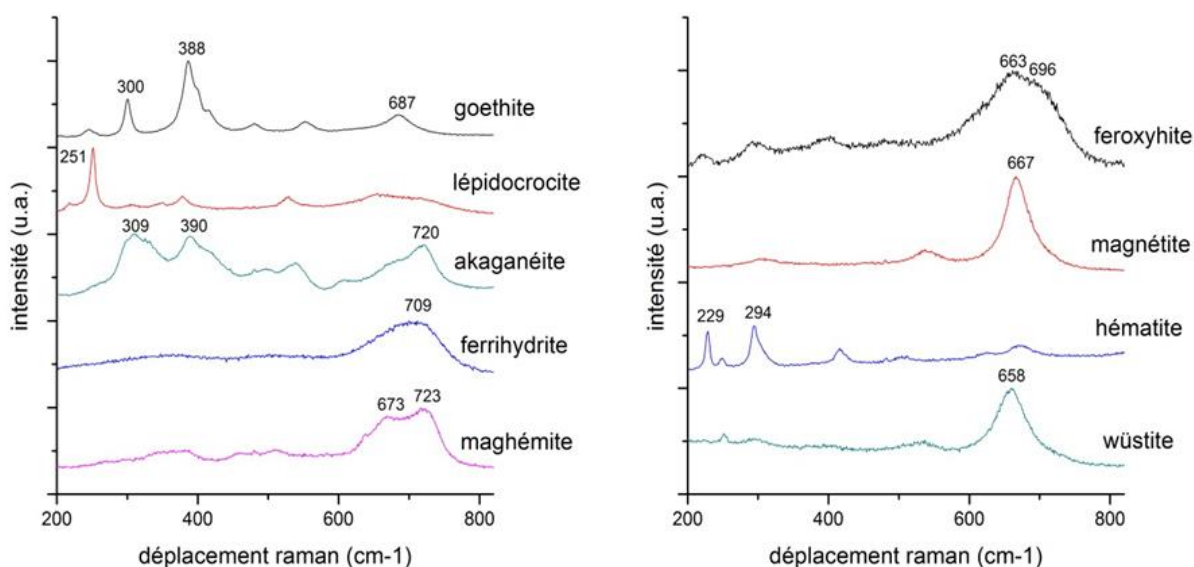


figure 44 : Spectres Raman de référence de phases pures de synthèse, utilisés pour l'identification des phases en présence et pour la quantification des spectres des cartographies. Acquisitions : Monnier [6, 123]. Goethite, lépidocrocite, ferrihydrite, feroxyhyte : synthèse LAMBE³. Akaganéite : synthèse LAPA. Magnétite, maghémite : poudres commerciales (Alfa Aesar).

ii. Traitement semi-quantitatif des cartographies

La micro-spectroscopie Raman permet d'identifier à la fois les phases bien cristallisées et les phases faiblement cristallisées telles que la ferrihydrite [120, 122, 123]. Elle permet en outre de les localiser à l'échelle microscopique. C'est donc la technique privilégiée pour quantifier les produits de corrosion présents dans les CPC.

Un programme de semi-quantification des phases, à partir de cartographies spectrales réalisées en micro-spectrométrie Raman, a été développé au LAPA (programmation Mickaël Bouhier⁴) dans le cadre de ce travail de thèse. Ce programme est une alternative au programme CorATmos (programmation Denis Baron⁵) [123] dont il s'inspire. En effet, CorATmos n'était pas adapté à la quantification sur des cartographies spectrales d'un très grand nombre de points acquises en mode ultra-rapide. À l'instar de CorATmos, le programme développé au LAPA est basé sur la recherche,

³ LAMBE : Laboratoire Analyse et Modélisation pour la Biologie et l'Environnement, UMR-CNRS 8587, Université d'Evry Val d'Essonne.

⁴ LAPA.

⁵ LADIR, Laboratoire de Dynamique, Interactions et Réactivité, UMR 7075 CNRS-UPMC (depuis 2014 : MONARIS, UMR 8233 UPMC-CNRS).

pour chaque spectre d'une cartographie, de la combinaison linéaire de spectres de référence la plus proche de ce spectre. Il donne ainsi accès à deux types d'informations :

- l'organisation spatiale, au niveau microscopique, des produits de corrosion par le tracé des cartographies de répartition quantitatives des différentes phases ;
- les pourcentages des phases en présence à l'échelle macroscopique (moyennes sur l'ensemble des spectres de la cartographie).

Afin de pouvoir réaliser des semi-quantifications, les spectres des phases de référence nécessaires ont été enregistrés rigoureusement dans les mêmes conditions (spectres de Monnier *et al.* [123], cf. figure 44), puis modélisés par le logiciel Fityk [158], à l'aide d'une somme de bandes, qui peuvent être des lorentziennes, forme théorique des pics Raman, ainsi que des gaussiennes qui permettent de prendre en compte l'élargissement des raies dû à la variabilité des tailles de grain (figure 45 ; Annexe 1). La ligne de base soustraite à chaque spectre de la cartographie, et correspondant essentiellement à la fluorescence parasite, est une ligne brisée, le point d'inflexion pouvant être choisi par l'utilisateur pour l'ensemble des spectres (figure 46).

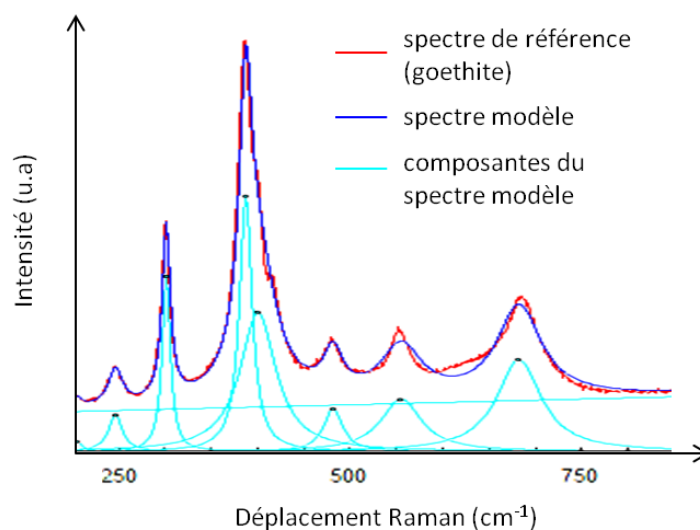


figure 45 : Exemple de modélisation par le logiciel Fityk : spectre de référence de la goéthite, spectre modèle obtenu, et composantes du spectre modèle (7 lorentziennes et 1 droite).

Un module de prétraitement, développé par Renishaw, permet dans un premier temps la suppression automatisée des pics parasites dus à une excitation aléatoire d'un des canaux de la caméra CCD (rayonnement cosmique par exemple). Les calculs de quantification peuvent ensuite

être lancés (figure 46). Ils procèdent par combinaison linéaire des spectres purs pour chaque spectre expérimental, afin de définir la combinaison qui rend le mieux compte du mélange de phases (figure 47). L'algorithme d'optimisation est un algorithme de type "moindres carrés" de Levenberg-Marquardt [159, 160].

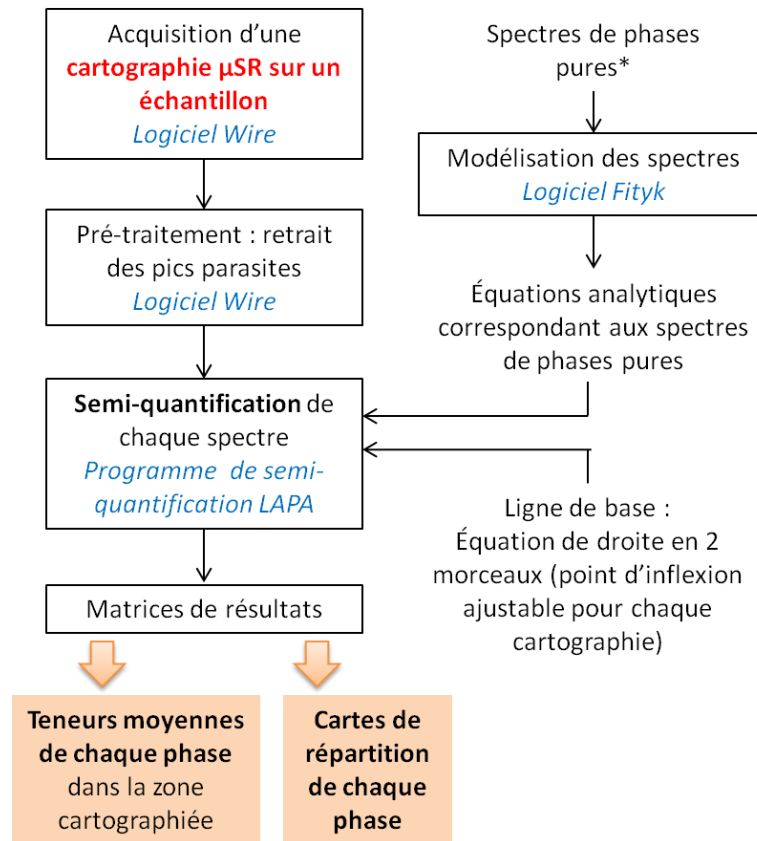


figure 46 : Tableau synoptique de la méthode de semi-quantification des cartographies en micro-spectroscopie Raman. *: d'après Monnier *et al.* [123].

L'erreur mathématique d'ajustement d'un spectre modèle sur un spectre expérimental est très inférieure au pourcent. Elle est sans aucun doute négligeable par rapport aux erreurs liées à la technique et aux conditions d'analyses. Ces erreurs ont été estimées au total à environ 5 %, pour chaque pourcentage de phase calculé, par Monnier *et al.* dans le cadre du programme CorATmos, avec un spectromètre Raman Jobin Yvon Horiba [123]. C'est donc cette valeur que l'on retiendra pour les erreurs sur les teneurs de chaque phase, estimées par modélisation d'un spectre d'une cartographie par le programme développé au LAPA.

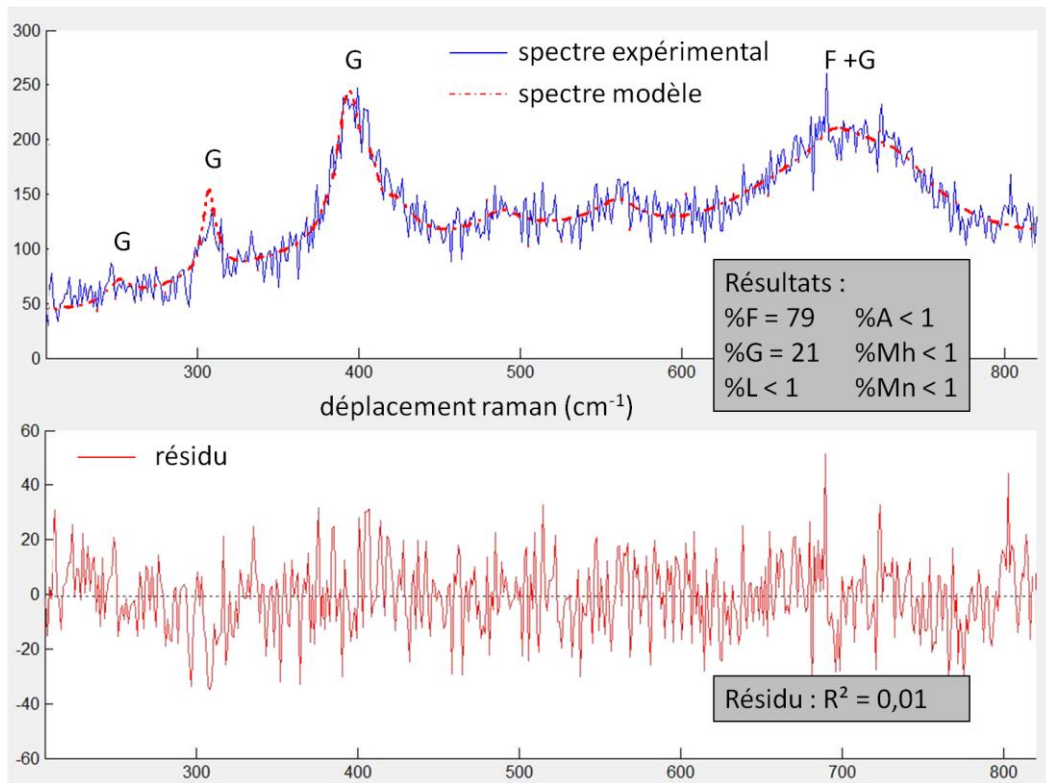


figure 47 : Exemple de traitement semi-quantitatif d'un spectre Raman (acquis sur une CPC d'une agrafe de la cathédrales de Metz), grâce à la modélisation du spectre, par le programme de semi-quantification du LAPA. Notations : G=goethite, L=lépidocrocite, A=akaganéite, F=ferrhydrite, Mh=maghémite, Mn=magnétite.

D. Études *in situ* des propriétés des couches de produits de corrosion

La réactivité en réduction *in-situ* des phases constituant les CPC et le transport des espèces dissoutes dans les réseaux de pores de ces CPC ont été étudiés *in situ* dans les CPC grâce à l'insertion d'échantillons corrodés des agrafes de la cathédrale de Metz dans des cellules d'analyse spécifiques conçues au labo dans le cadre de ce travail de thèse.

1. Cellules expérimentales

Les cellules expérimentales conçues au LAPA permettent donc de mettre en place des tests expérimentaux pour lesquels des analyses *in situ* — en micro-spectroscopie Raman (cf. paragraphe 2 : Chap.2-D.2) ou en micro-fluorescence X (cf. paragraphe 3 : Chap.2-D.3) — doivent être réalisées sur des coupes transverses d'échantillons corrodés, tout en faisant circuler un électrolyte en surface des CPC.

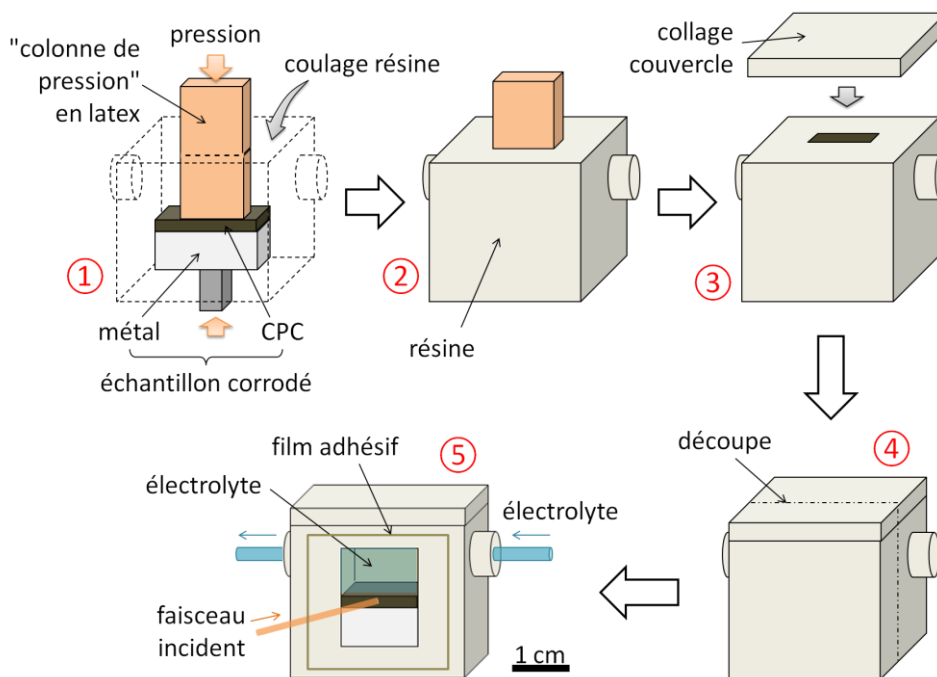


figure 48 : Schéma de confection d'une cellule. Étape (1) : l'échantillon corrodé est maintenu dans le moule (suggéré par les pointillés) de la cellule par un "étau" constitué d'une "colonne" en latex qui appuie sur la couche de produits de corrosion (CPC) et la protège de la résine. Étape (2) : la résine polyuréthane à prise rapide est coulée dans le moule. Étape (3) : un couvercle en résine est collé sur la cellule. Étape (4) : découpe de la cellule pour obtenir une coupe transversale de l'échantillon. La coupe est ensuite polie. Étape (5) : mise en place de l'adhésif transparent étanche pour fermer la cellule. Les analyses peuvent être faites sur la coupe transversale de la CPC.

L'insertion d'un échantillon dans une cellule étant irréversible, il est nécessaire de fabriquer une cellule pour chaque échantillon à analyser. La confection d'une cellule se fait en 5 étapes (figure 48) :

- Étape (1) : L'échantillon corrodé est maintenu dans le moule de la cellule — réalisé en latex pour garantir un démoulage facile — par un "étau" constitué d'une "colonne" en latex qui appuie sur la CPC et la protège de la résine, et d'une "colonne" métallique qui appuie sur le côté opposé de l'échantillon (figure 48, ①) ; le moule est suggéré par des traits en pointillés).
- Étape (2) : La résine polyuréthane est coulée dans le moule (figure 48, ②). Cette résine a été choisie pour la rapidité de sa prise à température ambiante (30 minutes). Ceci évite que la résine pénètre par capillarité/diffusion dans les fissures et les pores de la CPC.
- Étape (3) : Un couvercle en résine, réalisé dans un moule à part, est collé sur la cellule (colle cyanoacrylate d'éthyle) (figure 48, ③).
- Étape (4) : La cellule est découpée sous éthanol, à la scie circulaire, comme indiqué sur le schéma ④ de la figure 48. La section transverse obtenue est ensuite polie au papier abrasif carbure de silicium (SiC, grades 500 à 4000) puis à l'aide d'une suspension diamantée de 3 μm .
- Étape (5) : Les voies permettant d'introduire les tuyaux pour faire circuler l'électrolyte dans la cellule, en surface de la CPC, sont ensuite percées. Enfin, un adhésif transparent étanche est collé sur la coupe transverse pour fermer la cellule (figure 48, ⑤). Les analyses peuvent alors être faites sur la coupe transverse de la CPC.

Le film adhésif (HD Clear™ Crystal Tape, Duck® Brand) utilisé a été choisi pour deux raisons principales : (i) son étanchéité qui empêche l'infiltration de l'électrolyte entre l'adhésif et la section transverse de la CPC ; (ii) sa signature en spectroscopie Raman, puisque son spectre dans la région $200\text{-}850\text{ cm}^{-1}$ ne présente que deux bandes (la plus intense vers 810 cm^{-1} , la moins intense vers 398 cm^{-1}) qui peuvent être retranchées très facilement des spectres Raman des CPC lors de leur quantification (figure 49). En effet, aucune des phases présentes dans les CPC n'a de bandes autour de 810 cm^{-1} . Le programme de semi-quantification se cale donc sur cette bande dans la modélisation des spectres Raman, et la contribution du film, bien évaluée, peut être mise de côté dans le calcul des teneurs des phases présentes dans les CPC ("bouclage à 100%" sur les phases de la CPC sans la contribution du film) (cf. Chap.2-C.5.b.ii).

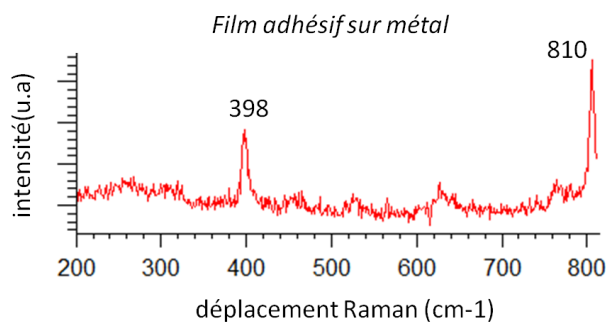


figure 49 : Spectre Raman du film adhésif collé sur le métal (pas de signal spécifique au métal entre 200 et 850 cm^{-1}) d'un échantillon.

Une fois les cellules réalisées, celles-ci peuvent être insérées dans un montage permettant de faire circuler un électrolyte à la surface des CPC (figure 50) grâce à une pompe péristaltique. Le montage permet également un bullage de diazote gazeux pour désaérer l'électrolyte dans le cas du test de réduction (cf Chap.2-D.3). Les analyses peuvent donc être réalisées sur la coupe transverse de la CPC de l'échantillon tout au long des tests de transport et de réduction.

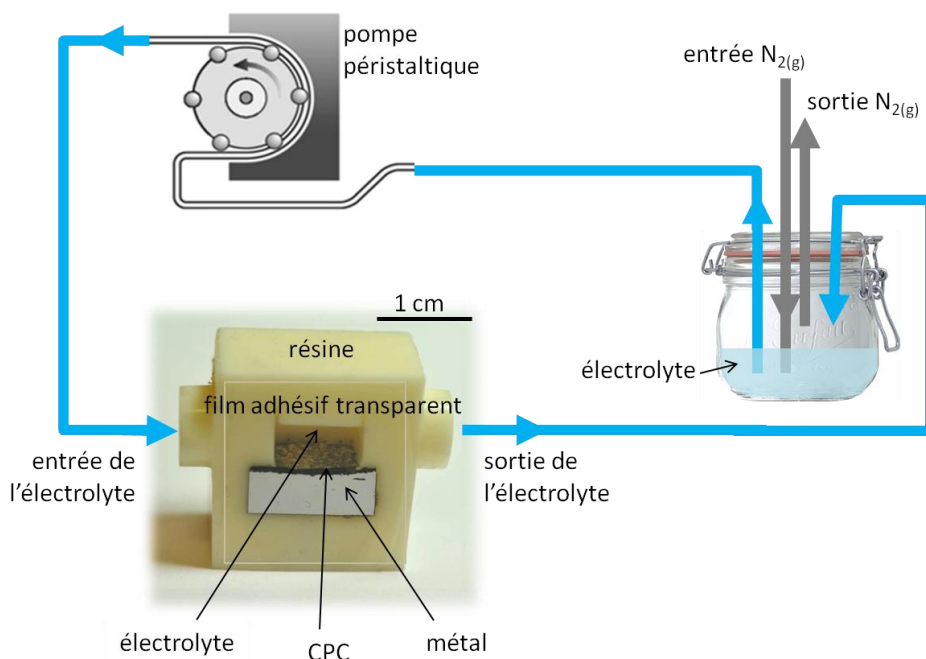


figure 50 : Cellule d'analyse insérée dans le montage permettant une circulation d'électrolyte (éventuellement désaéré par bullage de diazote gazeux) en surface de la couche de produits de corrosion (CPC).

2. Étude du transport dans les couches de produits de corrosion

Dans le but d'étudier les propriétés de transport des CPC, des échantillons corrodés des agrafes en fer de la cathédrale de Metz ont été insérés dans des cellules d'analyse *in situ* permettant de suivre la pénétration d'une espèce dissoute en solution aqueuse dans les CPC par micro-fluorescence X (μ FX) (figure 51). Le dispositif utilisé pour la production de rayons X est celui de l'anode tournante du LAPA, décrit dans le paragraphe C.5.a de ce Chapitre 2 (anode tournante en molybdène : $\lambda_{K\alpha 1} = 0,70932 \text{ \AA}$). Les mesures ont été réalisées avec un angle de 45° entre le faisceau incident et la surface normale à l'échantillon. Les photons émis sont collectés par un détecteur de fluorescence Si-SDD refroidit par effet Pelletier, d'une surface active de 10 mm^2 (AXAS-A de KETEK).

La solution aqueuse utilisée pour les expériences de transport est une solution de bromure de potassium KBr, et l'espèce dissoute suivie est l'ion bromure. Le choix du bromure de potassium a été motivé par trois de ses caractéristiques :

- son inertie électrochimique ;
- la détection aisée du pic $K\alpha$ du brome en fluorescence X ;
- sa solubilité élevée dans l'eau : 650 g/L à 20°C , soit $4,6 \text{ mol/L}$.

Pour des raisons de limite de détection du brome dans les CPC par micro-fluorescence X, la concentration de la solution utilisée pour les expériences de transport est de $100\,000 \text{ ppm}$ de brome, soit $1,3 \text{ mol/L}$ de KBr.

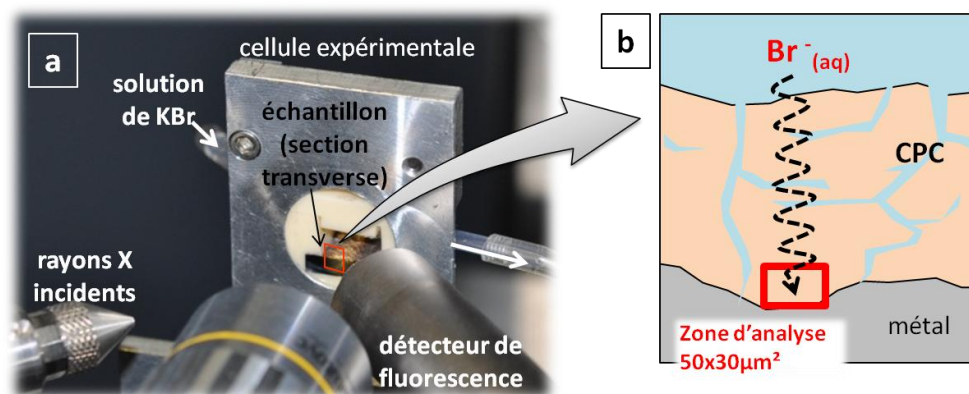


figure 51 : a : Photographie du montage réalisé pour le suivi du transport d'ions bromures "marqueurs" dans la couche de produits de corrosion (CPC) d'un échantillon inséré dans une cellule d'analyse *in situ*. b : Schéma de la section transverse de la CPC avec repérage de la zone d'analyse par micro-fluorescence X.

L'évolution de la quantité de brome est donc suivie par μFX dans une zone de $50\ \mu\text{m} \times 30\ \mu\text{m}$ près de l'interface métal/CPC. La durée d'acquisition de chaque spectre de fluorescence est d'une minute. Au terme de chaque expérience, à savoir après 3 à 5 jours, on obtient une courbe d'évolution, au cours du temps, de l'intensité du spectre de fluorescence intégrée sur la région correspondant au pic $K\alpha$ du brome. Cette valeur d'intensité intégrée sera dès lors désignée par l'abréviation $I(\text{Br})$.

Les trois expériences de suivi du transport du brome réalisées dans le cadre de ce travail de thèse présentent de légères variantes. Selon l'échantillon, elles consistent en deux ou trois phases successives décrites ci-après :

Phase 1 - Équilibrage de la CPC : circulation d'eau pure en surface de la CPC de l'échantillon pendant 45 minutes pour les échantillons 1 et 3, et pendant 66 heures (2 jours et demi) pour l'échantillon 2 afin d'étudier l'influence de la durée de cette circulation sur le reste de l'expérience ;

Phase 2 - Transport des ions bromures de la solution de KBr vers la CPC : remplacement de l'eau pure par la solution aqueuse de bromure de potassium KBr à 100 000 ppm de brome, puis circulation de cette solution en surface de la CPC jusqu'à ce que la valeur moyenne de $I(\text{Br})$ soit maximale et n'augmente plus de façon significative sur une période de temps relativement longue par rapport à la durée des variations de valeur moyenne observées jusqu'alors.

Phase 3 - Transport des ions bromures de la CPC vers l'eau pure : remplacement de la solution de KBr par de l'eau pure et circulation de l'eau pure en surface de la CPC jusqu'à ce que la valeur moyenne de $I(\text{Br})$ atteigne à nouveau une valeur suffisamment basse (des tests préliminaires ont en effet montré qu'une petite quantité de brome reste piégée dans la CPC). Dans le cas de l'échantillon 3, ce dernier remplacement n'a pas été fait, de manière à pouvoir réaliser des analyses au MEB en EDS pour étudier la répartition du brome dans la CPC.

En complément des trois expériences, la stabilité du faisceau de l'anode tournante a été testée en micro-fluorescence X sur un échantillon de fer métallique. La valeur de l'intensité intégrée dans la région du spectre correspondant au pic $K\alpha$ du fer, obtenue avec des acquisitions de durée égale à une minute, varie autour d'une valeur moyenne très stable, à 4 % près sur 900 minutes.

Les conditions et les principales caractéristiques des tests de transport sont résumées dans le tableau 9.

tableau 9 : Tableau récapitulatif des conditions et des principales caractéristiques des tests de transport d'espèces dissoutes.

Test de transport d'une CPC suivi par micro-fluorescence X	
<i>électrolyte</i>	solution de KBr à 100 000 ppm de Br (1,3 mol/L)
<i>température</i>	ambiante
<i>type de sonde</i>	rayons X (anode tournante molybdène, $\lambda=0,70932 \text{ \AA}$)
<i>taille de sonde</i>	50 μm x 30 μm
<i>durée d'acquisition d'un spectre</i>	1 min
<i>durée totale du test</i>	3 à 5 jours

3. Étude de la réactivité en réduction de la couche de produits de corrosion

Les propriétés de réactivité en réduction d'une CPC d'une agrafe de la cathédrale de Metz ont été étudiées grâce à un montage expérimental utilisant lui aussi une cellule d'analyse *in situ* et une pompe péristaltique (figure 50). L'évolution d'une zone de la CPC, située à l'interface métal/CPC, a ainsi pu être observée en micro-spectroscopie Raman sur plusieurs jours, lors de la circulation d'eau pure désaérée en surface de la CPC (figure 52). En l'absence de dioxygène dissout dans l'électrolyte, les phases réactives de la CPC connectées au métal sont susceptibles d'être réduites lors de l'oxydation du fer métallique. La réduction n'a donc pas été forcée par l'application d'un potentiel ou d'un courant sur le système, contrairement à ce qui a été fait dans les études antérieures concernant la réactivité de produits de corrosion [8, 9, 84, 101].

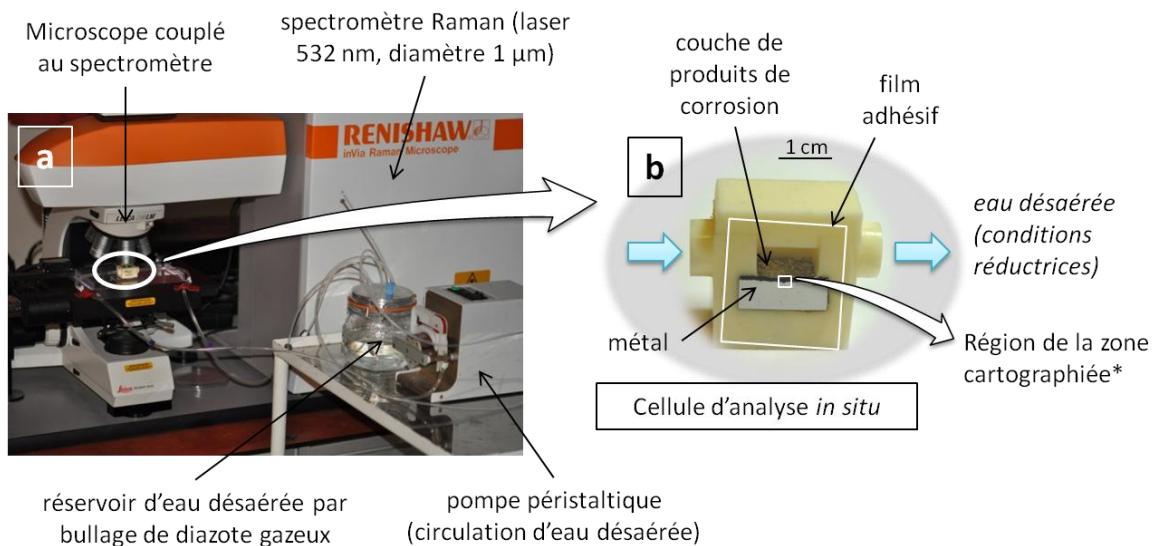


figure 52 : a : Photographie du montage expérimental pour le test de réduction suivi par micro-spectroscopie Raman ; b : Détail de la cellule expérimentale dans laquelle l'échantillon est inséré. *: région de la zone cartographiée repérée sur la figure 57.

Afin d'observer les modifications de teneur et de distribution des phases réactives dans la CPC à partir de l'interface métal/CPC, des cartographies spectrales superposables ont été acquises sur une même zone :

- avant la mise en circulation de l'eau pure désaérée ;
- pendant la circulation de l'eau pure désaérée par bullage de diazote gazeux (après 1, 2, 6, et 9 jours) ;
- après arrêt de la circulation d'eau pure désaérée et exposition à l'air ambiant pendant 1 jour.

La zone cartographiée, située à proximité de l'interface métal/CPC (figure 53), est de dimensions $40 \mu\text{m} \times 130 \mu\text{m}$ — soit 16×52 points — avec un pas de $2,5 \mu\text{m}$ correspondant approximativement au diamètre du faisceau laser incident (cf. Chap.2-C.5.b.i).

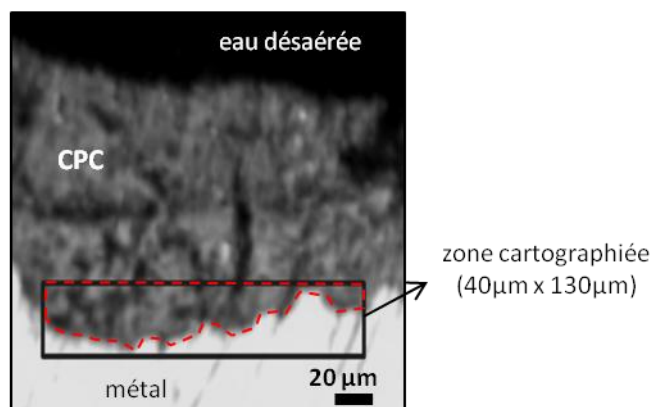


figure 53 : Micrographie optique de la région de la couche de produits de corrosion (CPC) avec la zone dont l'évolution a été suivie par acquisitions de cartographies en micro-spectroscopie Raman pendant le test de comportement en milieu aqueux désaéré. Cette zone est repérée par le rectangle noir. La partie des cartographies prise en compte dans la quantification des phases est entourée par un trait rouge en pointillés.

Pour chacun des spectres des cartographies acquises, les phases présentes dans la CPC ont été quantifiées par la méthode décrite dans le Chapitre 2, §C.5.b.ii. Des courbes d'évolution des teneurs moyennes en chaque phase ont pu être tracées, et des cartes de répartition quantitatives des phases ont été créées pour chaque date d'acquisition.

Les conditions et les principales caractéristiques du test de réduction sont résumées dans le tableau 10.

tableau 10 : Tableau récapitulatif des conditions et des principales caractéristiques du test de réduction.

Test de réduction d'une CPC suivi par cartographies en micro-spectroscopie Raman	
<i>électrolyte</i>	eau pure désaérée (bullage de N _{2(g)})
<i>température</i>	ambiante
<i>type de sonde</i>	laser 532 nm
<i>taille de sonde</i>	diamètre d'environ 1,5 µm
<i>taille de la zone cartographiée</i>	40 µm x 130 µm
<i>pas des cartographies</i>	2,5 µm x 2,5 µm
<i>durée totale du test</i>	10 jours

E. Étude des sites de réduction du dioxygène

Afin de pouvoir localiser les sites de nouveaux produits de corrosion atmosphérique par réduction du dioxygène dans les CPC, une expérience de remise en corrosion d'échantillons corrodés prélevés sur des agrafes de la cathédrale de Metz a été mise en œuvre. Les échantillons sont soumis pendant plusieurs mois à la corrosion atmosphérique, dans un montage simulant des cycles de corrosion accélérés sous oxygène 18. L'oxygène 18 lié aux phases précipitées pendant le séjour des échantillons dans le montage est ensuite détecté par NRA (Nuclear Reaction Analysis) sur une microsonde nucléaire.

1. Remise en corrosion accélérée avec marquage

Les échantillons choisis ont dans un premier temps été mis en résine polyuréthane de manière à ne laisser en contact avec l'atmosphère que la CPC surmontant le métal (figure 54b). La résine polyuréthane a été choisie pour sa prise rapide à température ambiante (30 minutes), ce qui évite que la résine ne pénètre par capillarité/diffusion dans les fissures et les pores de la CPC.

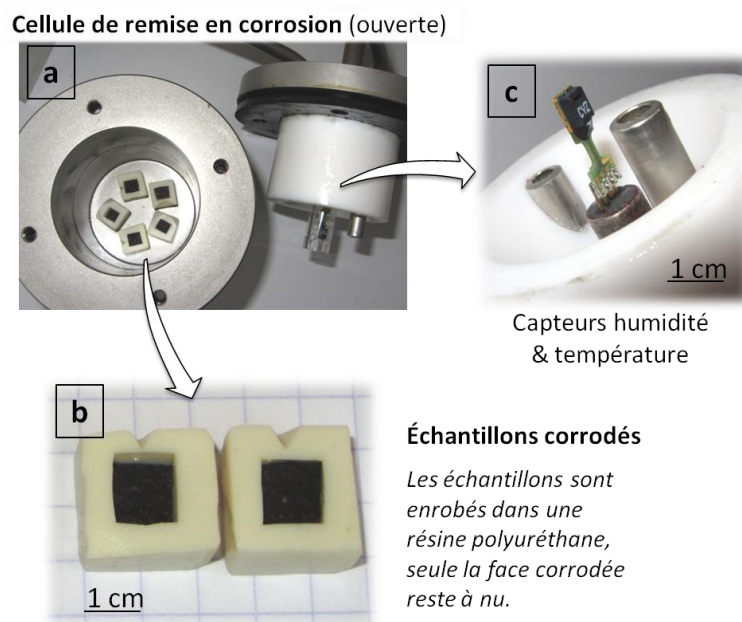


figure 54 : a : Photographie de la cellule du montage de remise en corrosion, dans laquelle sont placés les échantillons en résine. b : Photographie des échantillons en résine. c : capteurs d'humidité et de température de la cellule. (photos : JP.Gallien, LAPA).

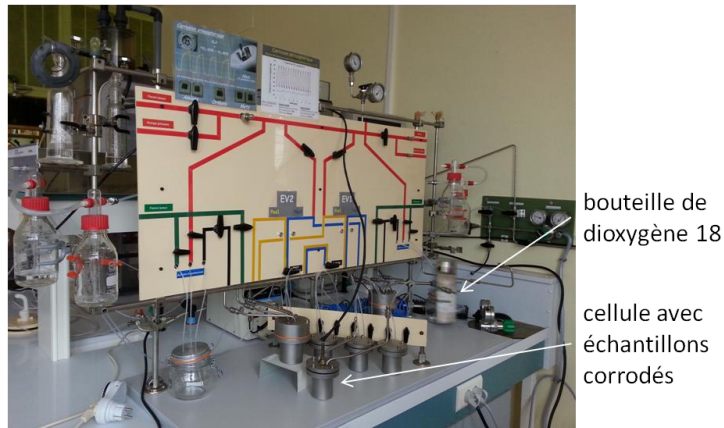


figure 55 : Photographie du montage de remise en corrosion au LAPA.

Afin de réaliser un cyclage en humidité relative, un montage étanche a été utilisé, basé sur l'utilisation de solutions salines saturées qui assurent des conditions hydriques définies dans un système fermé. Le gaz utilisé pour reproduire l'air atmosphérique est un mélange de 80 % de diazote et de 20 % de dioxygène 18.

Le montage (figure 55, figure 56) s'organise autour d'une cellule équipée d'un capteur d'humidité et de température (CimFlux, Cimel Electronique) (figure 54), cellule dans laquelle les échantillons sont placés. Cette cellule est alimentée en gaz par une pompe péristaltique, et l'ensemble est en communication, en alternance, avec deux réacteurs imposant des humidités données. Les bascules alternatives du réacteur "basse humidité" vers le réacteur "haute humidité", grâce à deux électrovannes commandées automatiquement. Les teneurs basses en humidité sont imposées par une solution saturée en acétate de potassium⁶, les teneurs hautes par une solution saturée de sulfate de potassium⁷. Ces deux sels, en conditions de saturation, assurent à 25°C théoriquement des humidités relatives de 22,8 % et 97,4 % respectivement.

⁶ Normapur VWR Prolabo

⁷ Normapur VWR Prolabo

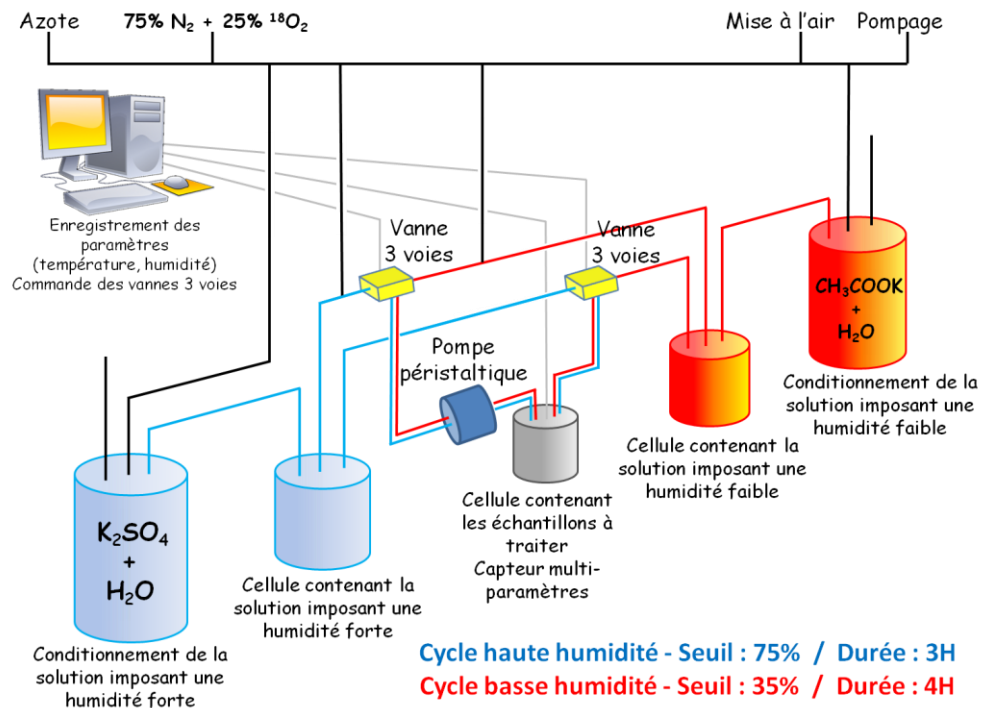


figure 56 : Schéma du montage de remise en corrosion (d'après JP.Gallien, LAPA).

À la cellule et aux deux réacteurs s'ajoutent deux enceintes de conditionnement d'1L servant à préparer et dégazer les solutions avant leur introduction dans le montage, et deux flacons laveurs empêchant tout retour de gaz de l'extérieur vers le montage (figure 56). Les données sont envoyées à l'automate qui pilote le cyclage lorsque les seuils bas et hauts, définis respectivement à 35 % et 75 % d'humidité relative, sont atteints. Ces valeurs de seuil conduisent à un cyclage entre 30 et 85 % d'humidité relative. Une pompe péristaltique assure une circulation du gaz entre les deux réacteurs et la cellule, ce qui permet d'accélérer l'homogénéisation de l'humidité relative entre chacun des réacteurs et la cellule contenant les échantillons. Les paramètres du cyclage sont présentés en figure 57. Les durées des phases humide et sèche ont été fixées respectivement à 3 heures et 4 heures. Les transitions entre ces phases durent une trentaine de minutes. La durée totale d'un cycle est donc de 8 heures.

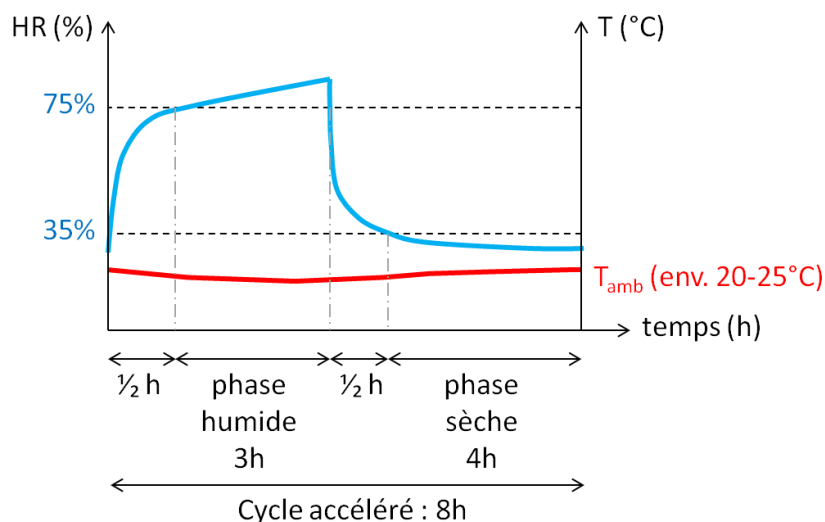


figure 57 : Exemple de relevés d'humidité relative et de température dans la cellule sur 8 heures.

Les deux échantillons des agrafes ont été placés pendant 13 mois dans la cellule du montage. Ils ont donc été soumis à 1170 cycles, ce qui correspond à un peu plus de 3 ans de corrosion en milieu réel, avec des cycles atmosphériques journaliers. Grâce à l'utilisation de dioxygène 18 à la place du dioxygène naturel, principalement constitué d'oxygène 16, les produits de corrosion formés dans les CPC pendant le séjour des échantillons dans le montage sont marqués par l'oxygène 18. Ces produits peuvent alors être localisés sur des sections polies transversales des CPC à l'aide de cartographies de l'oxygène 18 obtenues en micro-sonde nucléaire.

2. Localisation des produits de corrosion formés par la détection de l'oxygène 18 par réaction nucléaire

a. Dispositif expérimental

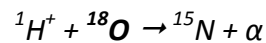
L'oxygène 18 est un isotope stable de l'oxygène. Son abondance naturelle est de 0,2 %. Les caractéristiques de son noyau permettent une détection aisée en analyse par réaction nucléaire (NRA) sur une microsonde nucléaire [161-164].

Les analyses ont été réalisées à Saclay avec la microsonde nucléaire du LEEL⁸ [165-167] dotée d'un accélérateur électrostatique de type Van de Graaf simple étage (KN-3750 du constructeur HVEC). Cet accélérateur peut délivrer des faisceaux d'ions $^1\text{H}^+$, $^2\text{H}^+$, $^3\text{He}^+$ et $^4\text{He}^+$, et la tension d'accélération peut

⁸ LEEL : Laboratoire d'Étude des Éléments Légers, NIMBE UMR 3685 CNRS/CEA Saclay.

monter jusqu'à 3,75 MeV. Cette installation comprend un système de focalisation (doublet électromagnétique type Heidelberg) et de balayage du faisceau. La chambre d'analyse est équipée d'un porte-échantillon associé à un goniomètre 4 axes.

La stratégie d'analyse de l'isotope 18 de l'oxygène se base sur l'observation du rayonnement α induit par la réaction nucléaire exoénergétique $^{18}\text{O}(p, \alpha)^{15}\text{N}$:



L'interaction entre un proton (particule incidente) et le noyau de l'oxygène 18 (particule cible) entraîne l'émission d'azote 15 (produit de la réaction) et d'un rayonnement α . Le rayonnement α émis est la particule signature détectée. Les développements des aspects théoriques des techniques d'analyses par micro-sonde nucléaire sont par ailleurs largement décrits dans la littérature [167-169].

L'énergie des protons incidents a été choisie afin d'optimiser la probabilité de la réaction avec ^{18}O . En effet, la section efficace de cette réaction présente une résonance à 850 keV (figure 58), idéale pour une identification globale du rapport isotopique de l'oxygène $^{18}\text{O}/^{16}\text{O}$. L'énergie des particules incidentes a donc été fixée à 850 keV. La taille du faisceau incident est de l'ordre de $3 \mu\text{m} \times 3 \mu\text{m}$. Le détecteur annulaire pour la collecte des particules α est fixé à 170° de la perpendiculaire à la surface de l'échantillon, sans intercaler de feuille absorbante, avec un angle solide voisin de 70 msr qui constitue une ouverture relativement large.

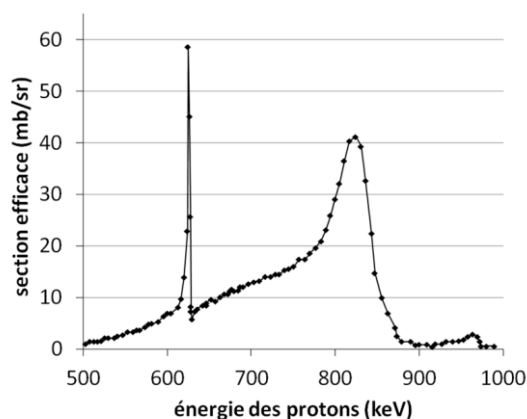


figure 58 : Section efficace (en millibarn/stéradian) de la réaction $^{18}\text{O}(p, \alpha)^{15}\text{N}$ en fonction de l'énergie du proton incident pour un angle de détection de 170° [164].

Préalablement à l'introduction des échantillons dans la chambre d'analyse de la micro-sonde, une fine couche carbonée est déposée sur leurs surfaces pour les rendre conducteurs.

b. Traitement des résultats

La calibration en énergie du détecteur a été réalisée grâce à un ensemble d'échantillons standards, dont un échantillon corrodé d'une agrafe de Metz, non exposé au dioxygène 18 (figure 59), et un échantillon d'acier avec une CPC enrichie à plus de 90 % en ^{18}O (figure 60).

Le spectre en énergie des particules détectées présente deux zones distinctes (figure 59a). La région associée aux hautes énergies (supérieures à 2 MeV environ) correspond à la contribution de la réaction $^{18}\text{O}(p, \alpha)^{15}\text{N}$ (région NRA), alors que la région associée aux basses énergies représente le signal de la rétrodiffusion élastique des protons (région RBS : Rutherford Back Scattering). Il arrive que deux ions soient rétrodiffusés dans un intervalle de temps trop court pour être distingués par l'électronique d'acquisition, ce qui explique les "empilements" d'énergie compris entre l'énergie des protons incidents et son double (empilements d'ordre 1). Pour s'affranchir de ces empilements, non spécifiques à l'interaction avec un atome d'oxygène 18, la zone d'intérêt est définie à partir de l'énergie équivalente à deux fois l'énergie maximale issue de la diffusion élastique, les probabilités d'empilements d'ordre supérieur à 2 étant négligeables. L'ajustement des marches de diffusion élastique sur le spectre RBS par des spectres modélisés d'après les données expérimentales donne une indication sur la stœchiométrie du produit de corrosion sondé, avec une incertitude de l'ordre de 5 % (figure 59b).

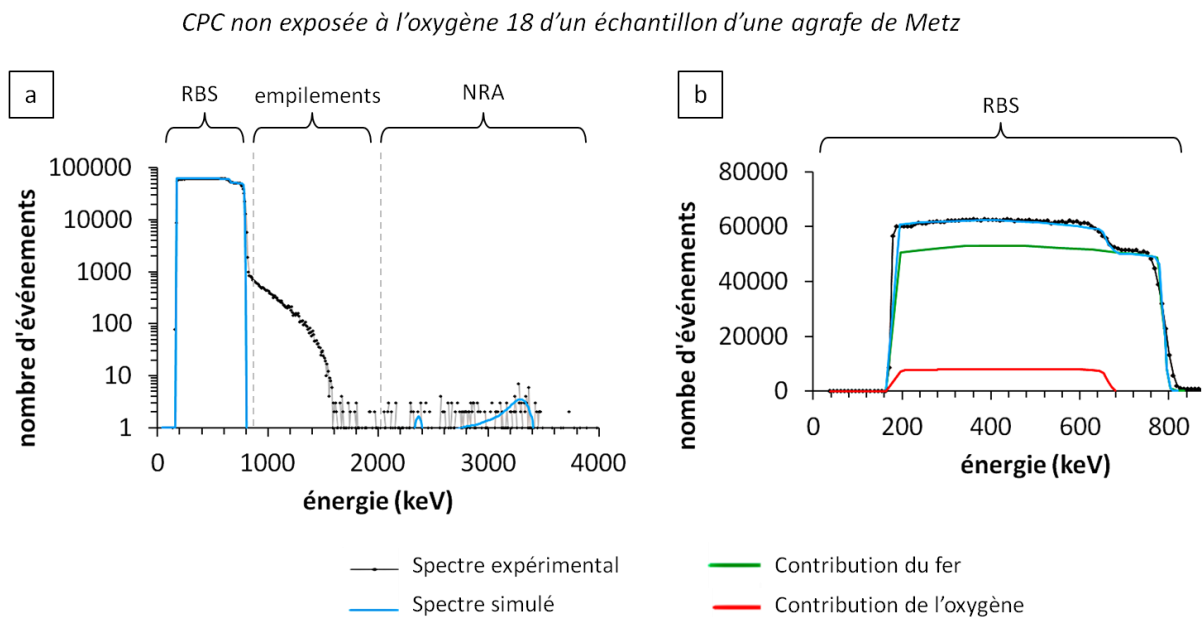


figure 59 : a : Spectre expérimental et spectre simulé acquis sur la CPC d'un échantillon corrodé d'une agrafe de Metz, non exposé au dioxygène 18. b : Région RBS des spectres, avec contributions du fer et de l'oxygène au spectre simulé.

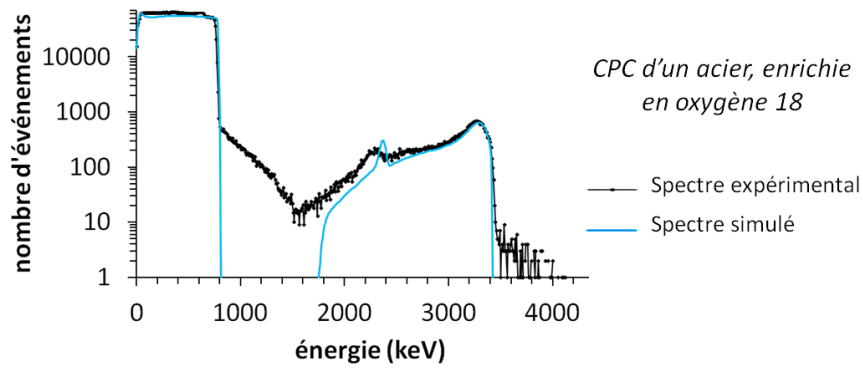


figure 60 : Spectre expérimental et spectre simulé acquis sur la CPC d'un échantillon d'acier, enrichie à plus de 90 % en ^{18}O . Le petit décalage sur la position de la résonance laisse penser que l'énergie réelle des protons incidents est très légèrement supérieure à l'énergie nominale.

Sur les échantillons anciens, des cartographies de dimensions de l'ordre de $100\ \mu\text{m} \times 200\ \mu\text{m}$ ont été acquises en différents endroits des CPC. Sur ces cartographies peuvent alors être définies des régions d'intérêt dont les spectres cumulés peuvent être extraits puis traités. Le traitement des spectres ainsi que l'ajustement des spectres expérimentaux et simulés sont réalisés avec le logiciel SIMNRA 6.06 du Dr. Matej Mayer (Max-Planck-Institut für Plasmaphysik, Allemagne) [170]. Dans un premier temps, le spectre simulé est ajusté sur la partie RBS du spectre expérimental afin d'obtenir la stœchiométrie locale des produits de corrosion. Une fois la stœchiométrie fixée, le spectre simulé est ajusté sur la partie NRA afin d'évaluer le rapport isotopique $^{18}\text{O}/^{16}\text{O}$.

Sur la CPC de l'échantillon d'agrafe non traité à l'oxygène 18, le rapport isotopique a été évalué à 3,3 %. Or le rapport naturel théorique est voisin de 2,3 %. À ce stade, cette différence n'a pas trouvé d'explication plus satisfaisante. Afin de ne prendre en considération que l'oxygène 18 précipité dans les CPC lors de la remise en corrosion, les enrichissements $^{18}\text{O}/^{16}\text{O}$ ont donc été calculés par rapport au ratio $(^{18}\text{O}/^{16}\text{O})_0 = 3,3\ \%$:

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

L'erreur sur la mesure est une erreur statistique, directement liée au nombre de coups dans la zone NRA. Un nombre N de coups dans cette région conduit à une erreur relative de \sqrt{N}/N .

Chapitre 3

Résultats expérimentaux : réactivité
et propriétés de transport des
couches de produits de corrosion
archéologiques

Chapitre 3 : Résultats expérimentaux : réactivité et propriétés de transport des couches de produits de corrosion archéologiques

A. Caractérisation du substrat métallique

La caractérisation des alliages ferreux qui constituent les substrats métalliques des CPC des agrafes de la cathédrale de Metz étudiées

1. Composition de la matrice métallique

Les agrafes en alliage ferreux de la cathédrale de Metz datent du Moyen-âge. Le métal présente donc une microstructure hétérogène liée aux techniques anciennes d'élaboration et de mise en forme du matériau. Les caractéristiques structurales et élémentaires de ce matériau ont été mises en évidence sur plusieurs sections polies par les attaques successives du Nital et du réactif Oberhoffer (cf. Chap.2-C.2). La figure 61 donne un exemple des résultats obtenus sur l'une des sections polies analysées.

L'attaque au Nital permet de classer le métal des agrafes parmi les aciers hypoeutectoïdes (teneur en carbone : wt%(C) < 0,8 wt%). Comme on peut le voir sur le schéma de la section polie de la figure 61, la matrice métallique présente une carburation localement variable, avec des zones ferritiques (wt%(C) < 0,02 wt% ; figure 61a) et des zones ferrito-perlitiques (wt%(C) entre 0,1 et 0,5 wt% ; figure 61b). Outre cette hétérogénéité de structure, les tailles de grains du métal sont très variables —de la dizaine à la centaine de microns—, et on observe de nombreuses inclusions non métalliques (cf. paragraphe suivant : Chap.3-A.2).

Après attaque par le réactif Oberhoffer, on observe de plus sur les micrographies la présence de structures fantômes (figure 62). Ces structures fantômes apparaissent dans le cas où la teneur en phosphore de l'acier est comprise entre 1000 et 6000 ppm, et résultent de la coexistence de grains de ferrite et de grains d'austénite à haute température (lors de l'élaboration du matériau et de la mise en forme des agrafes). En effet, le phosphore se concentre dans les grains de ferrite dans lesquels il est beaucoup plus soluble. Lors du refroidissement, les grains d'austénite reprennent une structure ferritique et le phosphore y diffuse. Mais le refroidissement n'est souvent pas assez lent pour permettre une redistribution homogène du phosphore, d'où les structures fantômes révélées par le réactif Oberhoffer.

La répartition très hétérogène des structures fantômes, observées sur les sections polies analysées, révèle des hétérogénéités de teneur en phosphore dans la matrice métallique des agrafes de Metz étudiées : les régions sans structures fantômes correspondent à des teneurs en phosphore inférieures à 1000 ppm, tandis que les régions riches en structures fantômes correspondent à des teneurs en phosphore comprises entre 1000 et 6000 ppm.

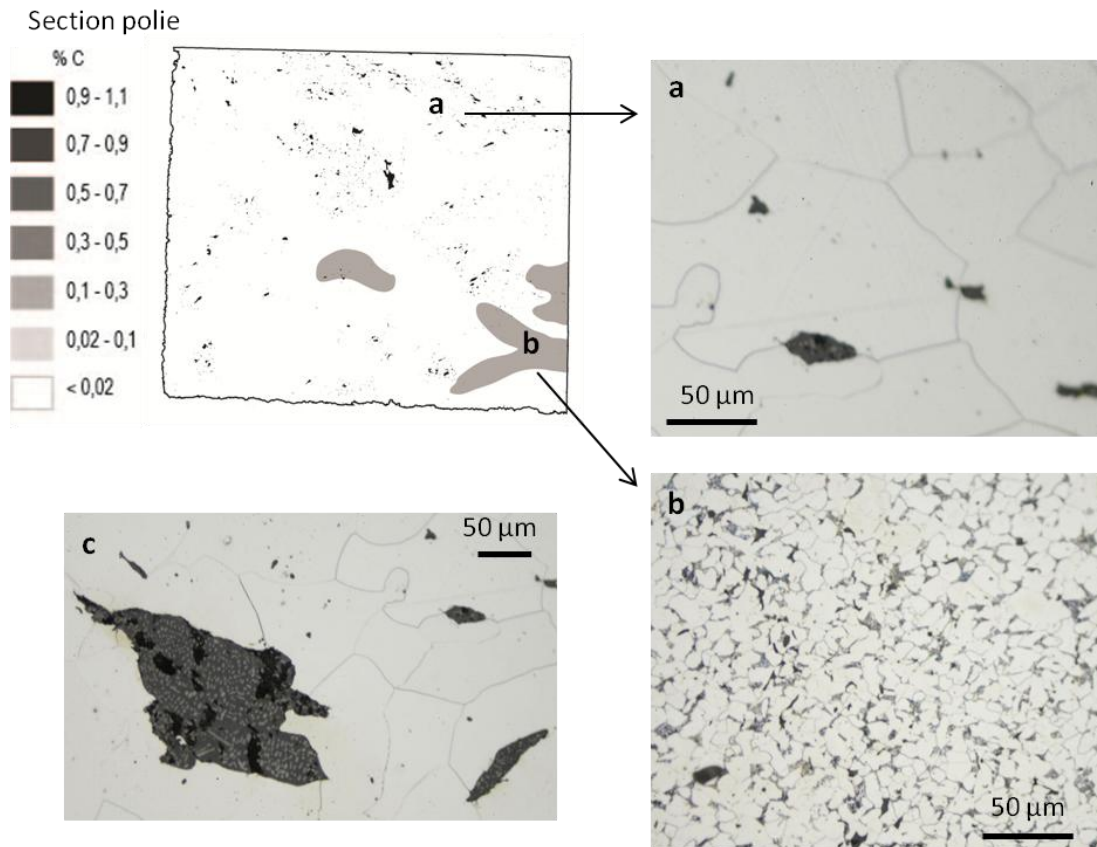


figure 61 : en haut à gauche : repérage des zones à différentes teneurs en carbone après attaque par le Nital sur une section polie ; a : micrographie optique d'une zone ferritique ; b : micrographie optique d'une zone ferrito-perlitique ; c : micrographie optique montrant des inclusions non métalliques dans une zone ferritique.

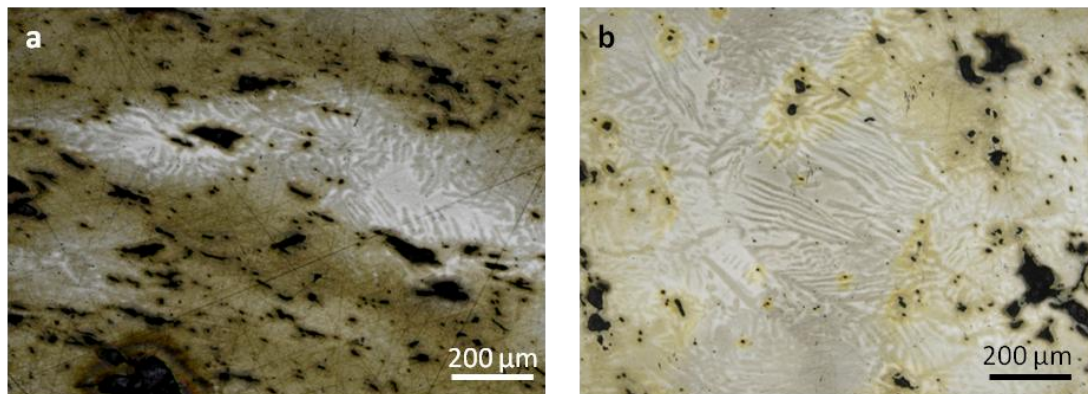


figure 62 : Micrographies optiques de 2 zones après attaque Oberhoffer sur une section polie montrant les structures fantômes (en blanc et gris) dues à la présence de phosphore dans le métal. Les micrographies a et b présentent des zones plus ou moins hétérogènes.

2. Composition des inclusions

Les inclusions non métalliques présentes dans la matrice du métal ont des tailles variables qui s'échelonnent entre une dizaine et une centaine de microns. Elles présentent, sur les micrographies optiques, une matrice sombre dans laquelle sont insérés des nodules beaucoup plus clairs (figure 61c). Des analyses statistiques de la composition élémentaire des inclusions ont été faites à partir de cartographies EDS au MEB. La composition moyenne résultante est donnée dans le tableau 11. Les inclusions sont très riches en fer et en silicium, ce qui correspond à la présence de phases fayalite (Fe_2SiO_4)/wüstite (FeO) généralement observée dans ce type de matériau (cf. Chap.1-D.2.c). En outre, les inclusions contiennent des quantités non négligeables de phosphore et de calcium.

tableau 11 : Composition élémentaire moyenne des inclusions non métalliques, obtenue par quantification EDS d'un grand nombre d'inclusions à partir de cartographies au MEB en EDS réalisées sur la section polie présentée en figure 61. La moyenne a été calculée en rapportant les quantifications à la surface de chaque inclusion.

	NaO	MgO	Al ₂ O ₃	SiO ₂	P ₂ O ₅	SO ₃	ClO	K ₂ O	CaO	TiO ₂	V ₂ O ₅	Cr ₂ O ₃	MnO	FeO
wt%	<0,2	0,6	0,4	11,8	4,4	0,5	<0,2	0,4	2,6	<0,2	<0,2	<0,2	<0,2	78,6

B. Caractérisation des couches de produits de corrosion (CPC)

1. Morphologie des CPC

L'observation des CPC au microscope optique et au MEB en électrons rétrodiffusés met en évidence la grande variabilité de leurs épaisseurs, de leurs porosités, ou encore de leurs états de fissuration à l'échelle micrométrique.

a. Épaisseur

L'épaisseur moyenne de la CPC sur un même échantillon a été évaluée à partir de 154 mesures réalisées sur la micrographie présentée en figure 63a. Ces mesures, régulièrement espacées, couvrent une longueur de couche de 12 mm parallèlement à l'interface métal/CPC.

Le graphique de la figure 64 présente les résultats de ces mesures. Il met clairement en évidence la dispersion des valeurs de l'épaisseur locale, même pour des mesures espacées seulement de quelques dizaines de microns. Ces valeurs d'épaisseurs sont comprises entre 20 et 260 μm . Leur moyenne est de 110 μm et leur écart-type de 50 μm .

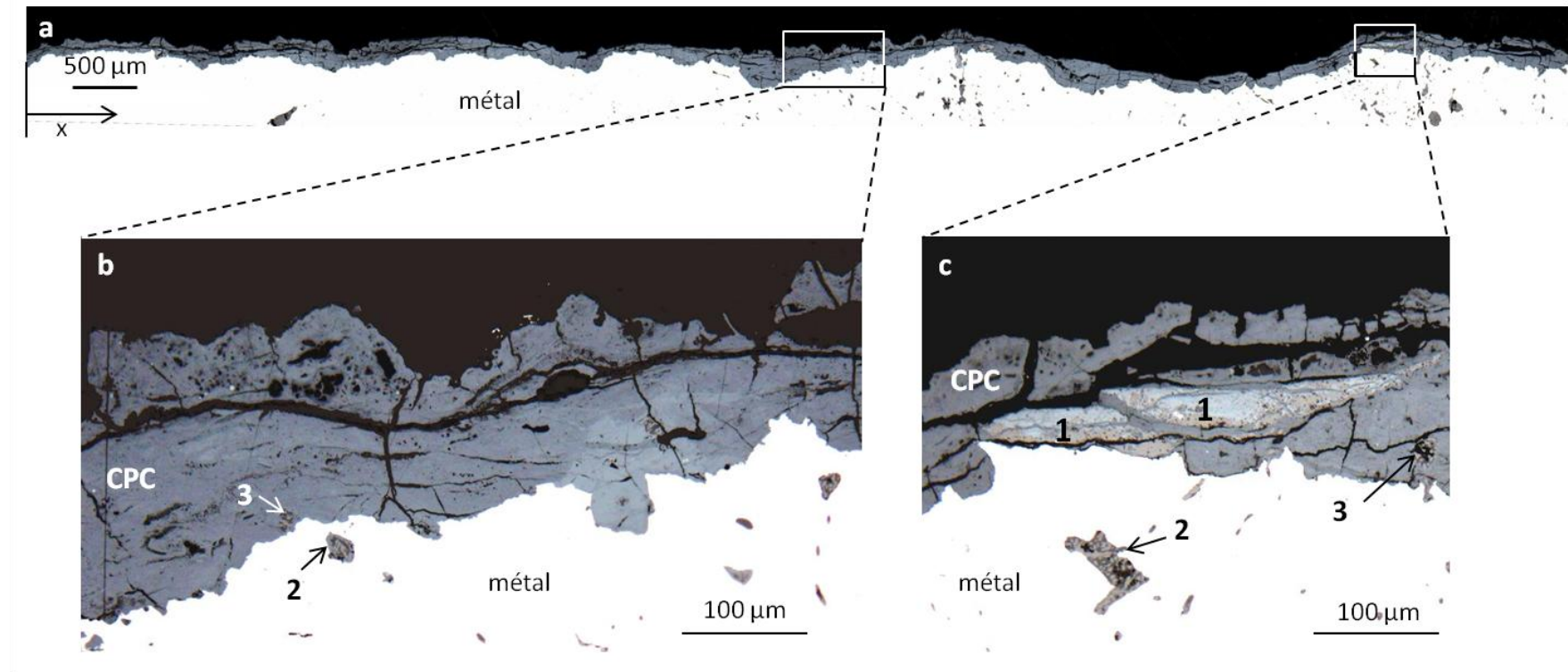


figure 63 : a : Micrographie optique d'une couche de produits de corrosion sur une section polie ; b. et c : zooms sur deux régions de la micrographie a ; CPC : couche de produits de corrosion ; 1 : couche intermédiaire discontinue (couche de produits de corrosion à chaud) ; 2 : inclusions non métalliques dans le métal ; 3 : inclusions non métalliques dans la CPC.

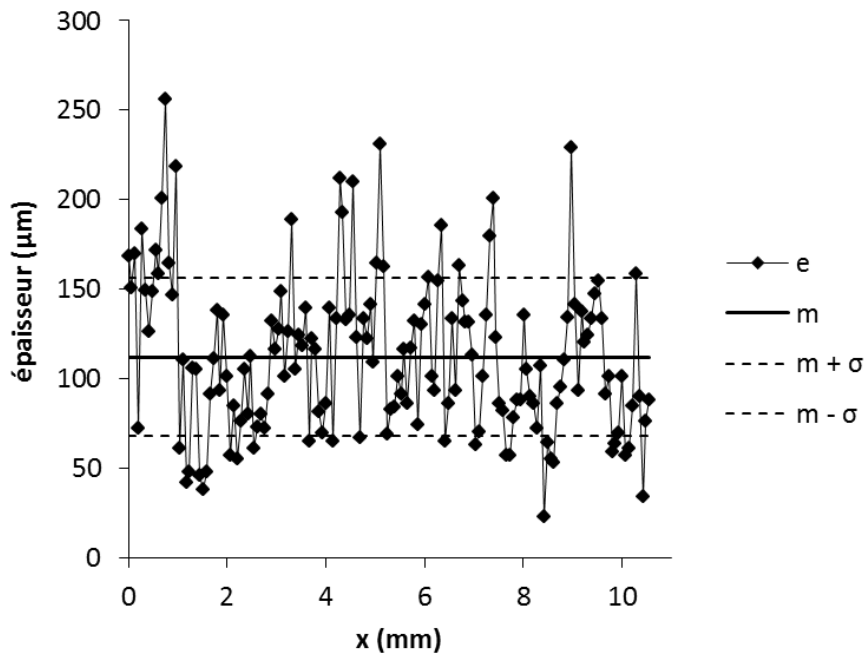


figure 64 : Mesures de l'épaisseur de la couche de produits de corrosion présentée sur la figure 63a parallèlement à l'interface avec le substrat métallique (axe x) ; m : moyenne des mesures ; σ : écart-type des mesures.

b. Porosité et fissures

Les micrographies optiques (figure 63) et les images en électrons rétrodiffusés (figure 65) montrent que les CPC sont traversées par de nombreuses fissures de différentes orientations par rapport à l'interface métal/CPC. L'ouverture de ces fissures est de taille très variable : inférieure au micromètre pour les plus étroites (figure 65, repère 5), et jusqu'à quelques dizaines de micromètres pour les plus larges (figure 65, repère 4).

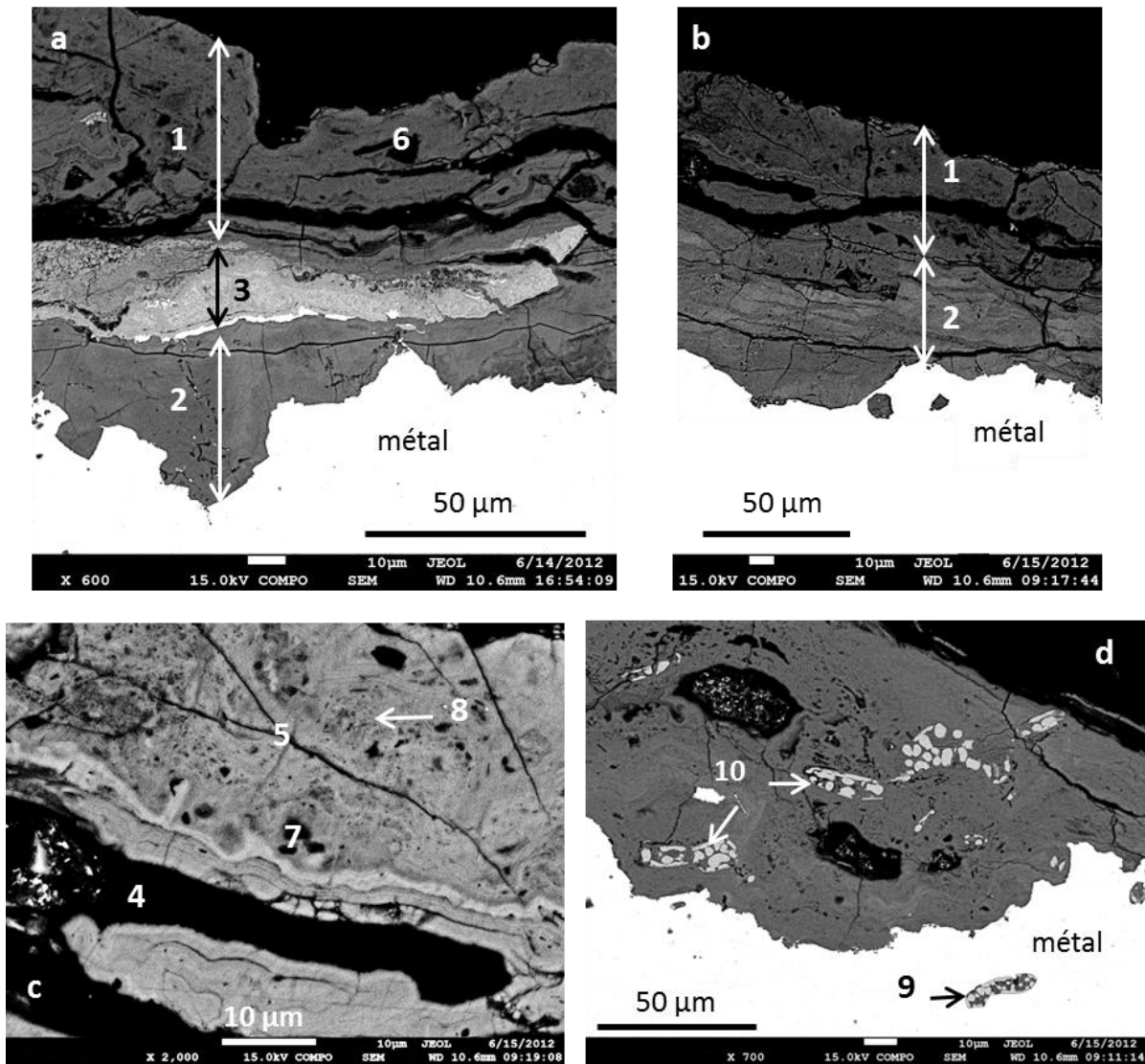


figure 65 : Images de couches de produits de corrosion réalisées au MEB en électrons rétrodiffusés ; 1 : sous-couche de corrosion externe ; 2 : sous-couche de corrosion interne ; 3 : couche intermédiaire discontinue (couche de produits de corrosion à chaud) ; 4 et 5 : fissures de différentes tailles ; 6, 7 et 8 : pores de différentes tailles ; 9 : inclusion non métallique dans le métal ; 10 : inclusions non métalliques dans la couche de produits de corrosion.

Ces fissures peuvent avoir deux origines :

- les contraintes mécaniques générées par la corrosion vers l'intérieur du métal, dues au remplacement du fer métallique par des oxydes de fer de volume plus important ;
- la préparation des échantillons (découpe).

Les cartographies du calcium réalisées en EDS permettent d'avoir une idée de la part respective de chacun de ces deux types de fissures (figure 66). En effet, le calcium environnant est un élément

exogène qui pénètre très facilement dans les fissures des CPC. De plus, la résine et les produits utilisés pour la préparation des échantillons analysés ne contiennent pas de calcium. On peut donc supposer dans une première approche que seules les fissures ne contenant pas de calcium sont dues à la découpe des échantillons avant mise en résine. La figure 66 présente l'image en électrons diffusés sur une zone représentative des CPC, la cartographie du calcium correspondante réalisée en EDS, et l'image résultant de leur superposition. Une observation fine de la cartographie a permis de repérer l'ensemble des fissures ne contenant pas de calcium. Elles sont indiquées par des traits rouges sur la figure 66c. Il semble donc que ces fissures soient en nombre minoritaire par rapport à celles qui se sont formées lors de la croissance de la CPC.

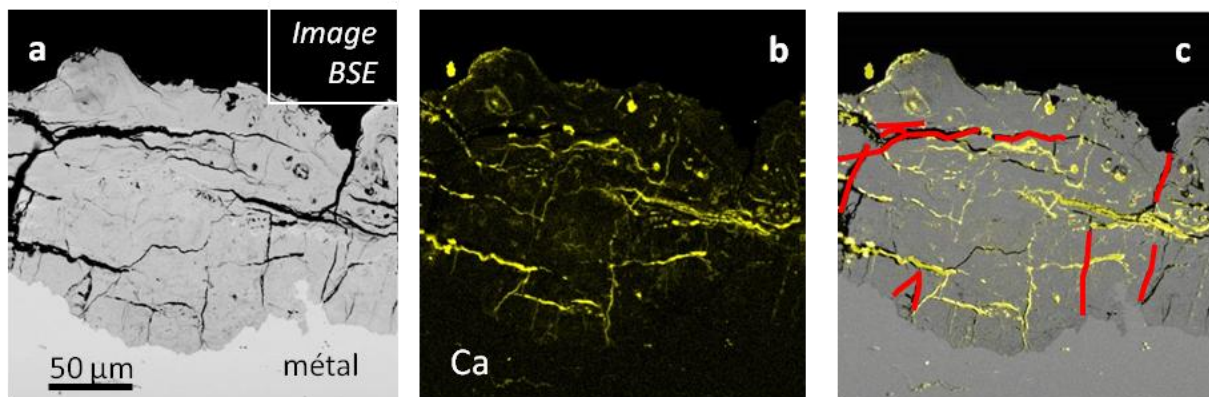


figure 66 : a : Image d'une couche de produits de corrosion au MEB en électrons rétrodiffusés ; b : Cartographie EDS du calcium correspondante ; c : superposition des images a et b. On observe nettement les fissures dans lesquelles le calcium a pénétré. Les traits rouges indiquent les fissures dépourvues de calcium, correspondant aux fissures dues à la préparation de la section polie.

Outre les fissures, les CPC présentent un ensemble de pores de dimensions microscopiques (figure 65, repères 6 et 7) et submicroscopiques (figure 65, repère 8). On peut également supposer qu'il existe un réseau de pores de dimensions nanométriques, non visible sur les micrographies et les images en électrons rétrodiffusés, mais déjà repérées dans différentes études sur d'autres systèmes de ce type [28] (cf. Chap.1-D.2.b).

c. Structuration en deux sous-couches

L'observation des images en électrons rétrodiffusés (figure 65) obtenues sur les couches de produits de corrosion permet de dégager une structuration globale des CPC en deux sous-couches :

- de tonalités différentes (gris, beige, brun, blanc) et/ou de valeurs différentes (plus ou moins sombres) en microscopie optique ;
- de valeurs de gris différentes en microscopie électronique à balayage.

La sous-couche la plus externe par rapport à l'interface avec le métal (figure 65, repère 1) apparaît plus sombre que la sous-couche interne (figure 65, repère 2) en électrons rétrodiffusés. La sous-couche externe est donc vraisemblablement plus riche en éléments légers, ce qui peut traduire une porosité plus importante, puisque les vides sont comblés par la résine riche en élément carbone. Les épaisseurs relatives de ces sous-couches sont très variables, et l'une ou l'autre peuvent être localement absentes.

d. Hétérogénéités locales

On observe également dans les CPC des hétérogénéités locales aisément repérables en microscopie optique et sur les images en électrons rétrodiffusés. Ces hétérogénéités sont principalement de deux types :

- les résidus d'une troisième sous-couche très discontinue :

Ces résidus apparaissent en brun clair et blanc en microscopie optique (figure 63, repère 1), et en gris très clair ou en blanc en électrons rétrodiffusés (figure 65, repère 3). Ils sont généralement localisés entre les deux sous-couches décrites dans le paragraphe précédent, et leur épaisseur varie entre 10 et 50 μm environ. On les nommera dans les paragraphes suivants "résidus de sous-couche intermédiaire".

- des inclusions :

Ces inclusions ont un aspect identique à celles que l'on trouve dans le substrat métallique. Elles présentent des nodules bruns sur un fond sombre au microscope optique (figure 63, repère 3), et des nodules blancs sur un fond gris foncé en électrons rétrodiffusés (figure 65, repère 10). On les retrouve le plus souvent dans la sous-couche interne des CPC. On peut aussi noter que certaines inclusions situées dans le métal à proximité de la CPC, ou à l'interface entre le métal et la CPC, sont entourées de produits de corrosion (figure 63b, repère 2). Ces inclusions correspondent donc à des zones de corrosion préférentielles dans le substrat métallique.

2. Compositions structurale et élémentaire des hétérogénéités locales

Les compositions élémentaires et structurales des hétérogénéités locales sont présentées dans ce paragraphe afin de bien les différencier des produits de corrosion atmosphérique dont les résultats de caractérisation font l'objet des paragraphes qui suivront.

- *Résidus de la sous-couche intermédiaire (cf. Chap.3-B.1.d) :*

L'identification et la quantification des éléments chimiques présents dans les résidus de cette sous-couche très discontinue révèlent que celle-ci contient très peu d'éléments mineurs (figure 67 ; tableau 12). Elle semble assez dense dans les endroits où elle n'est pas fracturée.

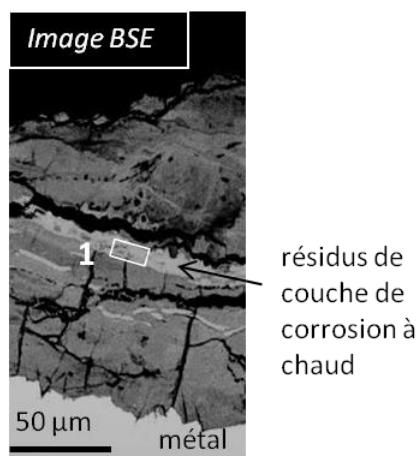


figure 67 : Image au MEB en électrons rétrodiffusés d'une couche de produits de corrosion présentant des résidus de couche de corrosion à chaud ; zone 1 : zone dont la composition élémentaire moyenne en EDS est donnée dans le tableau 12.

tableau 12 : Composition élémentaire massique moyenne dans la zone 1 (résidu de couche de produits de corrosion à chaud) repérée sur la figure 67 ; limite de quantification EDS : 0,5 wt%.

wt%	O	Na	Mg	Al	Si	P	S	Cl	K	Ca	Fe	Total éléments mineurs*
résidus de corrosion à chaud (zone 1)	30,9	<0,5	<0,5	<0,5	<0,5	<0,5	<0,5	<0,5	<0,5	<0,5	68,3	0,8

Cette sous-couche, dont les résidus sont localisés le plus souvent entre les sous-couches externe et interne des CPC, est constituée de un à trois oxydes de fer parmi les suivants : magnétite (Fe_3O_4), hématite ($\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$) et wüstite (FeO), détectés en micro-spectroscopie Raman, seuls ou en mélanges (figure 68). Généralement, on retrouve la magnétite dans la partie interne de ces résidus, et l'hématite dans la partie externe (figure 69). Très localement, la magnétite peut être associée à la wüstite, que l'on reconnaît sur les spectres grâce à son fond continu caractéristique vers les petits nombres d'ondes. Cependant, les bandes principales de ces deux phases sont superposés, et le fond continu caractéristique de la wüstite n'est pas assez marqué pour permettre au programme de quantification des phases de les dissocier dans le traitement des cartographies spectrales (figure 44, Chap.2-C.5.b.i). Par ailleurs, il arrive que l'on détecte localement, en bordure des résidus et en mélange avec les oxydes cités précédemment, un oxyde de fer supplémentaire, la maghémite ($\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$), et/ou des oxyhydroxydes tels que la goethite ($\alpha\text{-FeOOH}$) ou la ferrihydrite ($\text{FeOOH}, 1,4\text{H}_2\text{O}$) (figure 68, spectre 3). Ces deux dernières phases sont vraisemblablement des produits de corrosion atmosphérique qui se sont développés dans les fissures et les pores des résidus de la sous-couche intermédiaire (figure 69).

Étant donné leur composition structurale et leur épaisseur de l'ordre de quelques dizaines de microns, les résidus de cette sous-couche intermédiaire correspondent sans nul doute au liseré d'oxydes formé lors de la mise en forme à chaud des agrafes (cf. Chap.1-§B.2). La wüstite se décomposant progressivement au cours du temps, il n'est pas étonnant qu'on ne la retrouve qu'à de très rares endroits.

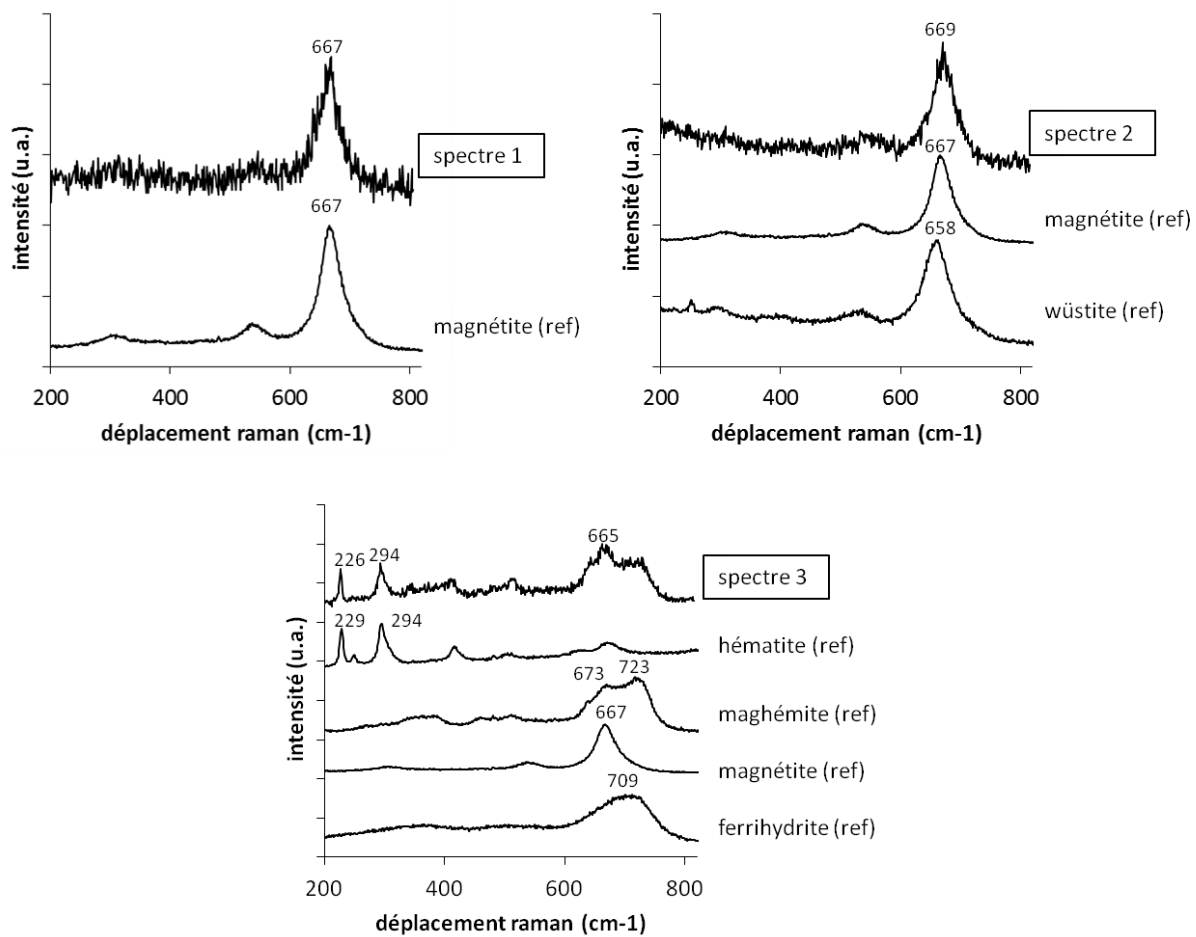


figure 68 : Ensemble de 3 spectres obtenus en micro-spectroscopie Raman sur des résidus de sous-couche intermédiaire. Ces spectres sont représentatifs de l'ensemble des phases détectées dans ces résidus.

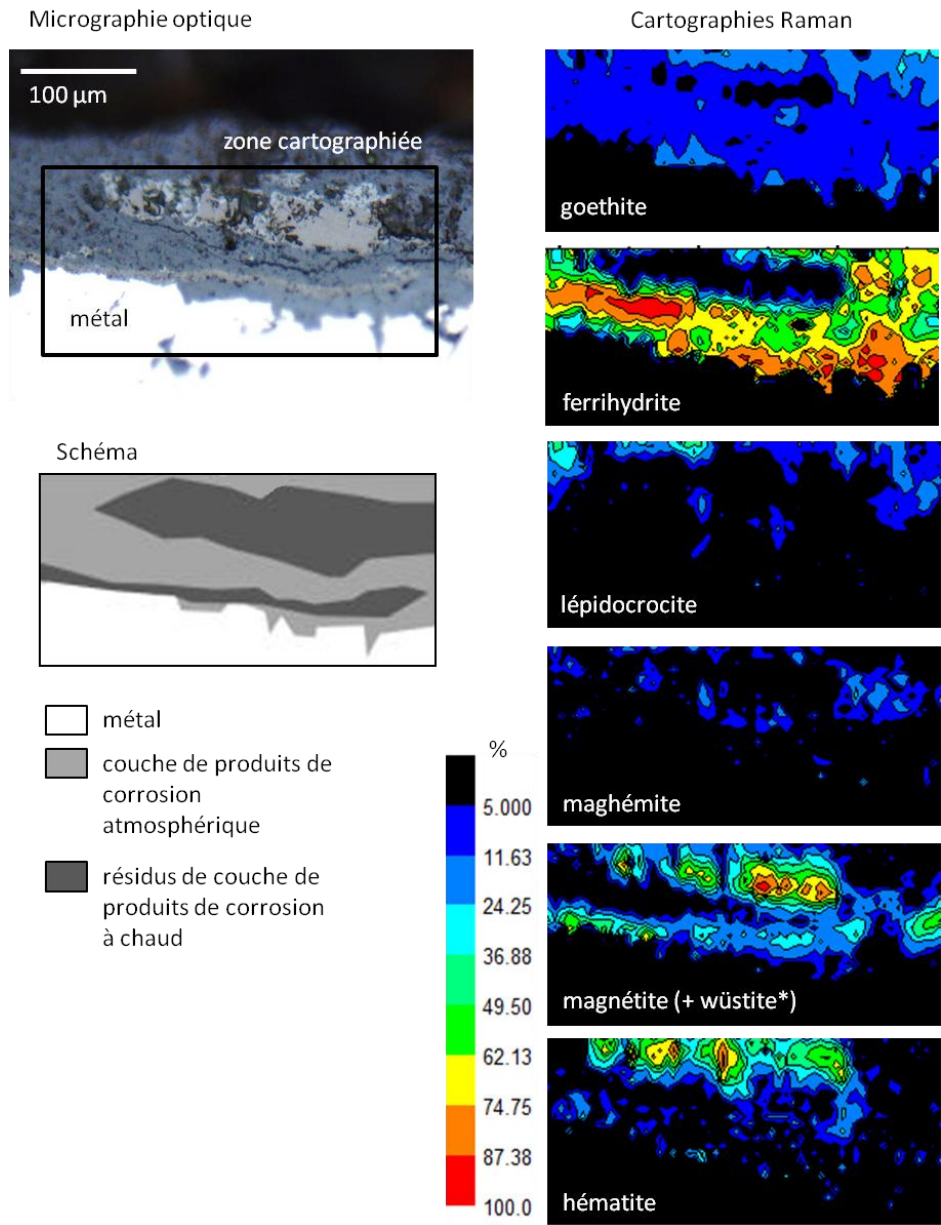


figure 69 : Cartographies quantitatives obtenues en micro-spectroscopie Raman sur une couche de produits de corrosion, dans une zone présentant des résidus de sous-couche intermédiaire : micrographie optique de la zone cartographiée, schéma de la zone, et cartographies des différentes phases détectées.

- Inclusions (cf. Chap.3-§B.1.d) :

Les analyses en micro-spectroscopie Raman (figure 70) montrent que la matrice des inclusions se compose de fayalite (Fe_2SiO_4) en mélange avec de la goethite, cette dernière phase étant un produit de corrosion atmosphérique qui s'est formé dans le réseau poreux de la matrice. Par ailleurs, les résultats des analyses EDS révèlent que cette matrice est particulièrement riche en phosphore, avec des teneurs de l'ordre de plusieurs pourcents (tableau 13). Les nodules des inclusions en revanche contiennent très peu d'éléments chimiques mineurs et sont constitués de wüstite. Ces résultats sont tout à fait en accord avec ceux des analyses réalisées sur les inclusions situées dans le substrat métallique (cf. Chap.3-§A.2).

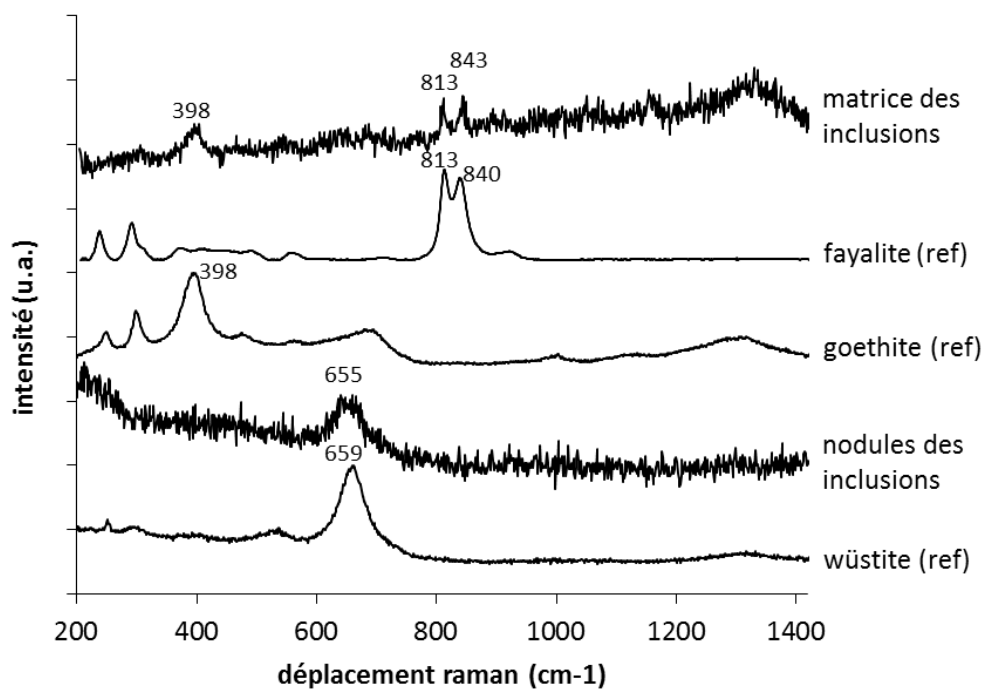


figure 70 : Spectres obtenus en micro-spectroscopie Raman sur la matrice et les nodules constituant les inclusions piégées dans la couche de produits de corrosion ; comparaison avec les spectres de référence des phases correspondantes : fayalite, goethite et wüstite.

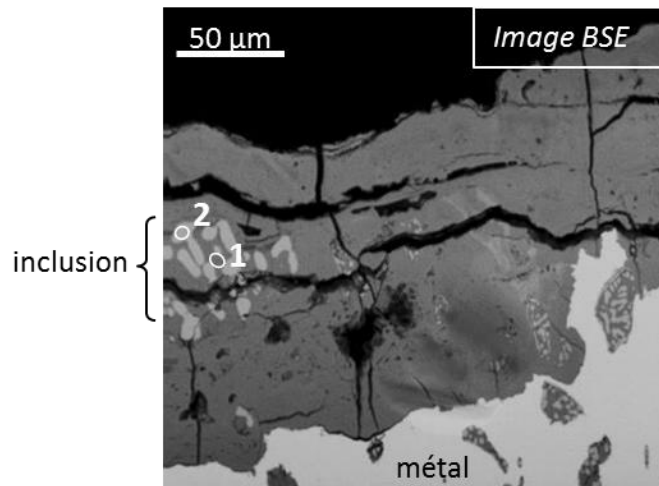


figure 71 : Image au MEB en électrons rétrodiffusés présentant des inclusions piégées dans la couche de produits de corrosion ; zones 1 et 2 : zones dont les compositions élémentaires moyennes en EDS sont données dans le tableau 13 (zone 1 : matrice d'une inclusion ; zone 2 : nodule d'une inclusion).

tableau 13 : Composition élémentaire massique moyenne dans les zones 1 et 2 (respectivement dans la matrice et dans un nodule d'une inclusion) repérées sur la figure 71 ; limite de quantification : 0,5 wt%.

wt%	O	Na	Mg	Al	Si	P	S	Cl	K	Ca	Fe	Total éléments mineurs*
inclusion entière	22,5	<0,5	<0,5	<0,5	2,1	2,1	<0,5	<0,5	<0,5	<0,5	67,8	9,7
matrice (zone 1)	30,1	<0,5	<0,5	<0,5	8,7	6,9	<0,5	<0,5	<0,5	<0,5	44,2	25,7
nodule (zone 2)	19,2	<0,5	<0,5	<0,5	<0,5	<0,5	<0,5	<0,5	<0,5	<0,5	80,3	0,5

3. Composition chimique des CPC

a. Différenciation chimique élémentaire des sous-couches interne et externe

Les cartographies en EDS au MEB réalisées sur des sections polies des CPC confirment leur structuration en deux sous-couches observée en électrons rétrodiffusés. On voit clairement la limite entre ces deux sous-couches sur les cartographies de la figure 72.

Pour la sous-couche interne comme pour la sous-couche externe, les éléments majeurs sont le fer et l'oxygène. Les deux sous-couches se distinguent d'une part par leur teneur moyenne en fer, d'autre part par leur teneur moyenne en éléments mineurs, à savoir la somme des teneurs des éléments détectés autres que le fer et l'oxygène (tableau 14).

La sous-couche interne est la plus riche en fer, avec une teneur moyenne d'environ 55 wt%. Sa teneur moyenne en éléments mineurs est faible, de l'ordre de 2 wt%. Parmi les éléments mineurs détectés, seul le calcium présente une teneur moyenne supérieure à 0,5 wt%.

La sous-couche externe est un peu moins riche en fer que la sous-couche interne, avec une teneur moyenne d'environ 50 wt%. En revanche, sa teneur moyenne en éléments mineurs est beaucoup plus élevée, soit environ 10 wt% répartis majoritairement entre le calcium, le silicium et le phosphore.

tableau 14 : Compositions élémentaires moyennes des sous-couches externe et interne délimitées par le trait en pointillés sur la figure 72; *: le pourcentage d'éléments mineurs correspond à la somme des pourcentages des éléments détectés autres que le fer et l'oxygène ; limite de quantification EDS : 0,5 wt%.

% massiques moyens												
sous-couche	O	Na	Mg	Al	Si	P	S	Cl	K	Ca	Fe	Total éléments mineurs*
externe	43,1	<0,5	<0,5	<0,5	1,4	1,4	0,8	<0,5	<0,5	3,1	48,9	8,0
interne	43,5	<0,5	<0,5	<0,5	<0,5	<0,5	<0,5	<0,5	<0,5	0,6	54,6	1,9

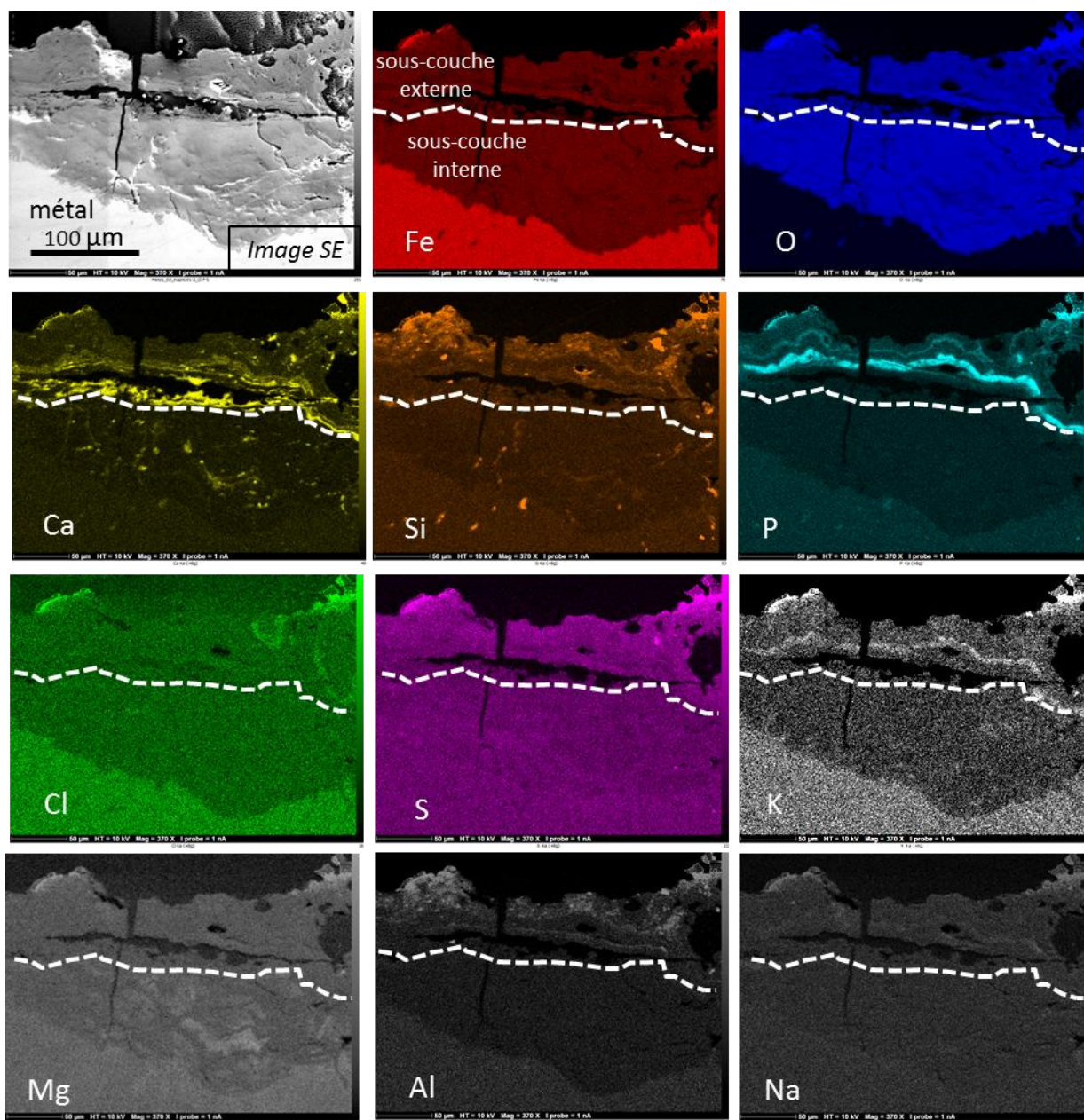


figure 72 : Image d'une couche de produits de corrosion au MEB en électrons secondaires, et cartographies EDS correspondantes des éléments détectés ; les cartographies sont représentées avec des échelles de couleurs relatives ; trait en pointillés : limite entre sous-couche interne et sous-couche externe.

b. Répartition des éléments mineurs

Comme on le voit sur les cartographies de la figure 72, la répartition de certains éléments mineurs est très hétérogène au sein de chacune des sous-couches, externe et interne. Les quantités de calcium, de silicium, de phosphore, mais aussi plus rarement de chlore, peuvent atteindre localement plusieurs pourcents en masse.

Calcium

Le calcium est localisé principalement le long des fissures et dans les pores, aussi bien dans la sous-couche externe que dans la sous-couche interne, avec des teneurs qui peuvent atteindre localement 10 wt%. Cet élément mineur est, pour la plus grande part, d'origine exogène. On le retrouve en effet en grande quantité dans les poussières et particules des pierres et des mortiers des murs dans lesquels les agrafes étaient scellées.

Silicium

Le silicium est essentiellement localisé dans la partie la plus externe de la CPC. On peut supposer qu'il provient, comme le calcium, des murs du bâtiment. On retrouve également du silicium à hauteur de 2 à 3 wt% dans et autour des inclusions initialement présentes dans le substrat métallique qui ont été piégées dans la CPC (figure 73). Ces inclusions plus ou moins dégradées sont généralement localisées dans la sous-couche interne.

Chlore

Le chlore est présent à de rares endroits de la sous-couche externe, à hauteur de 1 à 2 wt%. L'origine de la présence marginale de cet élément mineur exogène dans les produits de corrosion des agrafes de la cathédrale de Metz reste indéterminée.

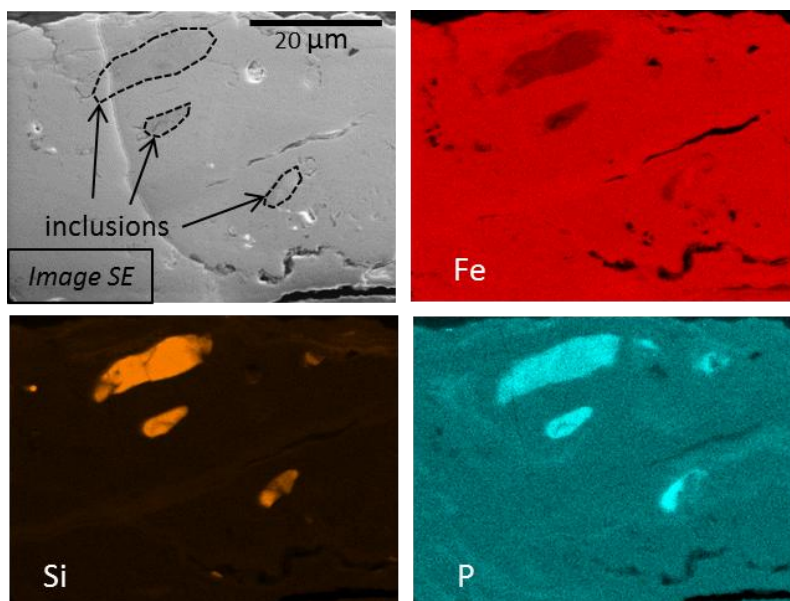


figure 73 : Image au MEB en électrons secondaires et cartographies EDS correspondantes du fer, du silicium et du phosphore, d'une zone d'une couche de produits de corrosion présentant des inclusions plus ou moins dégradées ; les cartographies sont représentées avec des échelles de couleurs relatives.

Phosphore

Le cas du phosphore a été étudié plus en détail. En effet, certaines études se sont attachées à montrer que le phosphore initialement présent dans le substrat métallique, pouvait avoir un effet protecteur contre la corrosion en modifiant les propriétés de réactivité des CPC (cf. Chap.1-D.3.d). L'étude de variations potentielles correspondant au phosphore d'origine métallique, inférieures à 1 wt%, nécessite donc un traitement plus approfondi des analyses EDS. L'observation de spectres EDS quantifiés, acquis sur des sections polies de CPC des agrafes de Metz, et correspondant à des quantités de phosphore variant entre 0 et 1 wt%, a permis d'évaluer précisément la limite de détection du pic du phosphore à 0,2 wt%, ce qui permet d'affiner l'étude de la répartition de cet élément.

Dans le cas des CPC des agrafes de la cathédrale de Metz étudiées, la teneur locale en phosphore dans la sous-couche externe peut atteindre plusieurs pourcents en masse (2 à 10 wt%). Les zones riches en phosphore se présentent alors sous la forme d'un ou de plusieurs liserés parallèles à l'interface métal/CPC. La présence de cet élément dans le substrat métallique et dans les inclusions ne permet pas d'expliquer à elle seule des quantités aussi importantes dans la CPC. L'hypothèse la plus vraisemblable pour expliquer l'origine du phosphore dans la sous-couche externe est celle d'une

source de phosphore exogène, par exemple des résidus d'excréments animaux riches en phosphates emprisonnés dans les produits de corrosion (cf. Chap.1-B.3.b.i). Les variations de teneur en phosphore, de l'ordre de plusieurs pourcents, visibles sur la cartographie EDS de la figure 72 reflètent donc plutôt la distribution du phosphore d'origine exogène.

Le phosphore d'origine exogène étant concentré dans la sous-couche externe, les variations locales de teneur en phosphore provenant du substrat métallique dans la CPC ne peuvent être observées que dans la sous-couche interne. Des cartographies EDS au sein de cette sous-couche permettent de mettre en évidence ces variations (figure 74). Dans la zone 1 repérée sur la figure 74c, la teneur en phosphore atteint 0,5 wt% ; le pic $K\alpha$ du phosphore se dessine clairement sur le spectre EDS correspondant (figure 75a). En revanche, le phosphore n'est pas détecté dans la zone 2 ; son pic $K\alpha$ n'apparaît pas sur le spectre EDS correspondant (figure 75b). La teneur en phosphore présente donc bien des variations de l'ordre de 0,5 wt% dans la sous-couche interne.

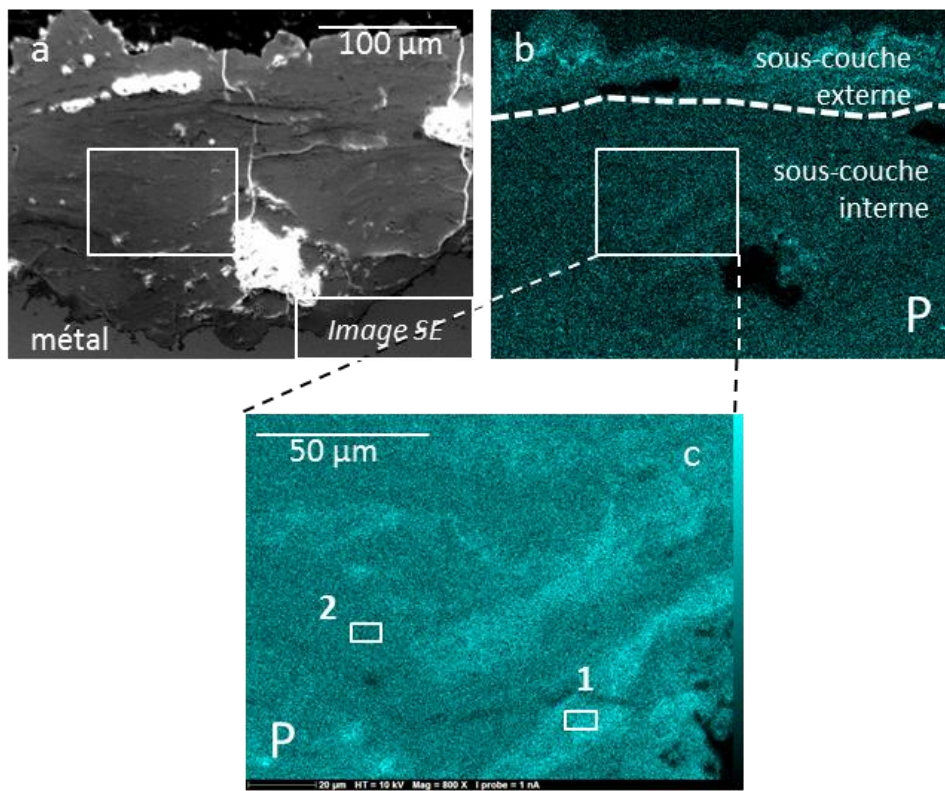


figure 74 : Image au MEB en électrons secondaires sur une zone de la CPC (image a), cartographie EDS du phosphore correspondante (image b), et cartographie EDS du phosphore sur la zone de la sous-couche interne repérée par le rectangle blanc sur les images a et b (image c); les cartographies EDS sont représentées avec des échelles de couleurs relatives. Zones 1 et 2 : zones correspondant aux spectres de la figure 75.

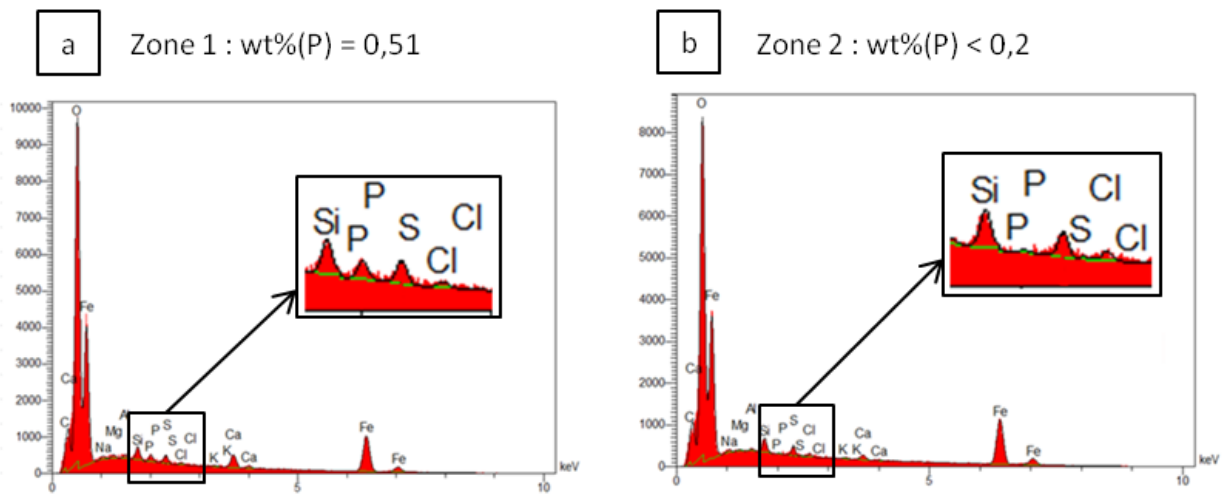


figure 75 : Spectres EDS correspondant aux zones 1 et 2 repérées sur la figure 74 ; a : spectre de la zone 1 ; b : spectre de la zone 2. Le phosphore est détecté dans la zone 1 (quantifié à 0,51 wt%) mais pas dans la zone 2.

4. Phases constitutives des produits de corrosion

a. Identification

Les phases qui composent les CPC ont été identifiées par des analyses complémentaires :

- en micro-diffraction de rayons X, en incidence rasante sur une coupe transversale de la CPC, avec une taille de sonde d'environ 30 μm x 600 μm (30 μm perpendiculairement à l'interface avec le métal) ;
- en micro-spectroscopie Raman, toujours sur une coupe transversale de la CPC, mais à plus petite échelle avec une taille de sonde d'environ 2 à 3 μm de diamètre.

Les analyses en micro-diffraction de rayons X donnent une première idée de la composition globale des CPC sur l'ensemble de leur épaisseur. La figure 76 donne un exemple de diffractogramme représentatif des résultats obtenus. Les phases identifiées sans ambiguïté sur l'ensemble des diffractogrammes sont la goethite ($\alpha\text{-FeOOH}$), la lépidocrocite ($\gamma\text{-FeOOH}$), l'hématite ($\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$) et la wüstite (FeO). On détecte également deux ensembles de bandes, chacune correspondant aux signatures très proches de deux phases différentes, mais non différenciables par cette méthode d'analyse : magnétite (Fe_3O_4) et/ou maghémite ($\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$) d'une part, ferrihydrite (FeOOH , $1,4\text{H}_2\text{O}$) et/ou feroxyhyte ($\delta\text{-FeOOH}$) d'autre part. Aucune des zones sondées en micro-diffraction ne

présente d'akaganéite ($\beta\text{-FeO}(\text{OH}_x\text{Cl}_{1-x})$). Ce dernier résultat est cohérent avec les cartographies EDS qui montrent que la présence de chlore est rare et très locale (cf. Chap.3-§B.3.b).

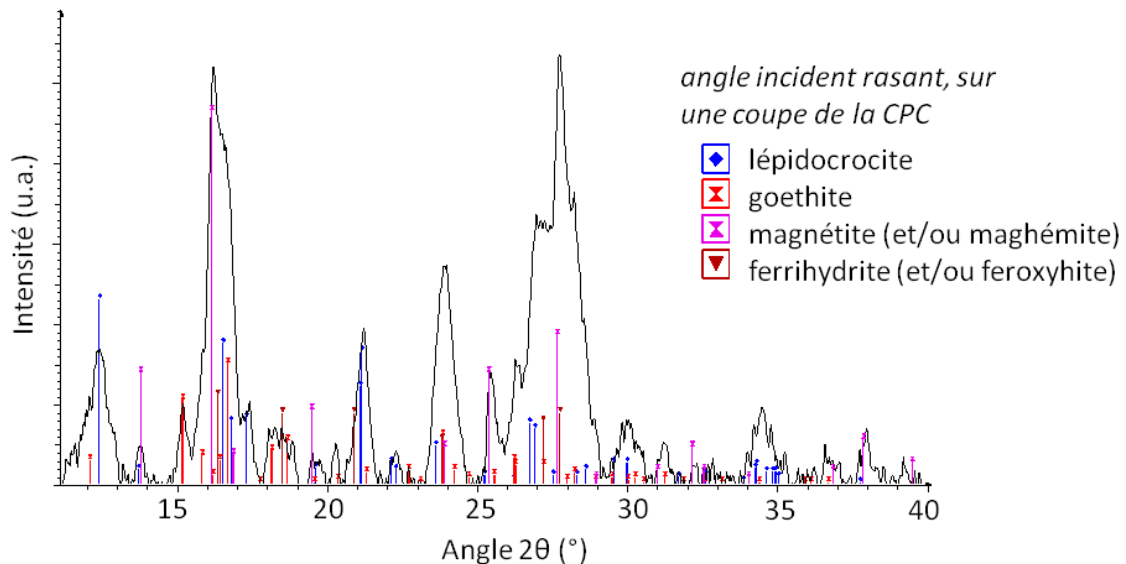


figure 76 : Diffractogramme de rayons X obtenu en incidence rasante sur la coupe (section polie) d'une couche de produits de corrosion d'une agrafe de la cathédrale de Metz. Fiches PDF des phases détectées : lépidocrocite syn (00-044-1415), goéthite syn (00-029-0713), magnétite syn (00-019-0629), maghémite syn (00-039-1346), ferrihydrite syn (00-029-0712), feroxyhyte (13-0087).

Les analyses en micro-spectroscopie Raman permettent d'affiner les résultats obtenus en micro-diffraction de rayons X. À l'échelle de la taille de sonde du spectromètre, soit 2 à 3 μm , la majorité des spectres obtenus présentent des bandes correspondant non à une seule, mais à un mélange de plusieurs phases. La figure 77 présente un ensemble de spectres qui attestent la présence des 4 types d'oxyhydroxydes suivants :

- la goéthite ($\alpha\text{-FeOOH}$), clairement identifiée sur les spectres 1 et 2 grâce à ses deux bandes principales à environ 300 et 390 cm^{-1} ;
- la lépidocrocite ($\gamma\text{-FeOOH}$), également identifiable sans ambiguïté avec son pic intense à 250 cm^{-1} sur le spectre 2 ;
- l'akaganéite ($\beta\text{-FeO}(\text{OH}_x\text{Cl}_{1-x})$), que l'on identifie sur le spectre 3 grâce à la combinaison de bandes à 309, 390 et 724 cm^{-1} , et à l'asymétrie caractéristique de ces trois bandes (étalement

vers les grands nombres d'ondes pour les bandes à 309 et 390 cm^{-1} ; étalement vers les petits nombres d'ondes pour la bande à 724 cm^{-1} ;

- la ferrihydrite (FeOOH , $1,4\text{H}_2\text{O}$), oxyhydroxyde hydraté identifiable par son seul et unique signal large et relativement symétrique, sans épaulement, autour de 710 cm^{-1} (spectre 4).

La présence de feroxyhyte ($\delta\text{-FeOOH}$) n'a pas été mise en évidence en micro-spectroscopie Raman. La magnétite, la maghémite, l'hématite et la wüstite repérées en micro-diffraction de rayons X n'ont été détectées en micro-spectroscopie Raman que dans des zones correspondant aux résidus de couche de produits de corrosion à chaud (figure 68), mais pas dans les produits de corrosion atmosphérique.

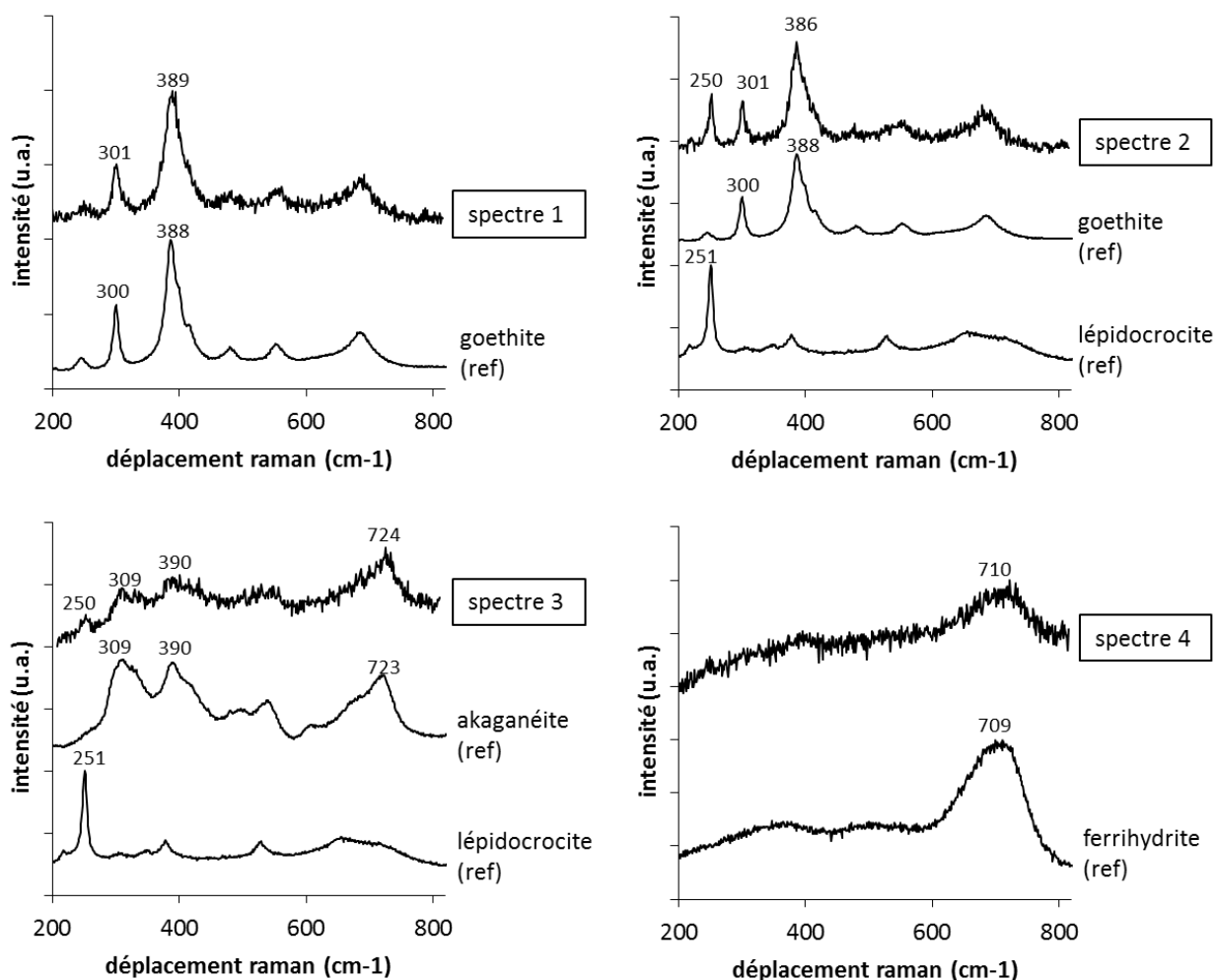


figure 77 : Ensemble de spectres ponctuels obtenus en micro-spectroscopie Raman sur des couches de produits de corrosion des agrafes de la cathédrale de Metz étudiées. Chaque spectre est présenté avec les spectres de référence des phases qui lui correspondent. Spectre 1 : goethite ; spectre 2 : mélange goethite/lépidocrocite ; spectre 3 : mélange akaganéite/lépidocrocite ; spectre 4 : ferrihydrite.

Les CPC atmosphériques des agrafes de la cathédrale de Metz étudiées sont donc constituées de mélange, à l'échelle du micron, de 4 oxyhydroxydes de fer : goethite, lépidocrocite, ferrihydrite et, à de rares endroits, akaganéite.

b. Différenciation structurale des sous-couches interne et externe

Une fois les phases constitutives des CPC identifiées, leur distribution spatiale a été étudiée en micro-spectroscopie Raman grâce à l'acquisition de cartographies avec des pas de 1,5 à 2,5 μm pour une taille de sonde d'environ 2 à 3 μm .

Le tableau 15 donne les résultats de quantifications (méthode de quantification : cf. Chap.2-C.5.b.ii) des différentes phases sur l'ensemble des points de trois cartographies. Ces cartographies ont été acquises dans des zones englobant les interfaces métal/CPC et CPC/environnement extérieur, afin d'analyser les CPC sur toute leur épaisseur. Les zones analysées peuvent englober des résidus de produits de corrosion à chaud, d'où la présence de magnétite, maghémite et hématite. La composition structurale moyenne obtenue sur les trois cartographies révèle que les CPC sont particulièrement riches en ferrihydrite, à hauteur de près de 80 %. La goethite est présente à environ 15 %, et la lépidocrocite à environ 5 %. Les autres phases détectées — maghémite, magnétite et hématite — sont minoritaires ; elles représentent chacune 1 % ou moins de la composition totale. L'akaganéite et la wüstite n'ont pas été détectées dans les zones cartographiées.

tableau 15 : Résultats de quantification des phases constitutives des couches de produits de corrosion à partir de 3 cartographies spectrales obtenues en micro-spectroscopie Raman. G : goethite ; L : lépidocrocite ; A : akaganéite ; Mh : maghémite ; Mn : magnétite ; W : wüstite ; H : hématite ; F : ferrihydrite; *: le programme de quantification ne permet pas de distinguer la magnétite de la wüstite.

n° cartographie	nombre de points	dimensions	%G	%L	%A	%Mh	%Mn (+W)*	%H	%F
1	10672	460 μm x 145 μm	21	9	nd	nd	nd	nd	71
2	3335	288 μm x 73 μm	8	5	nd	3	14	9	61
3	26505	205 μm x 186 μm	12	4	nd	nd	nd	nd	84
moyennes			14	5	nd	<1	1	1	79

Les trois cartographies réalisées mettent là encore en évidence la structuration en deux sous-couches distinctes observée en électrons rétrodiffusés et sur les cartographies EDS. La figure 78 présente l'une des cartographies obtenues en micro-spectroscopie Raman (les autres cartographies sont présentées en annexe, cf. §annexes). Le niveau moyen de la frontière entre les deux sous-couches est matérialisé par un trait noir en pointillés sur le schéma de la zone cartographiée de la figure 78. Les quantifications des phases dans les deux zones délimitées par ce trait (zones a et b) sont données dans le tableau 16.

La sous-couche interne des CPC est constituée majoritairement de ferrihydrite — en quantité supérieure à 70 % —, et de goethite — environ 5 à 25 %. On y observe aussi quelques îlots contenant de la lépidocrocite en quantité minoritaire (généralement moins de 10 %).

La sous-couche externe contient également de la goethite en quantités similaires à celles de la sous-couche interne. En revanche, elle est beaucoup moins riche en ferrihydrite, dont la teneur locale varie entre 0 et environ 50 %, et beaucoup plus riche en lépidocrocite, dont la teneur moyenne est d'environ 25 % et atteint localement 70 %. On y retrouve aussi quelques rares zones contenant de l'akaganéite, en quantité au plus égale à 10 %.

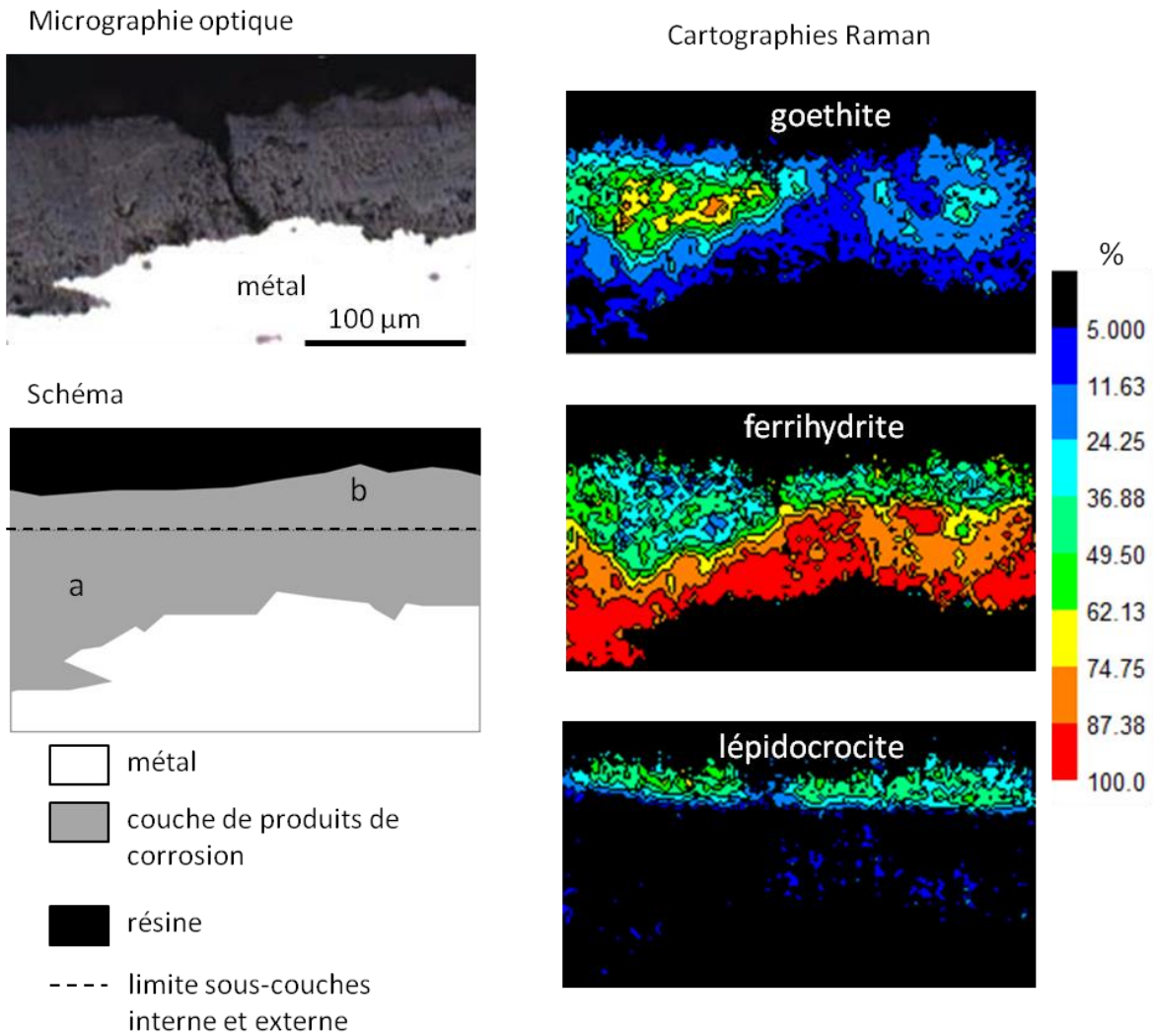


figure 78 : Cartographies quantitatives obtenues en micro-spectroscopie Raman sur une couche de produits de corrosion constituée de goethite, ferrihydrite et lépidocrocite. Le trait en pointillé matérialise le niveau moyen de la limite entre sous-couches interne (a) et externe (b).

tableau 16 : Résultats de quantification des phases dans les zones a (sous-couche interne) et b (sous-couche externe) définies sur le schéma de la figure 78. Les rapports des pourcentages des sous-couches interne et externe ont été calculés pour chaque phase.

sous-couche (cartographie figure 78)	% moyen				rapport % interne / % externe		
	G	F	L	autres*	G	F	L
interne (zone a)	21	77	3	0	1	1,8	0,1
externe (zone b)	21	44	35	0			

5. Comparaison des répartitions du phosphore et des phases

Le cas particulier du phosphore a déjà été évoqué dans le Chapitre 3, §B.3.b. Même dans les zones où il est présent à hauteur de plusieurs pourcents en masse, ni les analyses en micro-diffraction de rayons X, ni les analyses en micro-spectroscopie Raman n'ont permis de détecter de phases contenant du phosphore comme les apatites (phosphates de calcium). Afin de mettre en lumière d'éventuelles corrélations entre la présence/absence de phosphore et des différentes phases des produits de corrosion, et donc pour savoir sur quel type de produit de corrosion le phosphore peut avoir une influence, des cartographies élémentaires et structurales superposables ont été réalisées aux mêmes endroits en EDS au MEB et en micro-spectroscopie Raman.

Dans la sous-couche externe, la répartition du phosphore se présente généralement sous forme d'une ou de plusieurs couches superposées parallèles à l'interface métal/CPC, alternant des teneurs en phosphore élevées (2 à 10 wt%) et moins élevées (1 wt%) (figure 79) :

- Les zones très riches en phosphore sont composées de ferrihydrite à près de 90 %, en mélange avec de la goethite à environ 10 % (et, beaucoup plus rarement, de l'akaganéite, comme sur la figure 79) mais sans lépidocrocite ;
- En revanche, les zones plus pauvres en phosphore ne présentent pas de composition structurale type. Elles sont constituées de mélanges ferrihydrite/goethite/lépidocrocite (et ponctuellement akaganéite) dans des proportions très variables.

Donc, si les régions riches en phosphore (plusieurs pourcents en masse) sont toujours très riches en ferrihydrite, la réciproque n'est pas vraie : les régions très riches en ferrihydrite ne sont pas toujours riches en phosphore. De plus, les raisons de la morphologie de répartition du phosphore en multicouches ne sont pas établies.

Sous-couche de corrosion externe

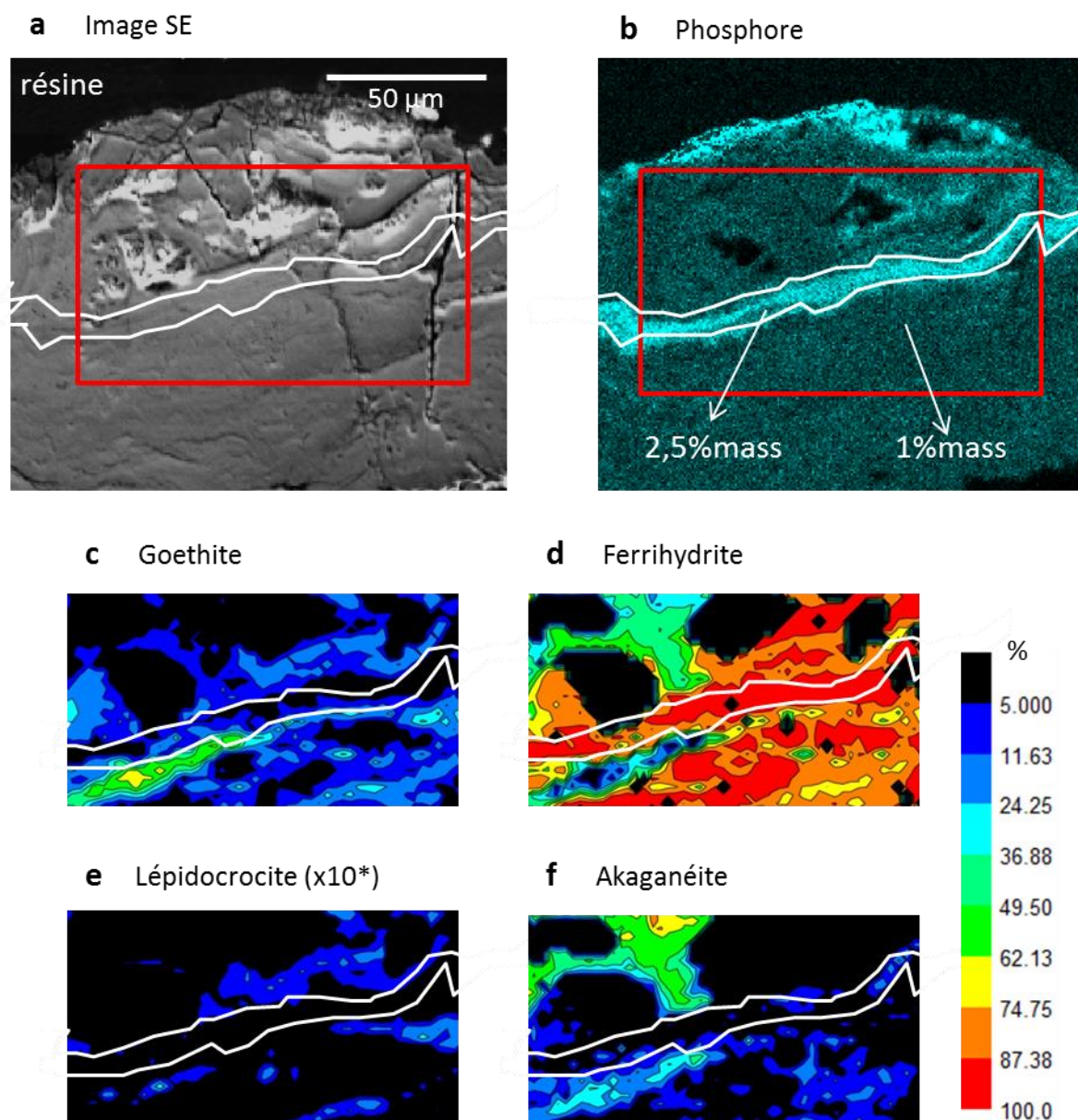


figure 79 : Image au MEB en électrons secondaires dans une zone de la sous-couche externe (image a), cartographie EDS correspondante du phosphore (image b, échelle de couleur relative), et cartographies quantitatives obtenues en micro-spectroscopie Raman sur la même zone (images c, d, e et f). La zone entourée d'un trait blanc correspond à la région la plus riche en phosphore.

Dans la sous-couche interne, l'amplitude des variations de teneurs en phosphore est de l'ordre de 0,5 wt% (figure 80d). La composition des zones les plus riches en phosphore diffère sensiblement de celle observée dans la sous-couche externe. Les teneurs en ferrihydrite et en goethite y sont très variables : 20 à 90 % pour la ferrihydrite, et 10 à 70 % pour la goethite (figure 80c). En revanche, on retrouve dans ces zones l'absence de lépidocrocite constatée dans les régions riches en phosphore de la sous-couche externe (figure 80e ; figure 80e).

Les cartographies des figure 80c et figure 80d ont été obtenues en traitant les cartographies originales de telle manière à ce que leurs points, de dimensions choisies 6 μm x 6 μm , soient superposables un à un. Pour les cartographies en micro-spectroscopie Raman, chaque point est obtenu en moyennant les quantifications réalisées sur 9 spectres de la cartographie originale. Pour la cartographie EDS du phosphore, chaque point est obtenu par quantification du spectre somme de l'ensemble des pixels qui lui correspondent sur la cartographie originale. Ces traitements permettent de tracer les graphes de corrélation, présentés en figure 81, entre le phosphore et les différentes phases, et ainsi de préciser les observations faites sur les cartographies :

- Les zones les plus riches en ferrihydrite (teneur supérieure à 70 % ; figure 80c et figure 81, zone z1) contiennent des quantités massiques de phosphore détectables (>0,2 wt%) ;
- Les zones les plus riches en lépidocrocite (teneur supérieure à 40 % ; figure 80c et figure 81, zone z2) contiennent des quantités massiques de phosphore non détectables (<0,2 wt%).

En prenant en compte l'ensemble de ces résultats, il semble donc que le phosphore accompagne aussi bien la ferrihydrite que la goethite, mais pas la lépidocrocite.

Sous-couche de corrosion interne

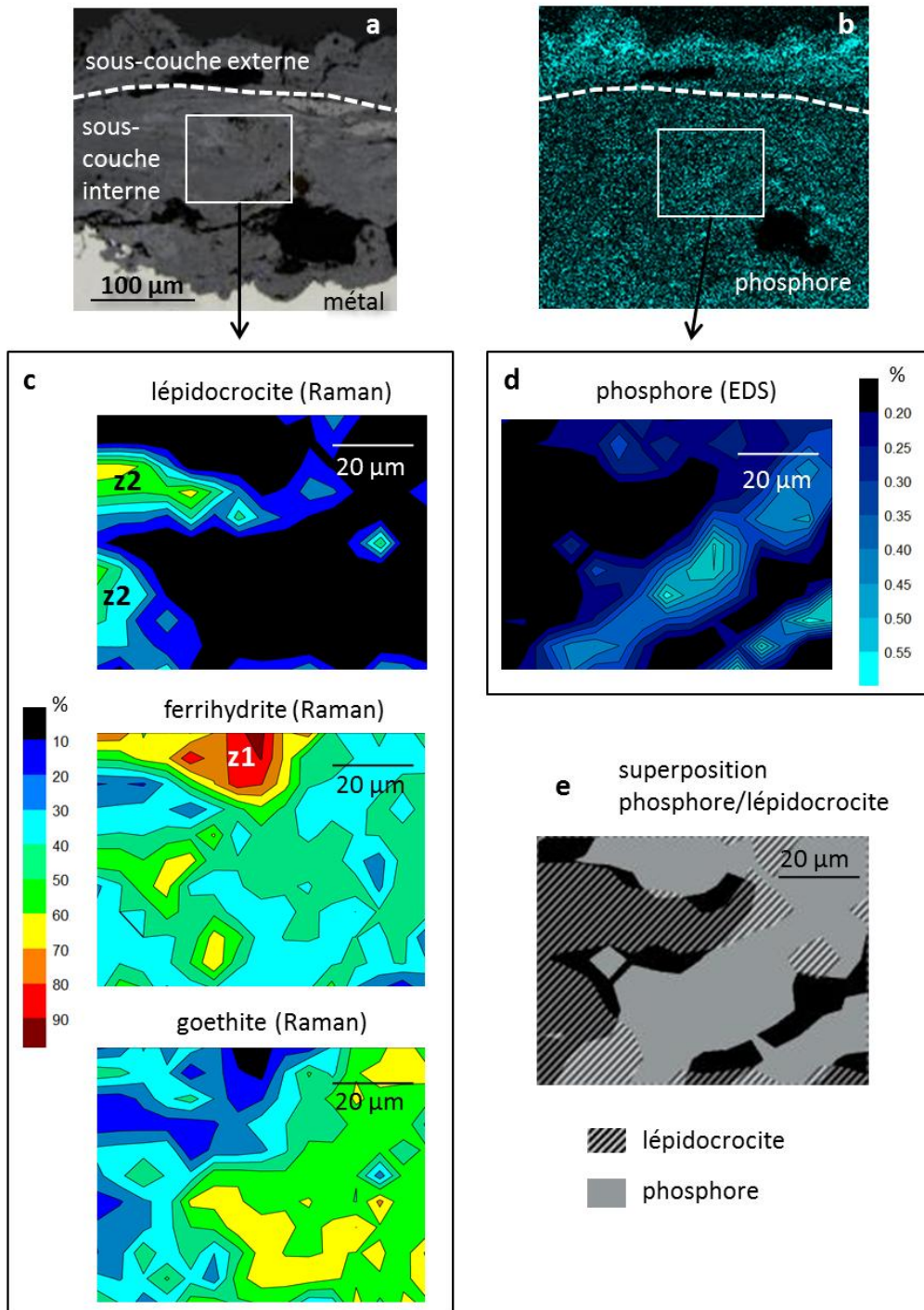


figure 80 : Cartographies EDS et Raman superposables obtenues sur la zone de la sous-couche interne repérée par un rectangle blanc. a : micrographie optique de l'ensemble de la couche de produits de corrosion dans la région étudiée (trait en pointillés : limite entre sous-couche externe et interne) ; b : cartographie EDS du phosphore correspondant à la micrographie a (échelle de couleur relative) ; c : cartographies obtenues en micro-spectroscopie Raman sur la zone repérée sur la micrographie a pour chaque phase détectée (points de $6\mu\text{m} \times 6\mu\text{m}$; la quantification en chaque point est obtenue en moyennant les quantifications réalisées à partir de 9 spectres de la cartographie originale) ; d : cartographie du phosphore superposable aux cartographies Raman (points de $6\mu\text{m} \times 6\mu\text{m}$ correspondant à un ensemble de pixels de la cartographie originale ; la quantification en chaque point est réalisée sur le spectre somme des pixels correspondants) ; e : schéma montrant à la fois les régions riches en phosphore et les régions riches en lépidocrocite dans la zone cartographiée.

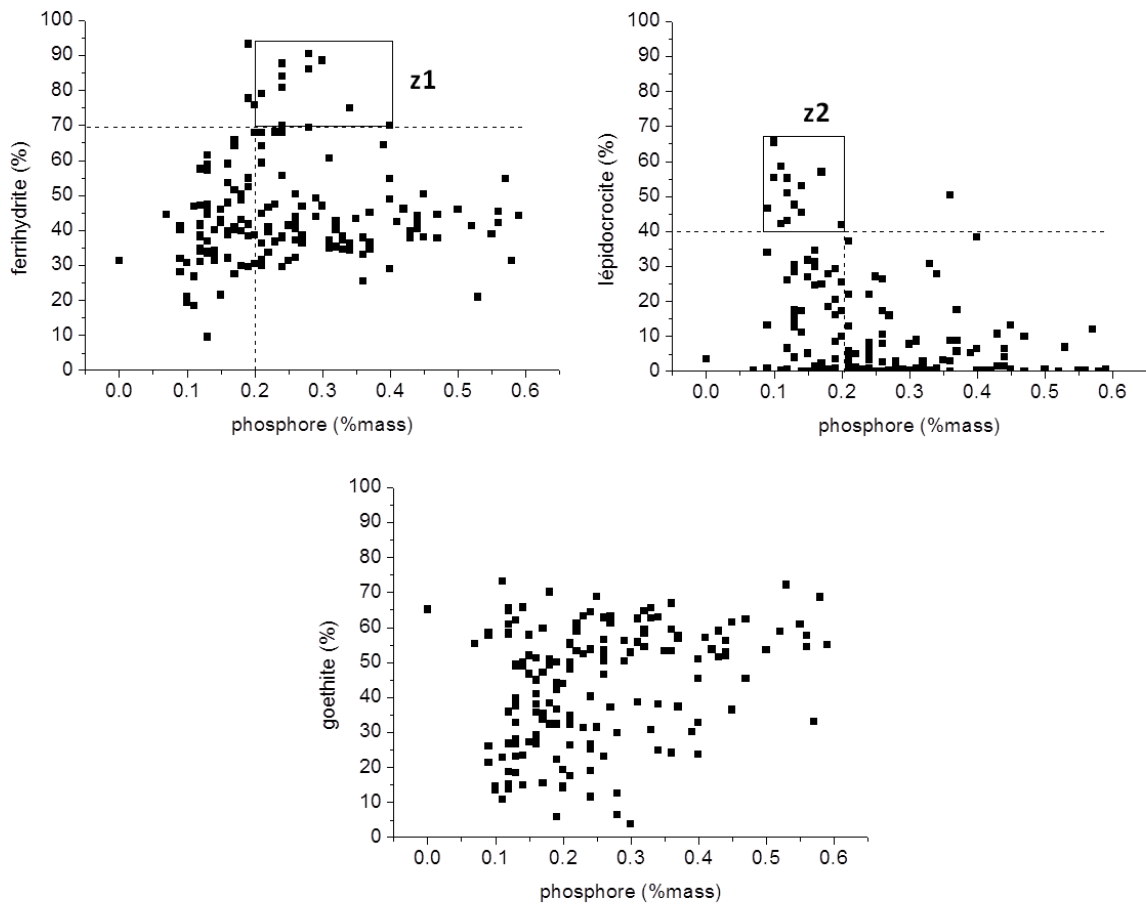


figure 81 : Graphiques de corrélation entre la teneur massique en phosphore (abscisses) et les quantités relatives en % des différentes phases (ordonnées), pour l'ensemble des points des cartographies EDS et Raman de la figure 80. Les groupes de points encadrés z1 et z2 correspondent globalement aux régions z1 et z2 repérées sur la figure 80.

6. Synthèse

Les CPC des agrafes de la cathédrale de Metz étudiées présentent donc une morphologie en plusieurs couches : une sous-couche interne et une sous-couche externe, séparées par endroits par les résidus d'une couche de produits de corrosion à chaud.

Les deux sous-couches, interne et externe, se distinguent à la fois par leur composition élémentaire, leur composition structurale et leur porosité visible en microscopie optique et électronique. Leurs principales caractéristiques sont résumées par la figure 82.

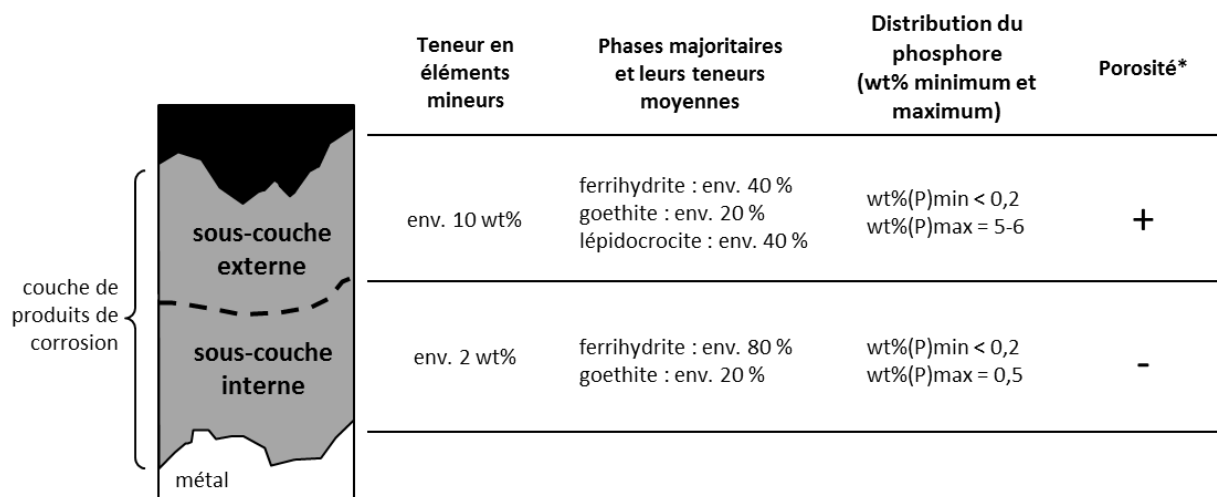


figure 82 : Schéma récapitulatif des caractéristiques principales des couches de produits de corrosion des agrafes en alliage ferreux de la cathédrale de Metz ; * : le + et le - indiquent les porosités relatives des sous-couches l'une par rapport à l'autre.

La teneur en éléments mineurs exogènes de la sous-couche externe, nettement supérieure à celle de la sous-couche interne, est en adéquation avec l'hypothèse de différence de porosité proposée pour expliquer la valeur sombre de la sous-couche externe sur les images en électrons rétrodiffusés. Ainsi, les éléments mineurs exogènes pénètrent facilement dans la sous-couche externe plus poreuse, à surface exposée à l'environnement plus développée, et moins facilement dans la sous-couche interne moins poreuse.

Dans chacune des deux sous-couches, les répartitions des éléments chimiques et des phases structurales présentent des hétérogénéités locales à l'échelle du micron et de la dizaine de microns. Ces hétérogénéités de composition sont susceptibles d'induire des différences de réactivité locales dans les CPC et donc d'avoir un impact sur les mécanismes de corrosion locaux.

Les propriétés de transport des CPC peuvent également varier localement. En certains endroits, l'interface métal/CPC peut être connectée directement au milieu extérieur par des fissures. En outre, le transport d'espèces réactives peut être modifié par d'importantes variations locales d'épaisseur des sous-couches externe et interne, dont les propriétés de porosité sont différentes (figure 82).

C. Propriétés de transport des couches de produits de corrosion

Les propriétés de transport des espèces ioniques et/ou moléculaires dissoutes, dans l'électrolyte au sein des CPC sont déterminantes dans les mécanismes de corrosion atmosphérique (cf. Chap.1-E.2). Dans le cas du dioxygène dissout en effet, deux espèces sont susceptibles de réduire le dioxygène pendant la phase humide du cycle de corrosion :

- le fer métallique, à l'interface métal/CPC ;
- des produits de corrosion réduits en espèces Fe(II) lors de la phase de mouillage.

Les endroits des CPC accessibles par le dioxygène dissout, et le temps nécessaire pour les atteindre sont donc des paramètres clés dans la compréhension de la corrosion atmosphérique. Il existe cependant très peu de données à ce sujet concernant les CPC formées sur le très long terme.

Dans le but d'étudier les propriétés de transport de telles CPC, des échantillons corrodés des agrafes de la cathédrale de Metz étudiées ont été insérés dans des cellules d'analyse *in situ* permettant de suivre par micro-fluorescence X la pénétration dans les CPC d'une espèce dissoute en solution aqueuse. La méthode, le montage et les paramètres expérimentaux sont décrits en détail dans le Chapitre 2, §D.2. La solution aqueuse utilisée pour ces expériences est une solution de bromure de potassium KBr, et l'espèce dissoute suivie est l'ion bromure.

1. Courbes de suivi du transport d'espèces dissoutes

Trois expériences de suivi du transport du brome par fluorescence X ont été réalisées, sur trois échantillons corrodés différents (échantillons 1, 2 et 3). Au terme de chaque expérience, on obtient une courbe d'évolution, au cours du temps, de l'intensité du spectre de fluorescence intégrée sur la région correspondant au pic $K\alpha$ du brome. Pour rappel, cette valeur d'intensité intégrée est désignée par l'abréviation $I(\text{Br})$ (cf. Chap.2-D.2).

Pour chacun des trois échantillons, la zone de la CPC suivie en micro-fluorescence X, de dimensions $30\ \mu\text{m} \times 50\ \mu\text{m}$, est localisée près de l'interface métal/CPC. Elle a été choisie non seulement dans une région ne présentant pas de fissure visible, mais aussi de manière à avoir une épaisseur de CPC la

plus importante possible (environ 200-250 μm pour les trois échantillons). La zone sélectionnée sur l'échantillon 1 est présentée en figure 83, et les zones sélectionnées sur les échantillons 2 et 3 sont présentées en annexes (cf. Annexe 2).

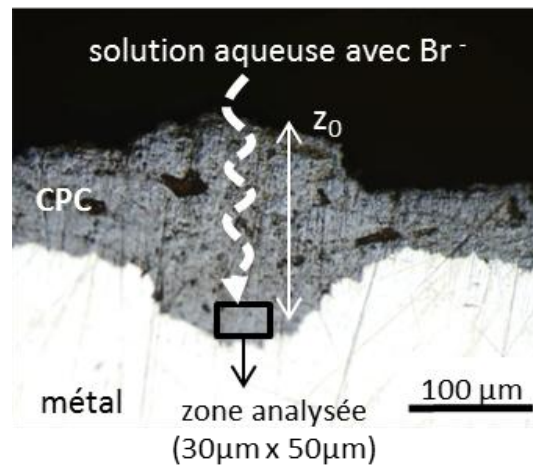


figure 83 : Micrographie optique de la couche de produits de corrosion (CPC) de l'échantillon 1 autour de la zone sondée en micro-fluorescence X. La taille de la zone sondée est de 30 μm x 50 μm . z_0 désigne la profondeur moyenne de la zone sondée par rapport à l'interface CPC/solution circulante.

La figure 84 montre la courbe de $I(\text{Br}^-)$ obtenue avec l'échantillon 1. Les courbes obtenues avec les échantillons 1 et 2 sont données en annexes (cf. Annexe 2). Cette courbe présente une interruption entre 1500 et 2600 minutes due à une défaillance technique du matériel. Compte tenu de la durée des expériences — environ 3 à 5 jours — et de la fréquence des incidents techniques, aucune des trois expériences n'a malheureusement permis d'obtenir de courbe continue.

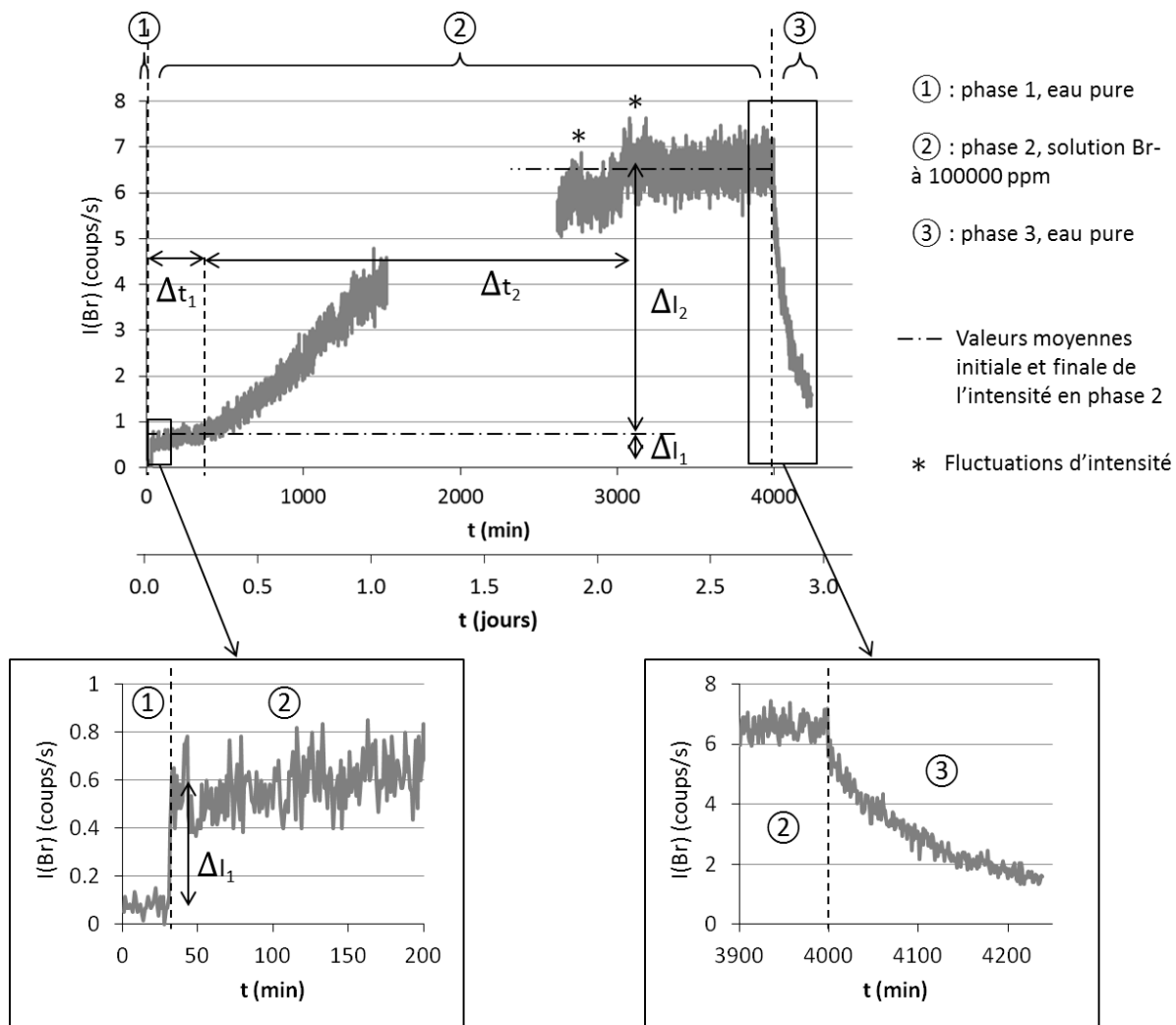


figure 84 : Courbe de l'intensité du spectre de fluorescence intégrée sur la région correspondant au pic $\text{K}\alpha$ du brome ($I(\text{Br})$) en fonction du temps. La zone sondée est celle représentée sur la figure 83 (échantillon 1). Phase 1 : mesure du bruit de fond de $I(\text{Br})$ sur la couche de produits de corrosion (CPC) lorsque la solution circulante est de l'eau pure. Phase 2 : la solution circulante est la solution de KBr ; on observe une 1^{ère} phase de pénétration du brome dans la CPC avec une montée instantanée de $I(\text{Br})$ et un pseudo-plateau de durée Δt_1 , puis une 2^{ème} phase de pénétration du brome dans la CPC avec une montée de $I(\text{Br})$ lente, de durée Δt_2 , et l'atteinte d'une nouvelle valeur moyenne maximale de $I(\text{Br})$; l'interruption de la courbe est due à un problème technique. Phase 3 : la solution de KBr est remplacée par de l'eau pure ; la CPC se vide rapidement du brome. Les paramètres Δt_1 , Δt_2 , ΔI_1 et ΔI_2 sont donnés dans le tableau 17 pour les 3 échantillons sur lesquels des expériences de transport ont été menées.

En observant les courbes de $I(\text{Br})$ des trois échantillons, on constate que, pour chacune des phases de l'expérience, leur allure générale présente de grandes similarités.

- *Phase 1 :*

La solution circulante est de l'eau pure. Les mesures réalisées correspondent donc au blanc de $I(\text{Br})$ et au bruit de fond des spectres de XRF. La valeur moyenne de ce blanc est constante, de valeur environ égale à $0,1 \pm 0,1$ coups/s.

- *Phase 2 :*

Lorsque l'eau pure est remplacée par la solution de KBr, la valeur moyenne de $I(\text{Br})$ augmente d'environ $\Delta I_1 = 0,5 \pm 0,1$ coups/s en moins d'une minute. Cette valeur de ΔI_1 est invariante sur l'ensemble des trois expériences réalisées (tableau 17). La valeur moyenne de $I(\text{Br})$ est ensuite constante, avec une valeur d'environ $0,6 \pm 0,1$ coups/s, sur une durée Δt_1 qui, elle, varie considérablement selon l'expérience : de 500 à 2500 minutes (soit de 0,3 à 1,7 jours).

Après un certain temps, la valeur moyenne de $I(\text{Br})$ recommence à augmenter pendant une durée Δt_2 très supérieure à Δt_1 avant d'atteindre un plateau d'intensité variable : $6,5 \pm 0,5$ coups/s pour l'échantillon 1, et $2 \pm 0,5$ coups/s pour les échantillons 2 et 3. Les durées Δt_2 sont d'environ 2700 ± 200 minutes à 3000 ± 500 minutes (soit 1,7 à 2,4 jours) pour les trois expériences, et elles ne sont pas classées dans le même ordre que les valeurs de Δt_1 . On observe également, tout au long de la montée, des fluctuations de la valeur moyenne $I(\text{Br})$ de l'ordre d'1 coup/s sur quelques centaines de minutes (fluctuations repérées par des astérisques sur la figure 84).

- *Phase 3 (pour les échantillons 1 et 3) :*

La solution de KBr est remplacée à nouveau par de l'eau pure, afin d'observer le transport des ions bromure dans le sens inverse, à savoir de la CPC vers l'eau pure circulante. On constate alors que la valeur moyenne de $I(\text{Br})$ diminue rapidement, respectivement en 200 et 300 minutes pour les échantillons 1 et 3. Compte tenu de l'altération progressive des cellules au cours du temps (reprises de corrosion, formation de bulles entre l'échantillon et l'adhésif...), il n'a pas été possible de continuer les mesures pour mettre clairement en évidence le plateau final de cette phase.

tableau 17 : Paramètres Δt_1 , Δt_2 , ΔI_1 et ΔI_2 , définis en figure 84, pour les 3 échantillons sur lesquels des expériences de transport ont été menées. *: valeurs obtenues par interpolation de la valeur moyenne maximale de $I(\text{Br})$ atteinte en phase 2 ; **: valeurs obtenues par extrapolation ; ***: échantillon examiné au MEB en EDS.

	échantillon 1	échantillon 2	échantillon 3
ΔI_1 : amplitude de la 1 ^{ère} montée	0,5 ±0,1 coups/s	0,5 ±0,1 coups/s	0,5 ±0,1 coups/s
Δt_1 : début de la 2 ^{ème} montée	400 ±100 min	2500 ±100 min	1000 ±300 min**
Δt_2 : durée de la 2 ^{ème} montée*	2700 ±200 min	3000 ±500 min	3000 ±400 min
ΔI_2 : amplitude de la 2 ^{ème} montée*	6 ±0,5 coups/s	1,5 ±0,5 coups/s	1,5 ±0,5 coups/s
Δt_3 : durée de la descente**	300 ±50 min	***	200 ±50 min

Comme cela a déjà été évoqué plus haut, l'échantillon 2 a été analysé en EDS au MEB à la fin de la phase 2 afin d'observer la répartition du brome dans la CPC. La surface analysée a préalablement été débarrassée des résidus de colle de l'adhésif par un nettoyage avec un papier absorbant fin imbibé d'éthanol. La figure 85 montre une cartographie EDS du brome dans la CPC, et les résultats de quantification du fer et du brome sur un profil EDS allant de l'interface CPC/milieu extérieur jusqu'au métal. On constate que l'ensemble de la CPC est enrichie en brome, avec des teneurs moyennes supérieures ou égales à 1 wt%. On observe en outre la présence de grains riches en brome (plusieurs pourcents en masse) dans une partie des pores de la CPC. Ces analyses montrent donc qu'à la fin de la phase 2, les ions bromures ont bien pénétré dans l'ensemble de la CPC, jusqu'à l'interface avec le métal, et suggèrent que la porosité est répartie de manière hétérogène.

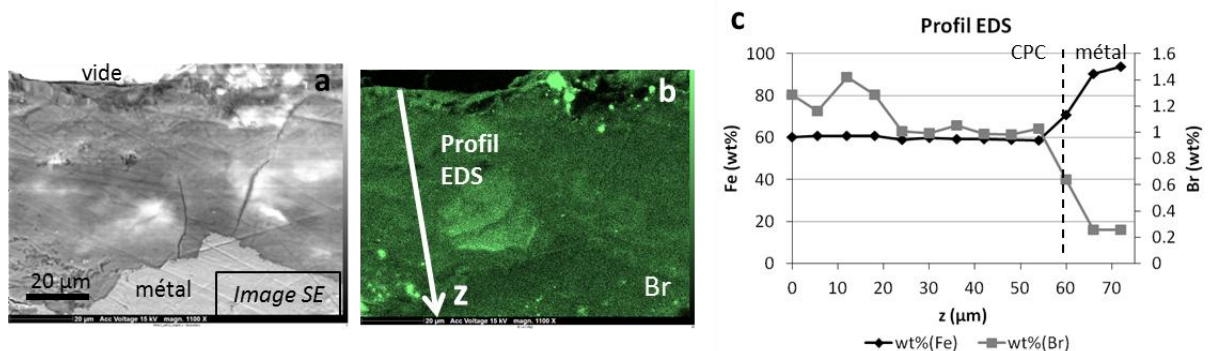


figure 85 : Cartographie et profil EDS du brome sur la couche de produits de corrosion de l'échantillon 2 à la fin de la phase 2 de l'expérience de transport (figure 84). a : image en électrons secondaires ; b : cartographie EDS correspondante du brome avec repérage du profil EDS ; c : profil EDS (points de dimensions 10μm x 6μm).

2. Comportement en transport

L'étude des courbes de $I(\text{Br})$ obtenues lors des trois expériences de transport et la comparaison de leurs paramètres Δt_1 , Δt_2 , ΔI_1 et ΔI_2 donnent un ensemble d'informations concernant le transport d'espèces dissoutes dans les CPC.

La première remarque que l'on peut faire est que le profil des courbes n'est absolument pas symétrique pour les phases 2 et 3 (que l'on nommera respectivement par la suite "phase de remplissage" et "phase de vidage" par abus de langage) (figure 84). Les modes de transport des ions bromures, de la solution de KBr vers la CPC d'une part, et de la CPC vers l'eau pure d'autre part, sont donc vraisemblablement différents. En particulier, le profil de la phase de remplissage semble bien plus complexe que celui de la phase de vidage.

a. Phase de remplissage

Les profils des courbes en phase de remplissage présentent donc, pour les trois échantillons, un certain nombre de points communs : première augmentation ΔI_1 de la valeur moyenne de $I(\text{Br})$ — quasi-instantanée à l'échelle de la durée d'acquisition —, premier plateau de la valeur moyenne de $I(\text{Br})$, puis seconde augmentation ΔI_2 , et atteinte d'une valeur moyenne maximale de $I(\text{Br})$. Outre ces similarités, les trois profils présentent malgré tout des différences marquées. Les durées du premier plateau et de la seconde augmentation de $I(\text{Br})$ ainsi que l'amplitude de cette seconde augmentation d'intensité sont très variables selon les échantillons. De plus, les profils sont ponctués de fluctuations de valeurs moyennes de $I(\text{Br})$ imprévisibles et non reproductibles. De telles fluctuations ne semblent pas dues à des variations d'intensité du faisceau de rayons X incident dont la stabilité a été établie (cf. Chap.2-D.2).

La première augmentation ΔI_1 de la valeur moyenne de $I(\text{Br})$ juste après le remplacement de l'eau par la solution de KBr est très rapide, et un premier plateau est atteint en moins d'une minute. Deux hypothèses peuvent permettre d'expliquer ce comportement. La première est celle de la pénétration d'ions bromures dans la colle de l'adhésif qui ferme la cellule expérimentale (cf. Chap.2-D.1). Afin de vérifier cette hypothèse, une mesure d'une minute a été réalisée au niveau du métal recouvert par l'adhésif. Cette mesure a été faite sur une zone du métal située juste en-dessous de la CPC de l'échantillon 2, environ 20 heures après le remplacement de l'eau pure par la solution de KBr, pendant la phase 2. La valeur de $I(\text{Br})$ obtenue est comparable à celle du blanc mesuré en phase 1. Les ions bromures ne pénètrent donc pas en quantité détectable dans la colle de l'adhésif. La deuxième hypothèse pour expliquer la première augmentation ΔI_1 quasi-instantanée de la valeur

moyenne de $I(\text{Br})$ est celle de la diffusion des ions bromures dans l'eau contenue dans les plus grosses fissures de la CPC ouvertes sur le milieu extérieur. Considérant la taille de ces fissures — plusieurs microns de largeur (cf. Chap.3-B.1.b) —, on peut supposer que le coefficient de diffusion apparent est très proche de celui des ions bromures dans l'eau, à savoir $1,5 \cdot 10^{-9} \text{ m}^2/\text{s}$, et donc que l'intensité finale de ce phénomène de diffusion est atteinte dans un temps inférieur à la minute. Si les régions des CPC analysées dans les trois expériences ne présentent pas de fissure apparente débouchant sur le milieu extérieur dans le plan de la section polie, il est possible que de telles fissures soient présentes sous la surface, dans le volume de la CPC, et qu'elles aient une influence sur le transport des espèces dissoutes dans la zone sondée par le faisceau de rayons X. Dans ce cas, on devrait retrouver un saut d'intensité d'amplitude ΔI_1 similaire au début de la phase de vidage, ce qui est difficile à apprécier étant donné la pente de la courbe au début de la phase de vidage (figure 84). De plus, l'invariance de l'amplitude ΔI_1 de l'intensité semble en contradiction avec l'hétérogénéité de répartition des fissures dans les CPC (cf. Chap.3-B.1.b). Cette amplitude devrait en effet varier avec la fraction volumique correspondant aux fissures dans la région sondée, fraction qui n'a aucune raison d'être identique pour les trois échantillons. À ce stade, le premier saut de $I(\text{Br})$ n'a pas trouvé d'explication plus satisfaisante.

La longueur Δt_1 du plateau de valeur moyenne de $I(\text{Br})$ entre la première augmentation rapide ΔI_1 et la seconde ΔI_2 beaucoup plus lente est également une caractéristique remarquable du profil des courbes de $I(\text{Br})$ en phase de remplissage. Pourquoi l'augmentation la plus importante de $I(\text{Br})$ a-t-elle lieu plusieurs centaines, voire plusieurs milliers de minutes après le remplacement de l'eau par la solution de KBr ? Les hypothèses envisagées pour expliquer un tel blocage du transport sont au nombre de trois. La première est celle d'une modification physico-chimique progressive des CPC en milieu aqueux, permettant de débloquent des chemins de transport, comme par exemple une dissolution de certains produits de corrosion. La seconde est celle d'un mouillage très lent des CPC. La circulation d'eau pure (phase 1) sur les échantillons 1 et 2 n'ayant duré que 45 minutes — durée qui pourrait se révéler insuffisante pour équilibrer le système CPC/eau pure —, l'expérience sur l'échantillon 3 a été réalisée avec une circulation d'eau pure de durée environ égale à 66 heures (près de 4000 minutes) avant le remplacement par la solution de KBr, soit presque deux fois plus longtemps que la valeur maximale de Δt_1 évaluée à partir des courbes des échantillons 1 et 2 (tableau 17). On suppose donc qu'après 66 heures dans l'eau pure, le système CPC/eau pure est équilibré. Malgré cela, la courbe de l'échantillon 3 présente toujours un plateau de longueur conséquente (plus de 700 minutes) avant la seconde augmentation ΔI_2 de valeur moyenne de $I(\text{Br})$. Ce plateau ne semble donc pas être lié à l'exposition des CPC à l'eau pure, mais plutôt à la présence de bromure de potassium dans la solution aqueuse par laquelle elle est remplacée. Il est en effet

possible que la forte concentration ionique de la solution de KBr (1,3 mol/L) soit à l'origine d'interactions complexes, entre les ions bromures et les autres espèces chimiques en présence, qui ralentiraient fortement la pénétration des ions bromures dans les CPC. C'est ce que l'on appelle un effet de barrière osmotique [171-173]. Il faudrait, pour vérifier cette troisième hypothèse, réaliser une expérience supplémentaire avec une solution de KBr beaucoup plus diluée, ce qui poserait des problèmes de détection du brome dans les CPC par fluorescence X sur les temps d'acquisition très courts nécessaires à l'expérience dynamique.

La dernière caractéristique récurrente des profils de la courbe de $I(\text{Br})$ en phase de remplissage est la présence d'un certain nombre de fluctuations de valeur moyenne de l'ordre d'1 coup/s sur quelques centaines de minutes (fluctuations repérées par des astérisques sur la figure 84). Comme cela a déjà été évoqué un peu plus haut, ces fluctuations ne semblent pas dues à des variations d'intensité du faisceau de rayons X incident. Si leur origine reste indéterminée, il se pourrait qu'elles résultent d'effets de dissolution et de précipitation locaux.

Eu égard à la complexité des profils des courbes de $I(\text{Br})$ en phase de remplissage, le transport des ions bromures ne peut correspondre à un unique processus de diffusion. Il résulte très certainement d'une superposition ou d'un couplage complexe de plusieurs phénomènes. Un certain nombre d'hypothèses concernant les phénomènes susceptibles d'expliquer certaines caractéristiques récurrentes du profil en phase de remplissage ont été invalidées. En revanche, la longueur Δt_1 du plateau de valeur moyenne de $I(\text{Br})$ entre la première augmentation ΔI_1 et la seconde ΔI_2 pourrait s'expliquer par un ralentissement de la pénétration des ions bromures dans les CPC, dû à des interactions parasites avec d'autres espèces chimiques en présence. Cette dernière hypothèse reste cependant difficile à vérifier.

b. Phase de vidage

Les courbes de $I(\text{Br})$ en phase de vidage présentent des profils moins complexes que ceux observés en phase de remplissage.

Pour les deux échantillons — échantillon 1 et échantillon 3 —, on peut supposer dans une première approche que la décroissance de la valeur moyenne de $I(\text{Br})$ pendant la phase de vidage correspond à une loi de transport par diffusion des ions bromures dans les CPC.

Afin de déterminer le coefficient de diffusion apparent des ions bromures dans ces couches, les courbes en phase de vidage ont été modélisées. Plusieurs modèles relativement simples,

correspondant à des modes de diffusion sensiblement différents mais cohérents avec la morphologie et les propriétés des CPC, ont été testés. D'autres modèles plus complexes pourraient évidemment convenir, mais il serait alors difficile d'associer chaque paramètre à une réalité physico-chimique. Les modèles testés sont au nombre de trois¹ (figure 86).

Modèle linéaire confiné :

Ce modèle de diffusion est le plus simple des trois. La diffusion se fait dans une CPC homogène d'épaisseur 250 μm et de coefficient de diffusion apparent D , à partir de l'interface CPC/milieu extérieur, et perpendiculairement à cette interface (figure 86). La concentration en ions bromures est intégrée entre 220 et 250 μm de profondeur, ce qui correspond à la taille et à la position de la zone sondée par micro-fluorescence X dans les échantillons.

L'ajustement des courbes-modèles obtenues sur les courbes expérimentales donne des coefficients de diffusion apparents respectivement égaux à 7.10^{-12} m^2/s et 1.10^{-11} m^2/s pour les échantillons 1 et 3 (figure 87). Cependant, on constate que les courbes-modèles obtenues n'ont pas le même profil que les courbes expérimentales au début de la diffusion. En effet, la source d'ions bromures étant située à une distance de plus de 200 μm dans ce modèle, les espèces diffusantes mettent un certain temps à arriver dans la zone d'observation, d'où la pente nulle à l'origine des courbes-modèles.

On ne retrouve pas cette pente nulle à l'origine sur les courbes expérimentales : $I(\text{Br})$ chute brutalement dès le remplacement de la solution de KBr par de l'eau pure. Ceci amène à considérer des modèles de diffusion pour lesquels il existe une source de brome à l'intérieur ou au bord de la zone observée. C'est le cas des deux modèles suivants.

Modèle linéaire semi-infini :

Dans ce modèle, la diffusion est considérée comme étant instantanée dans une fissure remplie d'eau, perpendiculaire à l'interface CPC/milieu extérieur (figure 86). En réalité, le coefficient de diffusion des ions bromures dans l'eau est tel que la vitesse de transport est beaucoup plus rapide dans la fissure que dans la CPC. Puis les ions bromures diffusent à partir de cette fissure dans la CPC, parallèlement aux plans des interfaces CPC/milieu extérieur et CPC/métal. La CPC est homogène de coefficient de diffusion apparent D , et de dimension infinie dans la direction de la diffusion en

¹ La diffusion est ici considérée, en première approximation, comme un phénomène symétrique en phases de remplissage et de vidage. Ainsi, les schémas de la figure 86 sont représentés dans le cas d'un remplissage mais permettent de décrire le comportement diffusif en phase de vidage.

partant de la fissure. La concentration en ions bromures est intégrée sur 25 μm à partir de la fissure, ce qui correspond à la taille de la zone sondée par micro-fluorescence X dans les échantillons.

La figure 87 montre les courbes-modèles obtenues ajustées sur les courbes expérimentales. Les coefficients de diffusion qui découlent des ajustements sont de 6.10^{-14} m^2/s pour l'échantillon 1, et de 2.10^{-13} m^2/s pour l'échantillon 2. Là encore, les courbes-modèles n'ont pas tout à fait le même profil que les courbes expérimentales. Les pentes dans les premières parties des deux courbes expérimentales sont plus faibles que celles des courbes-modèles.

Modèle sphérique :

La CPC dans ce modèle se présente sous la forme d'un empilement compact de sphères homogènes de diamètre d et de coefficient de diffusion apparent D (figure 86). La diffusion des ions bromures dans l'eau entre les sphères est supposée instantanée pour la même raison que dans la fissure du modèle 1D linéaire semi-infini. Les ions bromures diffusent ensuite radialement dans les sphères à partir de leur surface. La concentration en ions bromures est intégrée sur une sphère entière. Le modèle n'a donc de sens que si le diamètre des sphères est inférieur aux dimensions de la zone sondée en fluorescence X.

L'ajustement des courbes-modèles sur les courbes expérimentales fournit le rapport D/d^2 , d étant la distance sur laquelle la diffusion a lieu. Dans le cas des modèles linéaires confiné et semi-infini, le coefficient de diffusion apparent D de la CPC s'obtient aisément, puisque la distance d est un paramètre connu : elle est égale à l'épaisseur de la CPC dans le cas du modèle confiné, soit $d = 250$ μm , et elle est infinie dans le cas du modèle semi-infini. Dans le modèle sphérique en revanche, la valeur de d correspond au diamètre des sphères, paramètre difficile à évaluer à partir de l'observation de la CPC. Le coefficient de diffusion apparent déduit pour la CPC dépend alors de la dimension choisie pour les sphères.

Contrairement aux modèles précédents, les deux courbes expérimentales sont modélisées de façon très satisfaisante. On peut supposer que les interstices entre les sphères représentent un réseau de fissures microscopiques de la CPC. Dans ce cas, l'examen visuel des micrographies optiques (figure 63) et des images en électrons rétrodiffusés (figure 65) permet d'évaluer les écarts entre les plus grosses fissures de la CPC. La valeur de 10 μm semble en effet beaucoup trop faible, et la valeur de 100 μm est beaucoup trop élevée compte tenu de l'épaisseur moyenne des CPC (environ 100 μm). Le tableau 18 donne les valeurs des coefficients de diffusion apparents pour des tailles de sphères

variant entre 20 et 50 μm , les valeurs supérieures à 50 μm n'étant pas réalistes compte tenu des dimensions de la zone sondée en micro-fluorescence X (30 μm x 50 μm). Les coefficients de diffusion correspondants pour les échantillons 1 et 3 s'échelonnent entre $5 \cdot 10^{-15} \text{ m}^2/\text{s}$ et $5 \cdot 10^{-14} \text{ m}^2/\text{s}$. On peut donc estimer l'ordre de grandeur des coefficients de diffusion apparents obtenus par ce modèle à $10^{-14} \text{ m}^2/\text{s}$.

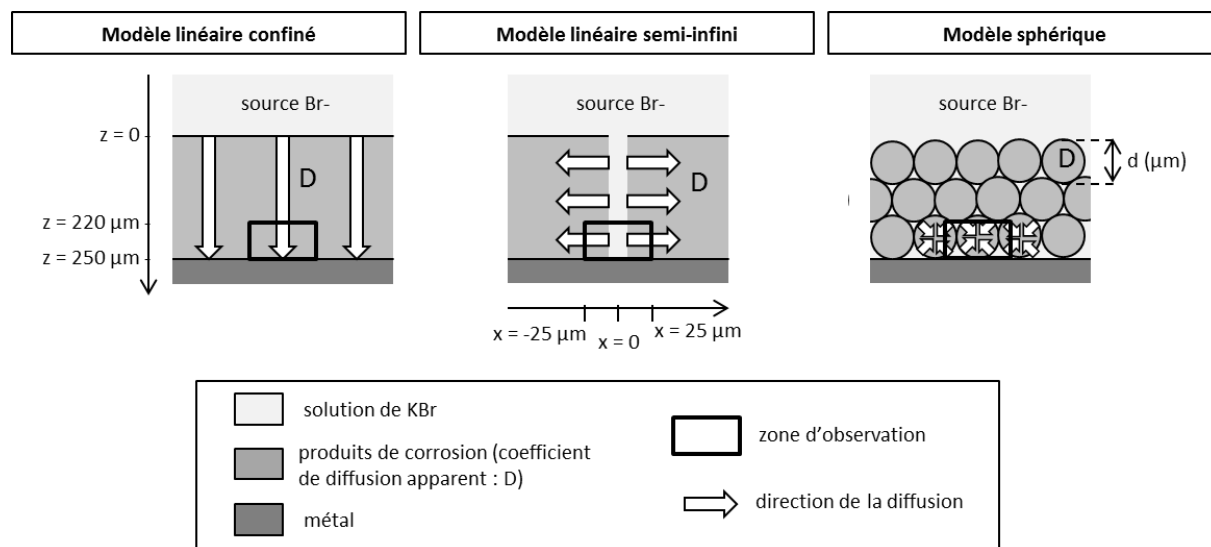


figure 86 : Schémas correspondant aux modèles de diffusion testés sur les courbes $I(\text{Br}) = f(t)$ (phases de vidage) des échantillons 1 et 3.

tableau 18 : Calcul des coefficients de diffusion en fonction de la taille des sphères pour le modèle de diffusion sphérique des courbes de suivi de transport des ions bromures (cf. figure 87).

diamètre des sphères d (μm)	Coefficient de diffusion apparent (m^2/s)	
	échantillon 1	échantillon 3
20	8E-15	5E-15
30	2E-14	1E-14
40	3E-14	2E-14
50	5E-14	3E-14

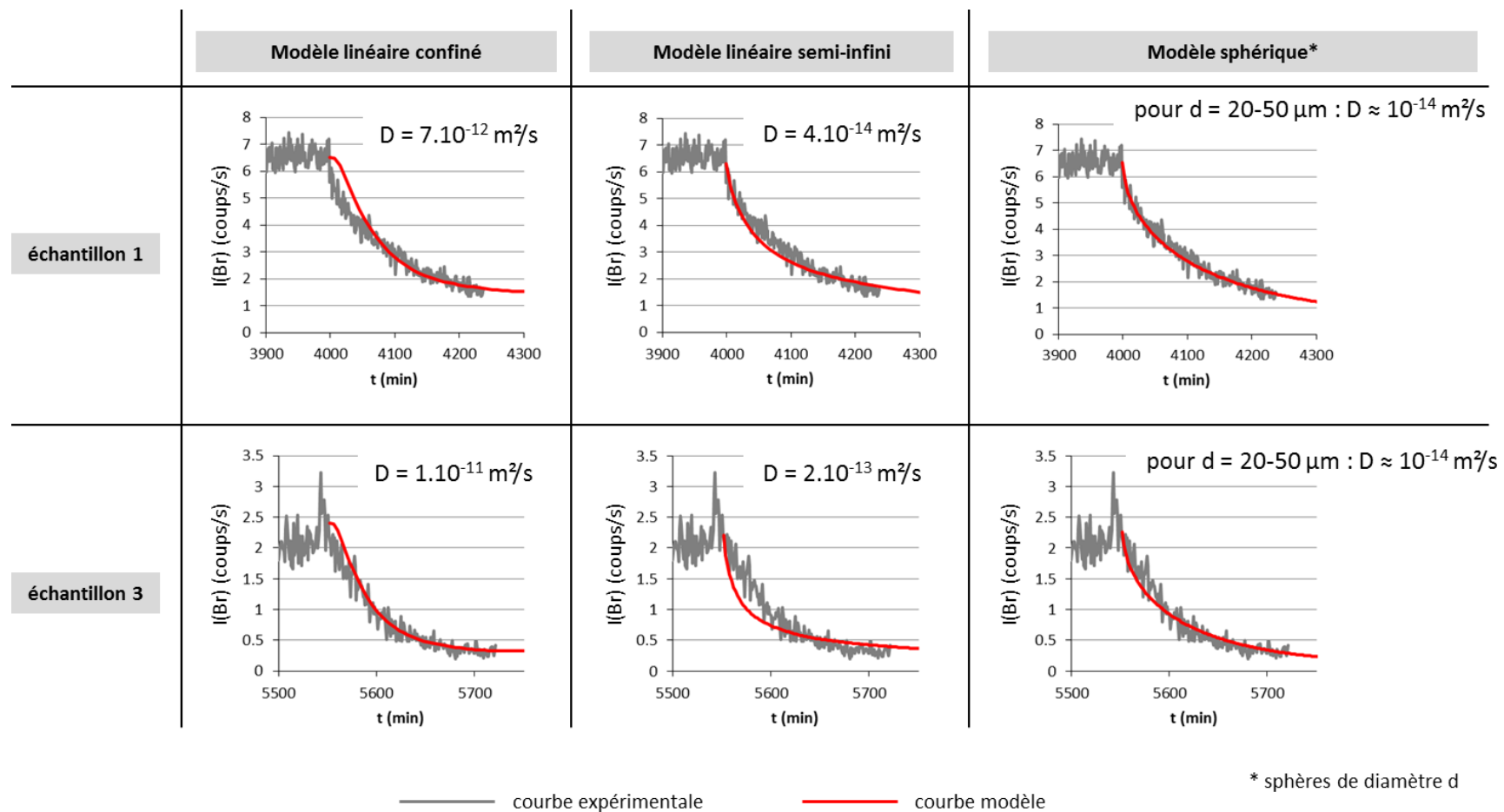


figure 87 : Résultats de modélisation des courbes de suivi de transport des ions bromures dans les couches de produits de corrosion (CPC) des échantillons 1 et 3. Trois modèles de diffusion ont été testés pour chaque échantillon. Pour chaque couple échantillon/modèle, l'ajustement de la courbe-modèle (en rouge) sur la courbe expérimentale (en gris) permet de déterminer un coefficient de diffusion apparent de la CPC.

Les expériences de suivi du transport d'ions bromures dans les CPC ont donc mis en évidence une dissymétrie dans le comportement du système lors du transport des ions bromures dans les CPC en phase de remplissage et en phase de vidage. La courbe de $I(\text{Br})$ obtenue en phase de remplissage résulte vraisemblablement d'un couplage complexe de la diffusion dans les CPC avec d'autres phénomènes physico-chimiques qui pourraient être liés à la forte concentration ionique de la solution de KBr, et que l'on peut donc écarter dans le cas du transport du dioxygène atmosphérique dissout dans l'eau.

Dans le cas de la phase de vidage, les courbes de $I(\text{Br})$ présentent des profils moins complexes que ceux observés en phase de remplissage. On peut supposer dans une première approche que la décroissance de la valeur moyenne de $I(\text{Br})$ pendant cette phase correspond à une loi de transport par diffusion des ions bromures dans les CPC. La modélisation de la courbe de $I(\text{Br})$ en phase de vidage donne des valeurs de coefficients de diffusion qui varient de plusieurs ordres de grandeur selon le modèle utilisé. Ces valeurs, ainsi que le parallèle avec le transport des espèces dissoutes dans l'eau des pores de la CPC, seront discutés dans le paragraphe IV.B.

D. Réactivité chimique des couches de produits de corrosion

L'étude de la composition des CPC des agrafes de la cathédrale de Metz étudiées, décrite dans le paragraphe B.4.b, a montré que ces CPC sont particulièrement riches en phases potentiellement réactives en réduction, en particulier ferrihydrite (80 % environ en moyenne) et lépidocrocite (5 % environ en moyenne) (cf. Chap.1-C.7).

Les paragraphes suivants exposent les résultats d'expériences ayant pour objectif d'affiner la compréhension du rôle des phases constituant les CPC dans les mécanismes de corrosion atmosphérique.

1. Étude du comportement des CPC en réduction *in situ*

Pendant la phase de mouillage du cycle de corrosion atmosphérique, le fer métallique s'oxyde, mais le dioxygène ne peut vraisemblablement pas jouer le rôle d'oxydant (cf. Chap.1-E.1 et 2). Ce paragraphe présente les résultats d'un test expérimental permettant de montrer que les phases réactives des CPC en contact avec le métal peuvent jouer ce rôle d'oxydant et se réduire.

Ce test expérimental est décrit en détail dans le Chapitre 2, §D.3. Il consiste à observer *in situ* en micro-spectroscopie Raman l'évolution d'une zone riche en phases réactives à l'interface métal/CPC, en milieu aqueux désaéré, et donc réducteur (figure 89). Pour ce faire, un échantillon corrodé d'une agrafe de la cathédrale de Metz a été inséré dans une cellule expérimentale de manière à pouvoir simultanément :

- faire circuler l'eau désaérée en surface de la CPC pendant plusieurs jours ;
- réaliser régulièrement des cartographies spectrales superposables de la zone choisie : avant le test, après 1, 2, 6 et 9 jours, et après exposition à l'air ambiant pendant 1 jour.

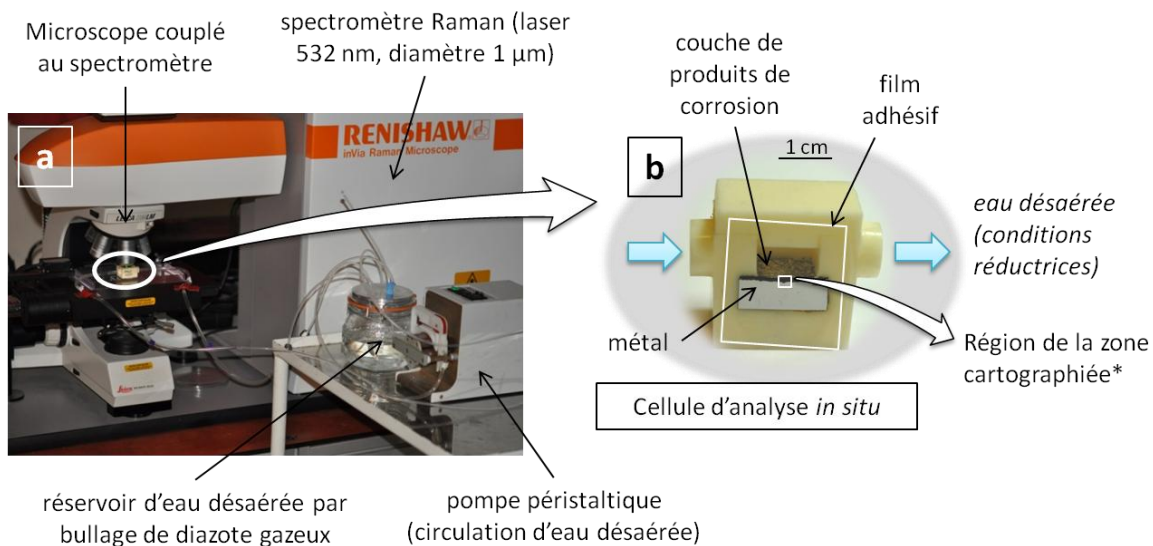


figure 88 : a : Montage expérimental pour le test de réduction suivi par micro-spectroscopie Raman ; b : détail de la cellule expérimentale dans laquelle l'échantillon est inséré ; * : région de la zone de la CPC cartographiée en micro-spectroscopie Raman et présentée en figure 89.

La figure 89 montre une micrographie optique de cette zone, d'épaisseur environ 80 μm, et sans grosse fissure apparente susceptible de relier directement l'interface métal/CPC au milieu extérieur.

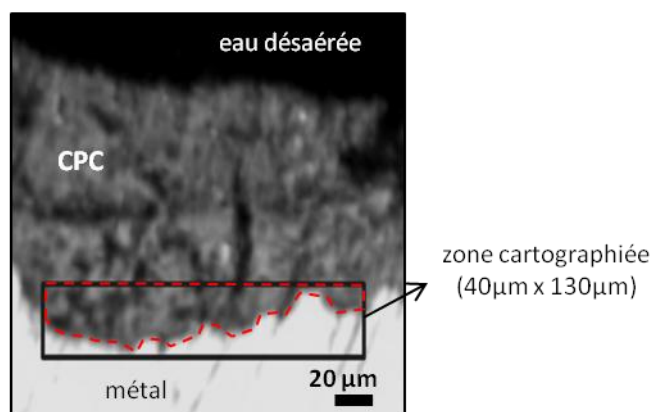


figure 89 : Micrographie optique de la région de la couche de produits de corrosion (CPC) avec la zone dont l'évolution a été suivie par acquisitions de cartographies en micro-spectroscopie Raman pendant le test de comportement en milieu aqueux désaéré. Cette zone est repérée par le rectangle noir. La partie des cartographies prise en compte dans la quantification des phases est entourée par un trait rouge en pointillés.

Les cartographies spectrales réalisées sont de dimensions $40\ \mu\text{m} \times 130\ \mu\text{m}$, avec une taille de sonde de diamètre 2 à $3\ \mu\text{m}$ et un pas de $2,5\ \mu\text{m}$. Pour chacun des spectres des cartographies acquises, les phases présentes dans la CPC ont été quantifiées par la méthode décrite dans le Chapitre 2, §C.5.b.ii. Ces traitements permettent d'obtenir les cartographies quantitatives de chacune des phases (figure 90), ainsi que la quantification moyenne globale sur chaque cartographie (figure 91).

Avant le test, à $t = 0$ — c'est-à-dire avant la mise en route de la circulation d'eau désaérée dans le montage expérimental —, la zone de la CPC cartographiée se compose essentiellement de ferrihydrite, à hauteur de près de 90 % en moyenne (figure 91), répartie dans l'ensemble de la zone (figure 90) et donc en contact avec le substrat métallique. À la ferrihydrite s'ajoutent des îlots de goethite — en moyenne 7 % des phases de corrosion —, et de lépidocrocite — en moyenne 3 % des phases de corrosion.

Après la mise en route de la circulation d'eau désaérée dans le montage, la teneur moyenne globale en ferrihydrite et lépidocrocite diminue progressivement, tandis que celle en goethite augmente (figure 91). À $t = 1$ jour, les cartographies quantitatives de la ferrihydrite, de la goethite et de la lépidocrocite ne présentent pas de différence notable avec celles obtenues à $t = 0$ (figure 90). En revanche, on observe sur les cartographies à $t = 2$ jours une extension spatiale globale des îlots de goethite, et une disparition de la plupart des îlots de lépidocrocite.

Ces tendances se confirment par la suite. Après 6 jours de circulation d'eau désaérée, les variations de teneurs moyennes globales sont significatives (compte tenu de l'erreur sur les pourcentages, estimée au maximum à 8 %) : diminution de plus de 10 % pour la ferrihydrite, augmentation de plus de 10 % pour la goethite (figure 91). Puis la composition de la CPC dans la zone cartographiée se stabilise. Après 9 jours de circulation d'eau désaérée, les résultats de quantification sont similaires à ceux obtenus à $t = 6$ jours. Les cartographies quantitatives des phases à $t = 9$ jours montrent que les variations locales des teneurs en ferrihydrite et en goethite ne sont pas uniformes. Les variations les plus importantes, qui peuvent atteindre des valeurs supérieures à 90 %, sont principalement concentrées dans deux régions en contact avec l'interface métal/CPC (figure 90). On observe dans ces deux régions une disparition de la ferrihydrite et une augmentation relative des teneurs locales en goethite. La figure 92 compare les spectres obtenus à $t = 1$ jour et à $t = 9$ jours sur un même point situé dans l'une de ces régions (point P repéré sur la figure 90). On constate effectivement que la bande autour de $700\ \text{cm}^{-1}$ correspondant à la ferrihydrite à $t = 1$ jour n'est plus visible à $t = 9$ jours.

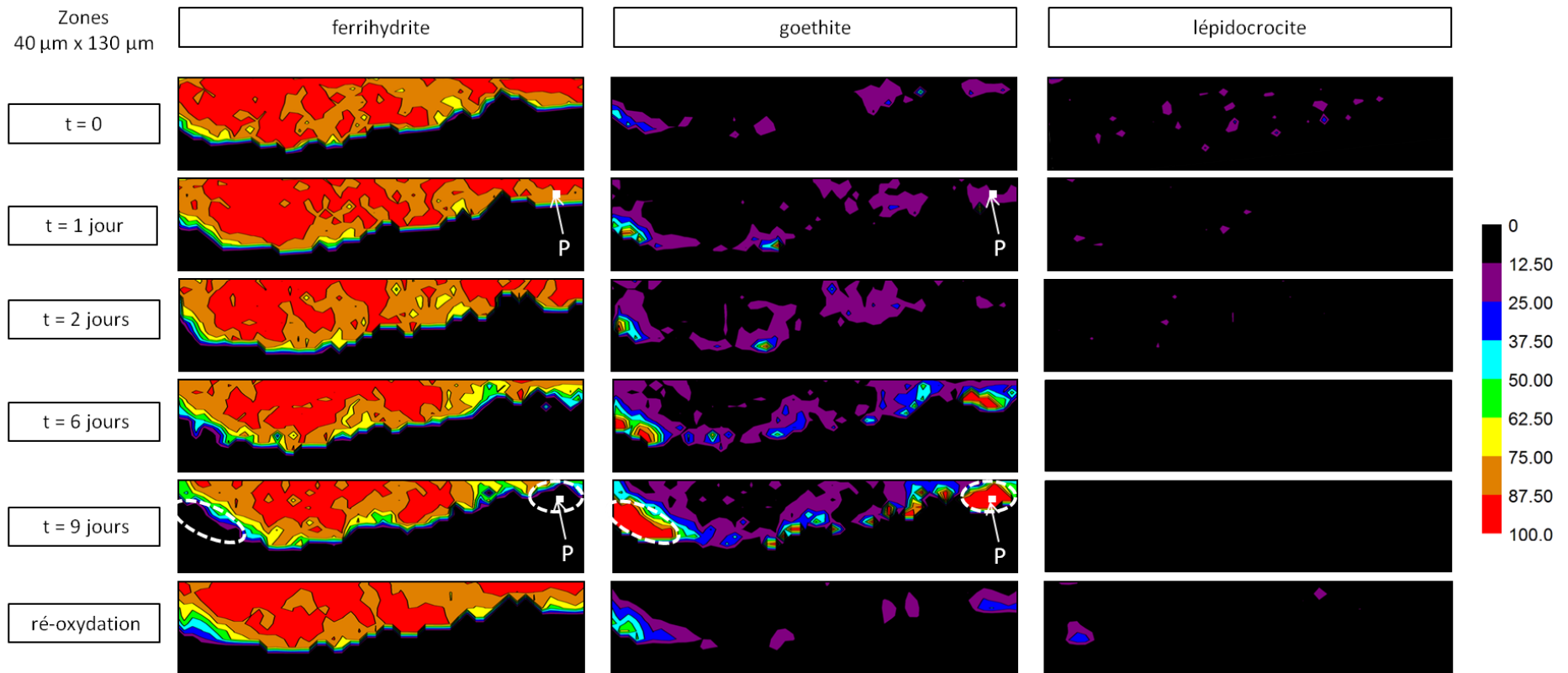


figure 90 : Cartographies quantitatives, obtenues en micro-spectroscopie Raman, des phases de corrosion présentes dans la zone entourée par un trait rouge en pointillés sur la figure 89. Les cartographies successives ont été réalisées : avant le test ($t = 0$), après 1, 2, 6 et 9 jours de circulation d'eau désaérée, et après ré-exposition à l'air ambiant pendant 1 jour (ré-oxydation). Les phases détectées au cours du test expérimental sont la ferrihydrite (FeOOH , $1,4\text{H}_2\text{O}$), la goethite ($\alpha\text{-FeOOH}$), et la lépidocrocite ($\gamma\text{-FeOOH}$). Les résultats de quantification moyenne globale des cartographies sont donnés par le graphe de la figure 91. Les régions entourées par un trait blanc en pointillés correspondent à celles où la ferrihydrite a disparu après 9 jours de circulation d'eau désaérée. Les spectres correspondant au point P pour 1 et 9 jours sont présentés en figure 92. L'erreur maximale sur les pourcentages calculés en chaque point est estimée inférieure à 8 %.

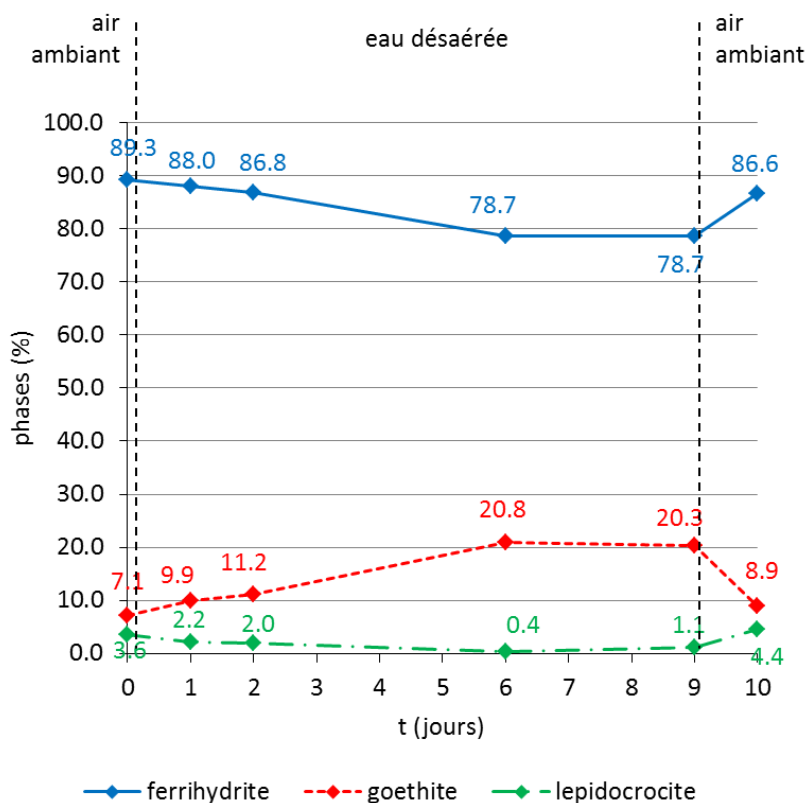


figure 91 : Résultats de quantification moyenne globale (en %) des phases détectées dans la zone repérée par un rectangle noir sur la figure 89, à partir des cartographies présentées en figure 90. t = 0 correspond à la cartographie acquise la mise en circulation de l'eau désaérée dans le montage expérimental. t = 10 jours correspond à la cartographie acquise après arrêt de la circulation d'eau désaérée et exposition à l'air ambiant pendant 1 jour.

La discontinuité des régions de disparition de la ferrihydrate le long de l'interface métallique peut être attribuée soit à des hétérogénéités du substrat, soit à des hétérogénéités locales de la ferrihydrate, dont la structure peut être très variable (cf. Chap.1-C.2.b).

D'autre part, aucune phase nouvelle par rapport aux phases présentes à t = 0 n'a été détectée tout au long de l'expérience, et les régions appauvries en ferrihydrate sont enrichies en goethite. Trois hypothèses peuvent permettre d'expliquer cette observation :

- une transformation de la ferrihydrate en goethite ;
- une transformation de la ferrihydrate en une phase difficilement détectable en spectroscopie Raman ;
- une transformation de la ferrihydrate en espèces solubles.

Ces différentes hypothèses seront discutées dans le Chapitre 4 (§D). En tout cas, la magnétite et l'hydroxyde de fer (II) détectés par Monnier *et al.* [6, 9] par spectroscopie d'absorption de rayons X et diffraction de rayons X lors de la réduction à potentiel ou à courant imposé de la ferrihydrite ne sont pas identifiés sur les spectres de la cartographie à $t = 9$ jours (figure 92).

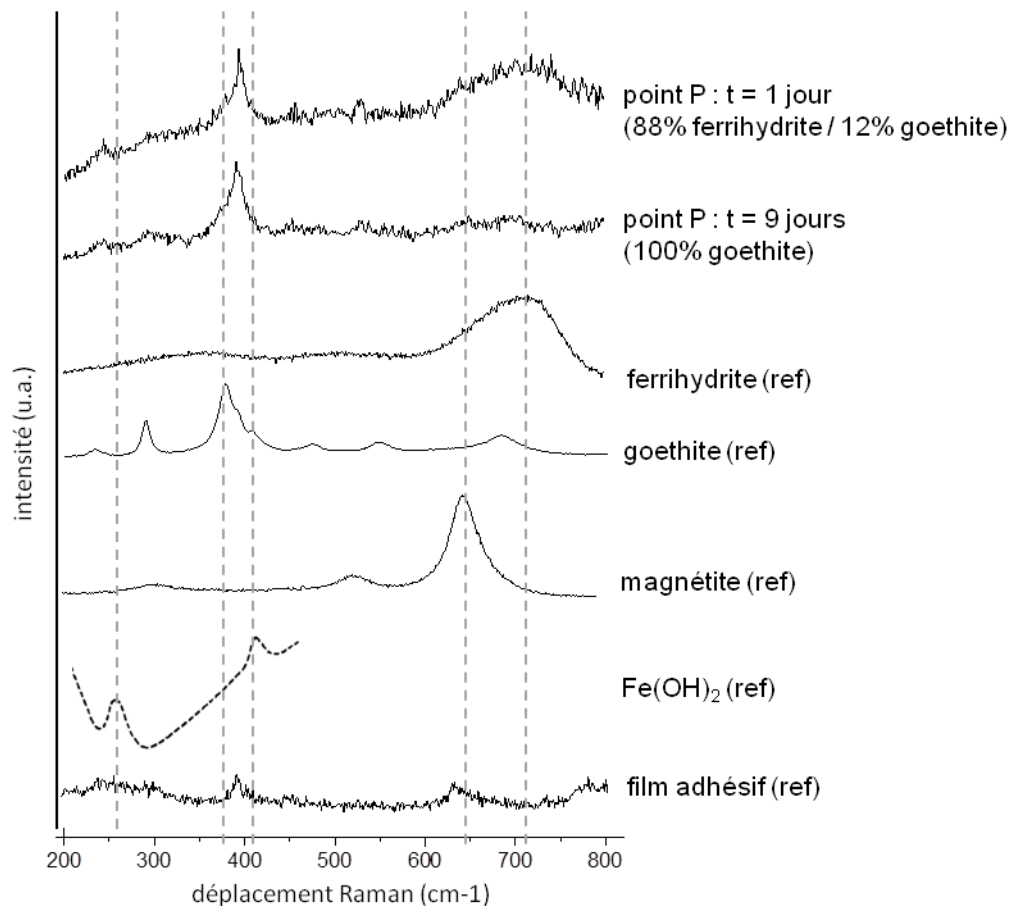


figure 92 : Spectres obtenus en micro-spectroscopie Raman sur le point P repéré sur la figure 90, après 1 et 9 jours de circulation d'eau désaérée. Ces spectres correspondent à des mélanges de phases dont les spectres de référence sont également présentés (ferrihydrite, goethite, et magnétite d'après [123] ; $\text{Fe}(\text{OH})_2$ d'après [174] ; film adhésif). L'échantillon est recouvert de film adhésif pour fermer la cellule expérimentale, d'où sa contribution aux spectres du point P. Cette contribution est prise en compte seulement dans la modélisation des spectres, pas dans les quantifications relatives des 2 spectres au point P.

Dans le cas d'une transformation de la ferrihydrite en espèces solubles, ces espèces sont alors susceptibles de diffuser dans les réseaux de pores et dans les fissures des CPC, ce qui amène à se poser la question de l'endroit où ces ions sont ré-oxydés en espèces fer (III) par le dioxygène, pendant la phase de séchage du cycle de corrosion atmosphérique (cf. Chap.1-E). La localisation de

ces sites de réduction du dioxygène et de formation de produits de corrosion qui fait l'objet du paragraphe suivant (cf. Chap.3-D.2) peut donc permettre d'apporter un éclairage concernant les trois hypothèses proposées.

2. Étude de la réduction du dioxygène dans les CPC

Dans le but d'étudier les sites de formation de nouveaux produits de corrosion atmosphérique par réduction du dioxygène dans les CPC, deux échantillons de fer corrodé provenant d'une agrafe de la cathédrale de Metz ont été placés pendant 13 mois dans un montage simulant des cycles atmosphériques accélérés de 8 heures (soit 1170 cycles, ce qui correspond à un peu plus de 3 ans de corrosion en milieu réel, avec des cycles atmosphériques journaliers). Pour reproduire l'atmosphère, ce montage, décrit en détail dans le Chapitre 2 (§E), utilise un mélange de dioxygène ^{18}O et de diazote. Grâce à l'utilisation de dioxygène ^{18}O à la place du dioxygène naturel, principalement constitué d'oxygène ^{16}O , les produits de corrosion formés dans les CPC pendant le séjour des échantillons dans le montage sont marqués par l'oxygène ^{18}O . Ces produits peuvent alors être localisés sur des sections polies transversales des CPC à l'aide de cartographies de l'oxygène ^{18}O obtenues en micro-sonde nucléaire, par réaction nucléaire avec des protons ($\text{H}^+ + ^{18}\text{O} \rightarrow ^{15}\text{N} + \alpha$) (figure 93).

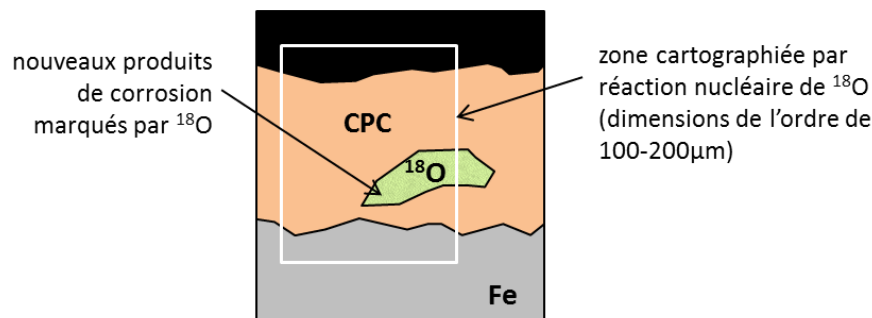


figure 93 : Schéma du principe de détection de l'oxygène ^{18}O dans les couches de produits de corrosion (CPC).

Quatre cartographies de l'oxygène ^{18}O ont été acquises sur les sections polies des 2 échantillons, dans 4 zones des CPC — zones 1, 2, 3 et 4 — dont les micrographies optiques sont présentées en figure 94. Chacune de ces zones englobe à la fois l'interface métal/CPC et l'interface CPC/milieu extérieur.

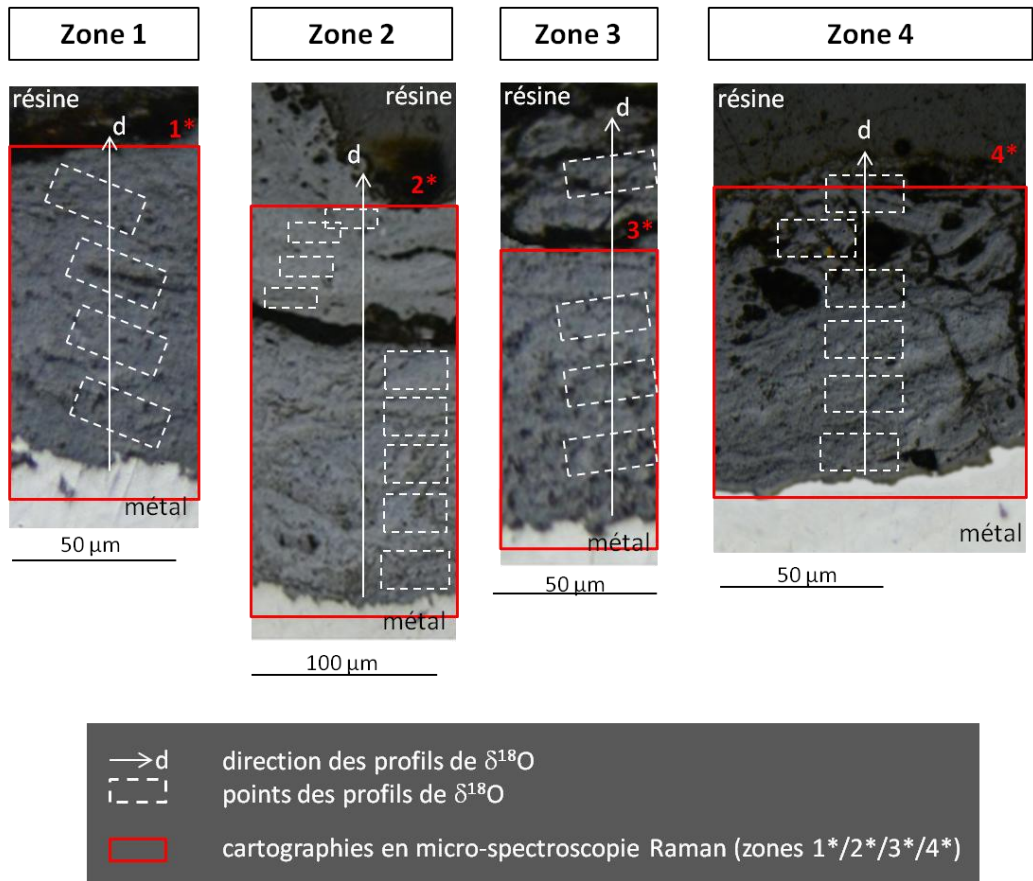


figure 94 : Micrographies optiques des 4 zones analysées en microsonde nucléaire (réaction nucléaire de ^{18}O) et en micro-spectroscopie Raman. Les profils d'enrichissement en oxygène 18, présentés en figure 96, sont repérés par : les flèches qui donnent les directions et origines des profils, et les rectangles en pointillés qui correspondent aux points des profils. Les régions cartographiées en micro-spectroscopie Raman (zones 1*/2*/3*/4*) sont matérialisées par les rectangles en traits continus rouges ; les cartographies des phases sont présentées en figure 96.

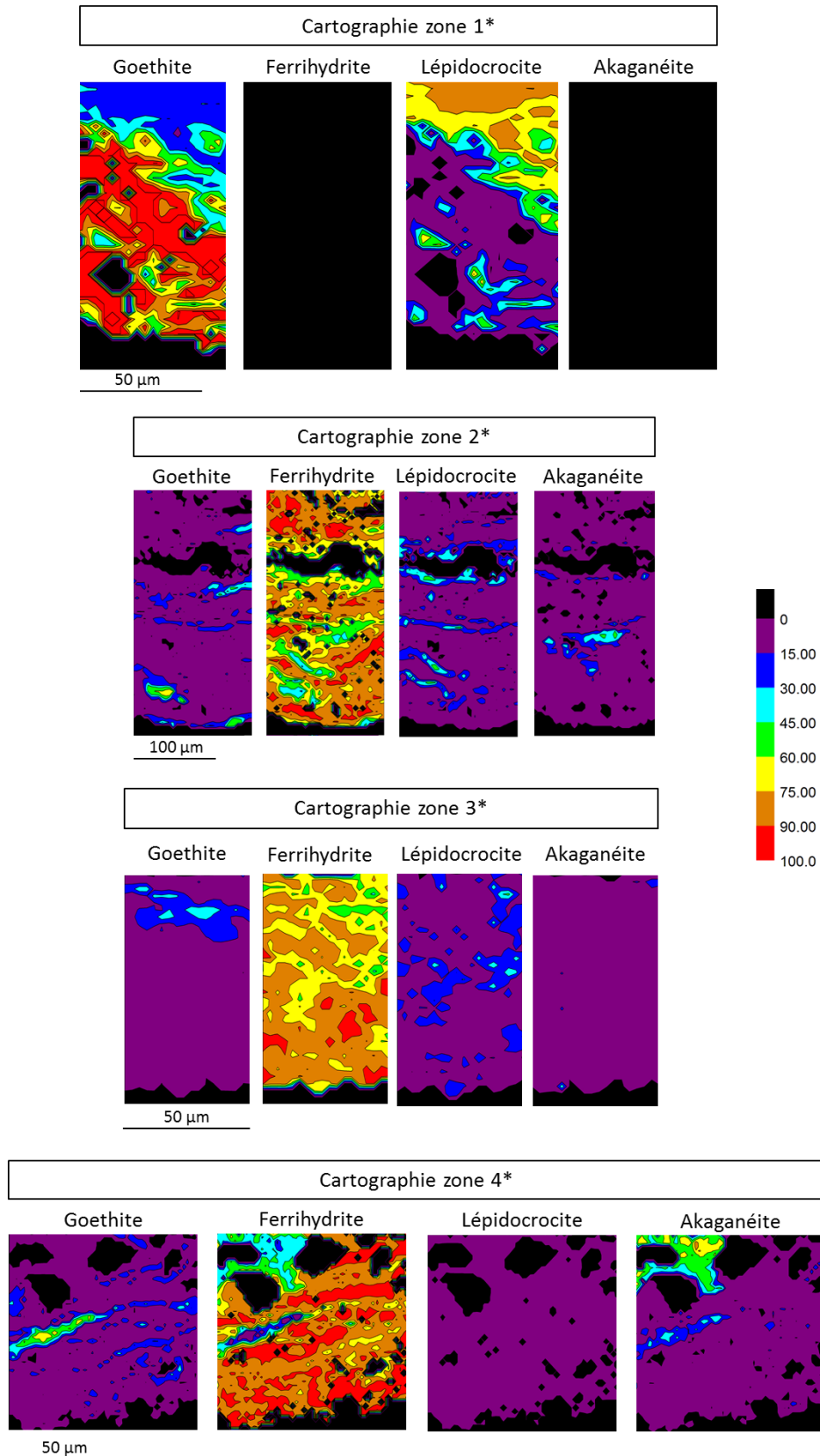


figure 95 : Cartographies — obtenues en micro-spectroscopie Raman — des phases constituant les zones repérées sur la figure 94 par des rectangles en traits continus rouges (zones 1*/2*/3*/4*).

Dans un premier temps, les enrichissements moyens $\delta^{18}\text{O}$ en oxygène 18 ont été déterminés sur l'ensemble de la CPC dans chaque zone cartographiée. Ces enrichissements ont été calculés par rapport au ratio $^{18}\text{O}/^{16}\text{O}$ dans la CPC d'un échantillon n'ayant pas été exposé au dioxygène 18 :

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

avec $(18\text{O}/16\text{O})_n$: ratio $^{18}\text{O}/^{16}\text{O}$ pour la CPC dans la zone n

et $(18\text{O}/16\text{O})_0$: ratio $^{18}\text{O}/^{16}\text{O}$ pour la CPC de l'échantillon non exposé au dioxygène 18

Les valeurs d'enrichissements moyens obtenues, données dans le tableau 19, sont très variables selon les zones. Elles s'échelonnent entre 271 et 1299. Les CPC des 4 zones ont donc toutes été enrichies en oxygène 18, et ont vraisemblablement été le siège de la formation de nouveaux produits de corrosion par réduction du dioxygène lors du séjour des échantillons dans le montage.

tableau 19 : Enrichissement moyen $\delta^{18}\text{O}$ des couches de produits de corrosion (CPC) en ^{18}O , dans les zones 1 à 4 dont les micrographies sont présentées en figure 94.

zone	$\delta^{18}\text{O}$ enrichissement moyen de la CPC en ^{18}O
1	271
2	384
3	606
4	1299

Pour affiner ces observations et pour savoir si l'enrichissement en oxygène 18 est homogène dans la CPC de chaque zone, s'il se fait préférentiellement à l'interface métal/CPC ou bien encore en d'autres endroits des CPC, des profils d'enrichissements ont été établis dans chaque zone, perpendiculairement à l'interface métal/CPC. Les profils obtenus sont présentés sur le graphique de la figure 96. Les rectangles correspondant aux points de ces profils, et pour chacun desquels une valeur d'enrichissement a été évaluée, sont repérés en pointillés sur la figure 94. Les valeurs d'enrichissements sont tracées en fonction de la distance moyenne "d" du "centre" des rectangles jusqu'à l'interface avec le métal.

Les 4 profils mettent tous en évidence un enrichissement en oxygène 18 à partir de l'interface métal/CPC, et une augmentation globale de cet enrichissement en s'éloignant de cette interface. Il semble donc que la réduction du dioxygène ne se fasse pas uniquement au contact du fer métallique. Les profils présentent néanmoins des différences substantielles quant à la valeur de $\delta^{18}\text{O}$ au niveau de l'interface métal/CPC, et à l'amplitude de l'augmentation de $\delta^{18}\text{O}$ avec la distance d à partir de cette interface. En particulier, le cas de la zone 4 se démarque par une valeur de $\delta^{18}\text{O}$ très élevée, même à l'interface avec le métal.

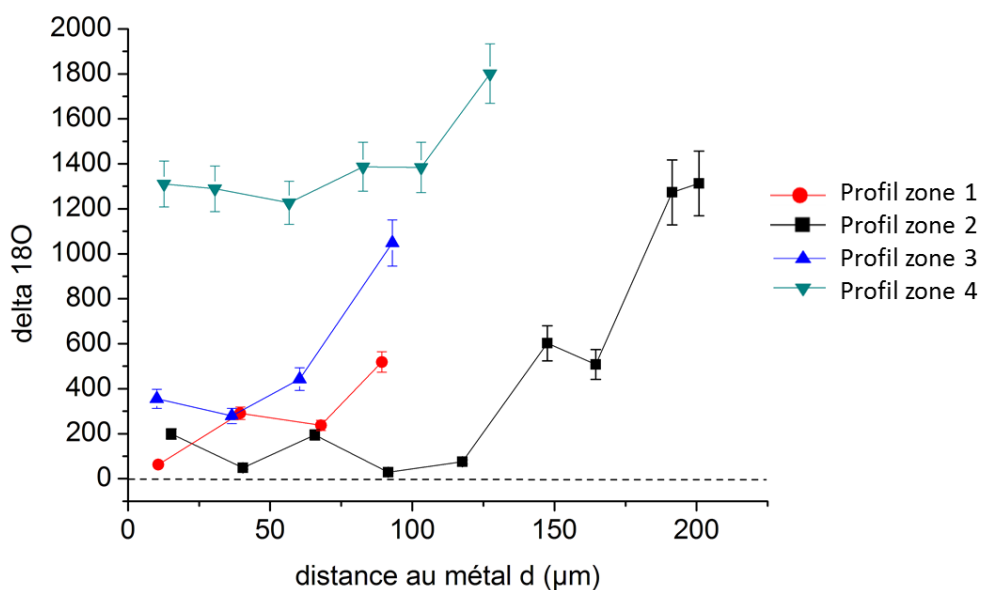


figure 96 : Profils d'enrichissement en oxygène 18 (delta 18O), repérés sur les micrographies de la figure 94.

Afin de trouver des explications aux différences observées, les données d'enrichissements en oxygène 18 ont été confrontées aux données de composition des 4 zones. La figure 95 montre les cartographies obtenues en micro-spectroscopie Raman des zones 1*, 2*, 3* et 4* repérées par des rectangles rouges sur les micrographies de la figure 94. Ces zones sont incluses respectivement dans les zones 1, 2, 3 et 4, et englobent l'interface métal/CPC. Dans le cas de la zone 3, la cartographie de la zone 3* ne prend pas en compte la partie la plus externe de la CPC. Cette partie externe, très fissurée et très poreuse, est en effet riche en résine dont la fluorescence est trop importante pour permettre d'obtenir des spectres Raman non saturés et quantifiables.

Le tableau 20 (colonnes 1 à 5) donne les résultats des quantifications moyennes des phases constituant les CPC, déterminées à partir des cartographies en micro-spectroscopie Raman (cf. Chap.2-C.). De ces résultats et de l'observation des cartographies des différentes phases, on tire les informations suivantes :

- Dans la CPC de la zone 1*, ni la ferrihydrite, ni l'akaganéite n'ont été détectées. Dans cette zone, la CPC est constituée de goethite (66 %), localisée principalement dans sa partie interne en contact avec le métal, et de lépidocrocite (33 %), située dans sa partie externe. La composition de la CPC dans cette zone est très différente de celles des CPC des 3 autres zones.
- Les CPC des zones 2*, 3* et 4* sont en revanche très riches en ferrihydrite, à hauteur de 75 à 80 %. En particulier, cette ferrihydrite est présente dans les régions en contact avec le fer métallique.
- Les CPC des zones 2* et 3* contiennent de la lépidocrocite en quantité de l'ordre de 10 % et un peu d'akaganéite (environ 5 %), présentes localement sous forme d'îlots.
- La CPC de la zone 4* ne contient quasiment pas de lépidocrocite (moyenne quasi-nulle). Sa teneur moyenne en akaganéite est cependant le double de celles des CPC des zones 2* et 3*. Cette dernière phase est localisée dans la partie la plus externe de la CPC.

tableau 20 : Composition moyenne et pourcentage de ferrihydrite connectée au métal $\%F_{\text{conn}}$ (pour SR=75 %) dans les couches de produits de corrosion des zones 1*/2*/3*/4* repérées sur la figure 94 (G : goethite, F : ferrihydrite, L : lépidocrocite, A : akaganéite).

zone	composition moyenne (%)				ferrihydrite connectée (%) si SR=75 %
	%G	%F	%L	%A	
1*	67	0	33	0	0
2*	9	76	11	4	23
3*	7	77	11	5	49
4*	10	80	0	10	67

Dans tous les cas, la seule phase réactive en contact avec l'interface métal/CPC est la ferrihydrite. Les autres phases réactives, lépidocrocite et akaganéite, ne sont en effet pas présentes en quantités significatives (i.e. : >15 %) au niveau de cette interface. C'est donc la ferrihydrite qui, une fois réduite à partir de l'interface métallique (cf. résultats du Chap.3-D.1), est susceptible de réduire le dioxygène 18 dans les régions de la CPC éloignées de cette interface. À partir des données du tableau 19 et du

tableau 20 pour les 4 zones analysées, l'enrichissement moyen en oxygène 18 a donc été tracé en fonction du pourcentage moyen de ferrihydrite (%F). Ce graphique, présenté en figure 97a, montre bien que les différences d'enrichissement en oxygène 18 dans les CPC des zones 2, 3 et 4 ne peut s'expliquer simplement par une variation de la teneur en ferrihydrite dans ces CPC.

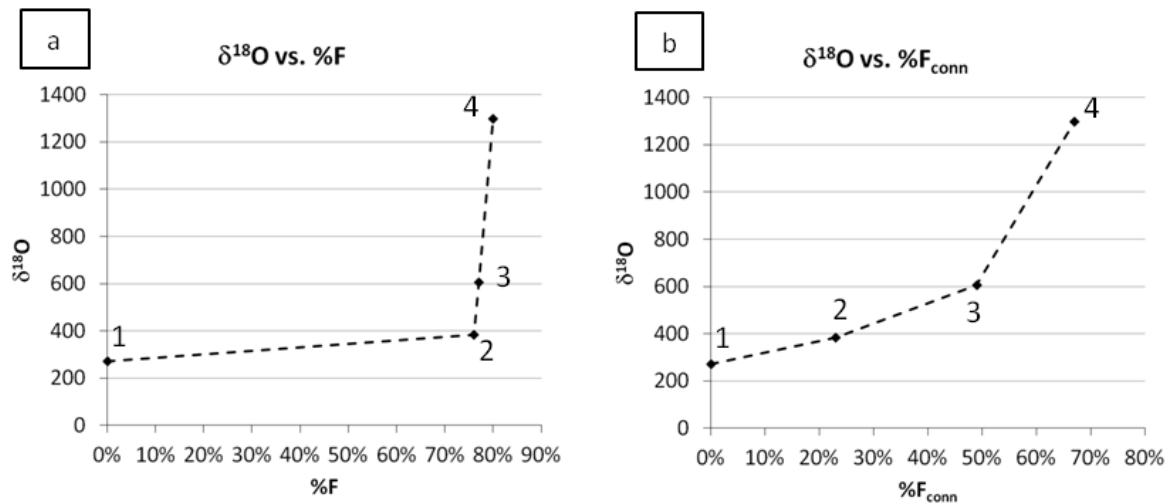


figure 97 : **a** : enrichissement moyen en ^{18}O en fonction du pourcentage moyen de ferrihydrite (%F) pour les 4 zones analysées. **b** : enrichissement moyen en ^{18}O en fonction du pourcentage moyen de ferrihydrite connectée (%F_{conn}, donné pour SR=75 %) pour les 4 mêmes zones. Les numéros 1 à 4 désignent ceux des zones correspondant à chaque point des courbes (cf. données tableau 19, tableau 20).

Toutefois, la comparaison des 4 zones par leur teneur en ferrihydrite ne prend en compte que la réactivité de cette phase, mais en aucun cas sa connectivité avec le substrat métallique, pourtant nécessaire à sa réduction. Pour tenir compte de ce paramètre, la teneur moyenne en ferrihydrite connectée au métal dans chaque zone cartographiée en micro-spectroscopie Raman a été évaluée de la manière suivante (figure 98) :

1. Un seuil de réactivité SR, compris entre 0 et 100 %, est fixé arbitrairement. Il correspond à la valeur minimale de la teneur en ferrihydrite au-dessus duquel un point d'une cartographie est considéré comme réactif ;
2. Parmi ces points "réactifs", on définit les points "réactifs connectés" comme les points de la cartographie reliés par une arête ou un coin à l'interface avec le métal ou bien à un autre point "réactif connecté" (figure 98) ;

3. À chaque point "réactif connecté" est associée la valeur de son pourcentage de ferrihydrite (qui est donc supérieur ou égale à SR), tandis qu'aux autres points de la cartographie est associée la valeur de 0 %. Le pourcentage moyen de ferrihydrite connectée au métal, noté $\%F_{\text{conn}}$, est alors égal à la moyenne de ces valeurs.

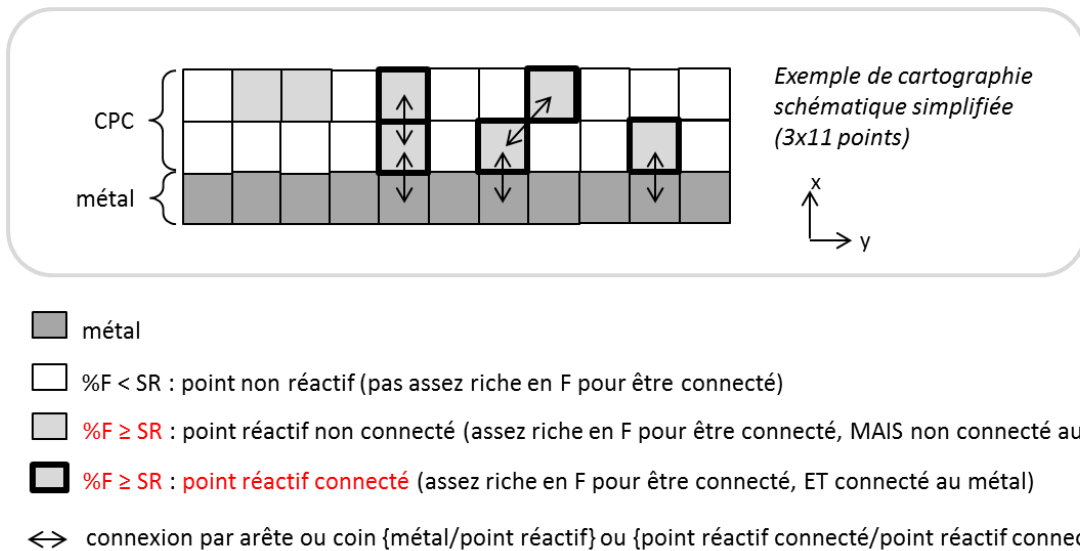


figure 98 : Schéma de cartographie simplifiée définissant un point réactif connecté dans une couche de produits de corrosion (CPC). Un point de la CPC sur une cartographie en micro-spectroscopie Raman est considéré comme réactif si son pourcentage de ferrihydrite ($\%F$) est supérieur à un 'seuil de réactivité' fixé SR. Un point réactif de la CPC est considéré comme connecté s'il est en contact, par une arête ou un coin, avec un point du métal ou avec un point de la CPC lui-même réactif connecté.

Avec cette méthode, l'évaluation du pourcentage moyen de ferrihydrite connectée au métal $\%F_{\text{conn}}$ dépend donc du seuil de réactivité SR choisi pour considérer un point comme réactif. En particulier, ce pourcentage est égale au pourcentage de ferrihydrite $\%F$ lorsque $SR=0$ %. Le pourcentage $\%F_{\text{conn}}$ a été déterminé pour plusieurs valeurs du seuil SR, et ce pour chacune des zones 1*, 2*, 3* et 4* (tableau 20). Les résultats obtenus sont présentés sur le graphique de la figure 99. Quelle que soit la valeur de SR choisie, les pourcentages de ferrihydrite connectée des différentes zones sont classés dans le même ordre que les enrichissements $\delta^{18}\text{O}$ moyens. Ainsi par exemple, la zone 4 est à la fois la plus riche en ferrihydrite connectée et la plus enrichie en oxygène 18, tandis que la zone 1, dans laquelle la ferrihydrite n'est pas présente en quantité détectable, est la moins enrichie.

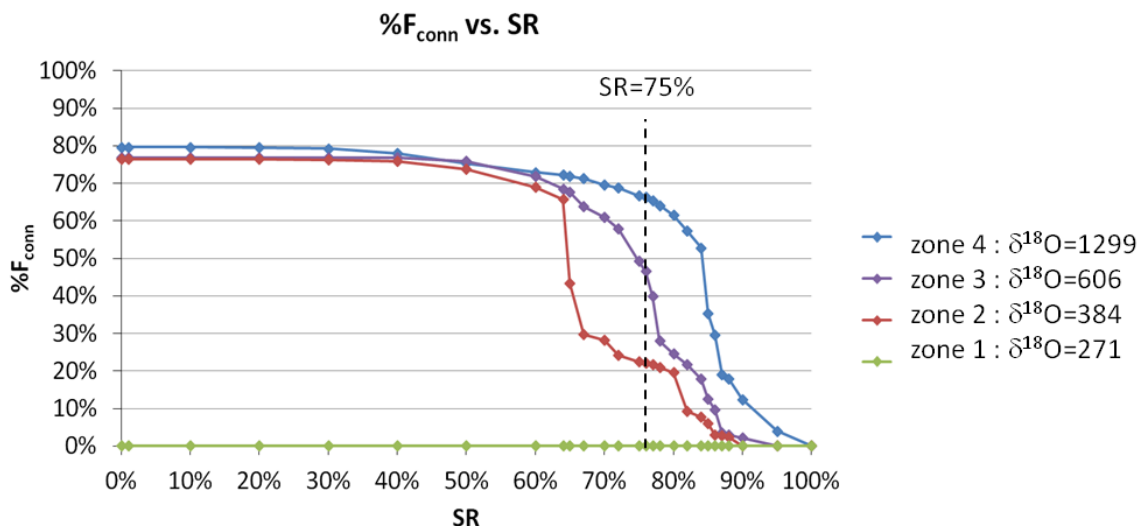


figure 99 : Pourcentage moyen de ferrihydrite connectée (%F_{conn}) en fonction de la valeur du seuil de réactivité SR, dans les couches de produits de corrosion des zones 1*/2*/3*/4* repérées sur la figure 94. La valeur de seuil de réactivité choisie pour comparer les valeurs de %F_{conn} en fonction des zones est SR=75 % (cf. tableau 20, figure 97).

Pour tracer le graphique de l'enrichissement moyen $\delta^{18}\text{O}$ des CPC des différentes zones en fonction du pourcentage de ferrihydrite connectée, la valeur du seuil de réactivité a été fixée arbitrairement à SR=75 %, ce qui correspond à une différenciation maximale des valeurs de %F_{conn} des 4 zones étudiées (figure 99). Ces valeurs sont données dans le tableau 20, et le graphique obtenu est celui de la figure 97b. Ce graphique met effectivement en évidence la croissance conjointe des valeurs de %F_{conn} et de $\delta^{18}\text{O}$.

Ainsi, la ferrihydrite connectée au substrat métallique serait donc susceptible d'être réduite très rapidement pendant la phase de mouillage du cycle atmosphérique, et offrirait donc une zone cathodique pour la réduction du dioxygène sur toute l'épaisseur de la CPC. Ceci pourrait alors expliquer :

- d'une part l'enrichissement croissant en oxygène 18 avec la distance à l'interface métal/CPC ;
- d'autre part les enrichissements croissants avec les valeurs de %F_{conn}.

Les limites de l'évaluation par la méthode décrite ci-dessus de la part de ferrihydrite connectée, et les observations qui en découlent seront discutées dans le Chapitre 4 (§A.3).

Chapitre 4

Discussion

Chapitre 4 : Discussion

A. Système de corrosion atmosphérique au long terme

Les différentes caractéristiques morphologiques et compositionnelles des CPC des agrafes de la cathédrale de Metz ont été observées et analysées de l'échelle macroscopique à l'échelle micrométrique. Dans les paragraphes suivants, ces résultats, présentés dans le Chapitre 3 (§B), sont comparés à ceux d'autres systèmes de corrosion atmosphérique à moyen et long termes décrits dans la littérature. L'accent est mis en particulier sur la comparaison avec les CPC atmosphériques de barres en alliages ferreux provenant d'autres cathédrales :

- des barres du chaînage de la cathédrale d'Amiens, datant de la fin du 15^{ème} siècle [6, 7] ;
- un tirant de la cathédrale de Bourges, datant du 13^{ème} siècle [30].

1. Environnement

Les barres en alliages ferreux provenant des trois cathédrales — Amiens, Bourges et Metz — sont toutes trois constituées de matériaux hétérogènes dans lesquels coexistent des zones ferritiques et des zones ferrito-perlitiques, qui présentent des teneurs en phosphore comprises entre 1000 et 6000 ppm, et qui contiennent des inclusions non métalliques de mêmes natures (wüstite/fayalite). Bien

que l'ensemble de ces barres aient été soumises à une corrosion de type atmosphérique pendant plusieurs siècles, le contexte de corrosion des agrafes de la cathédrale de Metz diffère sensiblement de ceux des barres d'Amiens et du tirant de Bourges.

Comme on peut le voir sur les photographies de la figure 100, les barres du chaînage de la cathédrale d'Amiens et le tirant de la cathédrale de Bourges sont localisés à l'intérieur des monuments (figure 100 a et b), tandis que les agrafes de la cathédrale de Metz sont situées à l'extérieur d'une tour, avec leur surface exposée à l'atmosphère orientée verticalement (figure 100c). Contrairement aux barres d'Amiens et de Bourges, les agrafes de Metz sont donc exposées aux pluies, et les CPC qui les recouvrent sont alors soumises à des lessivages — plus ou moins fréquents selon les conditions météorologiques (cf. Chap.2-A.2) — qui peuvent entraîner la perte d'une partie des produits de corrosion formés initialement (cf. Chap.1-B.3.c).

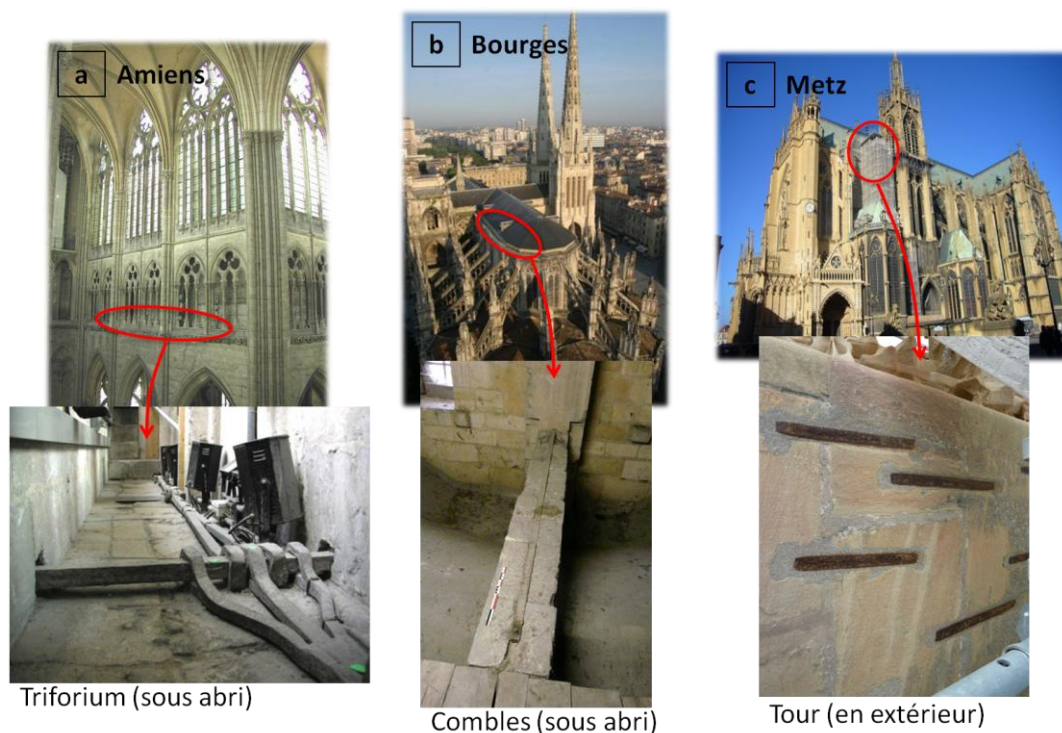


figure 100 : Comparaison des localisations et des orientations des objets en fer des 3 cathédrales. a : barres du chaînage en alliage ferreux de la cathédrale d'Amiens (a) (photos d'après [6]). b : tirant en alliage ferreux de la cathédrale de Bourges (photo aérienne : source internet). c : agrafes en alliage ferreux de la cathédrale de Metz (photo aérienne : source internet).

Les conditions climatiques des environs de Metz (climat continental) par rapport à celles d'Amiens et de Bourges (climats océaniques) sont également susceptibles d'expliquer des différences dans les CPC des barres des trois cathédrales. En effet, les régions d'Amiens et de Bourges sont soumises à des vents humides provenant des côtes maritimes (segments verts sur les roses des vents de la figure 101). Cela peut paraître étonnant dans le cas de Bourges, mais des études ont montré que les vents humides chargés en aérosols marins peuvent pénétrer dans les terres sur plusieurs centaines de kilomètres selon la géographie [38]. En revanche, la région de Metz est très peu exposée aux vents humides. Cette différence climatique pourrait expliquer que les CPC des barres des cathédrales d'Amiens et de Bourges soient beaucoup plus riches en chlore et en akaganéite $\text{FeO}(\text{OH})_x\text{Cl}_{1-x}$ que les agrafes de la cathédrale de Metz (tableau 21).

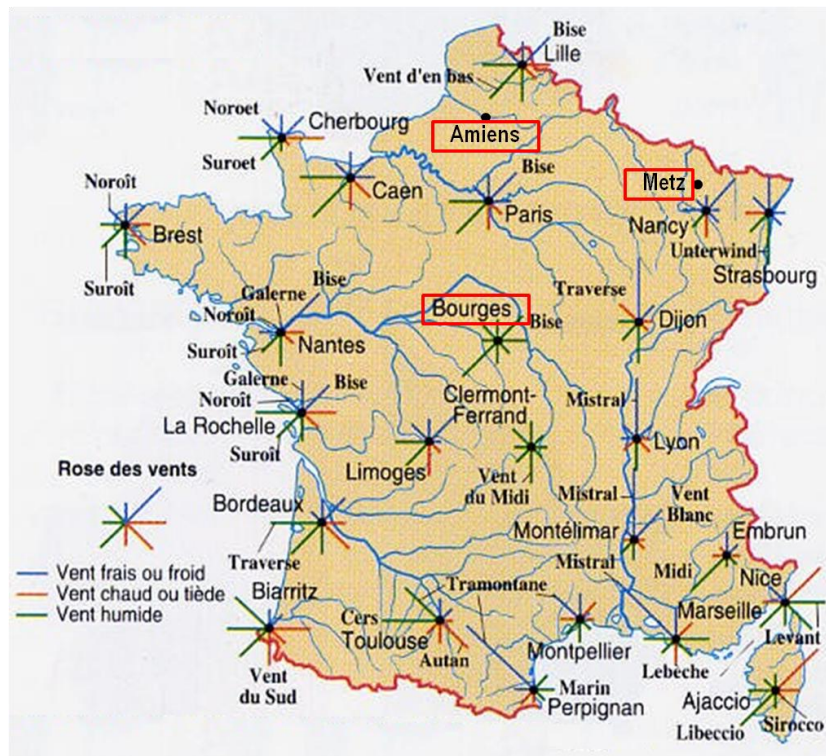


figure 101 : Carte des vents dominants pour la France (source : www.alertes-meteo.com). Les longueurs des segments colorés sur les roses des vents donnent la force moyenne de ces vents. Les villes des 3 cathédrales sont repérées par des rectangles rouges.

tableau 21 : Teneurs moyennes en chlore (wt%) et en akaganéite $\text{FeO(OH)}_x\text{Cl}_{1-x}$ (%) dans les couches de produits de corrosion (CPC) des barres des cathédrales de Metz, d'Amiens et de Bourges.

CPC	teneur moyenne en chlore (wt%)	teneur moyenne en akaganéite (%)	référence bibliographique
agrafes de la cathédrale de Metz	<<0,5	<1	
barres du chaînage de la cathédrale d'Amiens	1 - 1,5	10	[6]
tirant de la cathédrale de Bourges	0,5 - 1	5	[30]

2. Morphologie et composition des CPC

L'analyse de la morphologie et de la composition des CPC atmosphériques à moyen et long termes (de quelques années à plusieurs siècles) a fait l'objet d'un certain nombre d'études. Ceci a permis notamment de dégager des caractéristiques récurrentes des CPC dans le cas de la corrosion atmosphérique (cf. Chap.1-D.1 et 2) que l'on retrouve sur les éléments corrodés de la cathédrale de Metz (cf. Chap.3-B), mais également d'identifier, pour les agrafes de cette cathédrale, des différences par rapport aux systèmes précédemment étudiés.

a. Épaisseur des couches

L'épaisseur moyenne de $110 \pm 50 \mu\text{m}$ des CPC des agrafes de la cathédrale de Metz (cf. Chap.3-B.1.a) est du même ordre de grandeur que celles des autres CPC atmosphériques décrites dans la littérature (figure 102), et comparable aux valeurs basses des épaisseurs moyennes des barres de la cathédrale d'Amiens, corrodées elles aussi pendant 500 ans environ.

Les épaisseurs de la plupart des CPC atmosphériques d'objets anciens en fer présentent des écart-types pouvant atteindre près de $100 \mu\text{m}$. C'est également le cas des CPC des agrafes de la cathédrale de Metz, dont l'épaisseur locale est très variable (écart-type de $50 \mu\text{m}$). L'une des raisons de cette variabilité pourrait être une corrosion non uniforme due aux hétérogénéités des matériaux anciens, en particulier à la coexistence de zones ferritiques et ferrito-perlitiques, et aux inclusions non métalliques autour desquelles le métal semble se corroder préférentiellement (cf. Chap.3-B.1.d ; [6, 28, 113]).

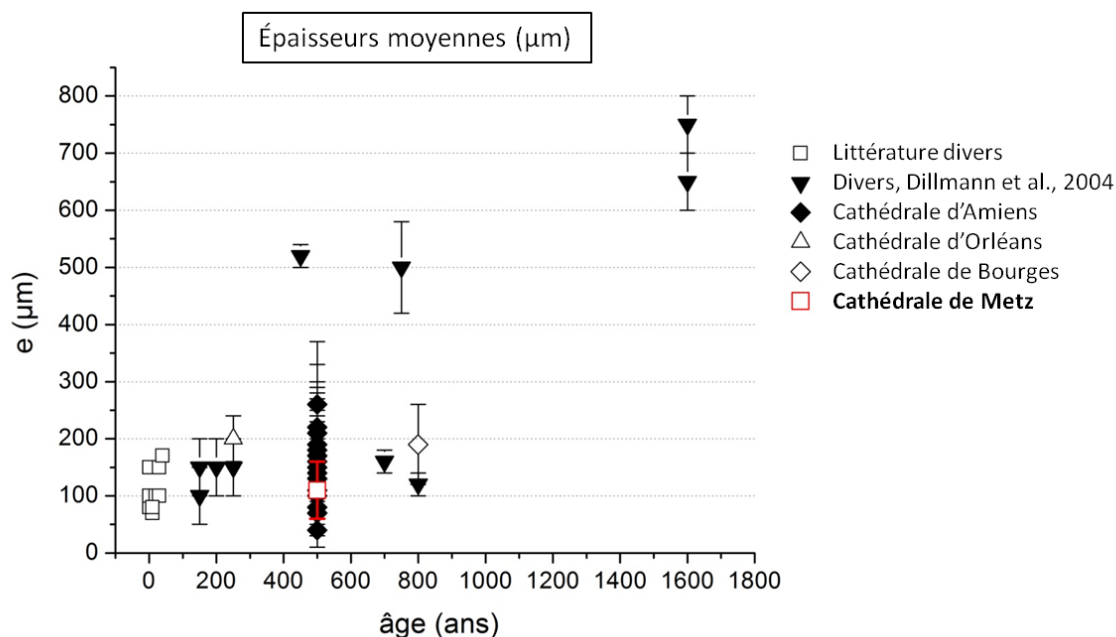


figure 102 : Épaisseurs moyennes (avec écart-types) de couches de produits de corrosion (CPC) atmosphériques d'objets en fer en fonction de leur âge. Carrés blancs : objets en fer corrodés à moyen terme (3-100 ans) [22, 109-112, 114]. Triangles noirs : objets en fer corrodés au long terme (100-1600 ans) [28]. Losanges noirs : barres en alliage ferreux du chaînage de la cathédrale d'Amiens (500 ans) [7]. Triangle blanc : barre en fer de la cathédrale d'Orléans (250 ans) [107]. Losange blanc : tirant en alliage ferreux de la cathédrale de Bourges (800 ans) [30]. Carré rouge : agrafe en fer de la cathédrale de Metz (500 ans).

b. Phases constitutives des couches

Les phases constituant les CPC des agrafes de la cathédrale de Metz correspondent toutes à des oxydes et oxyhydroxydes déjà identifiés dans des études précédentes concernant d'autres CPC atmosphériques (cf. Chap.1-D.2.d.iii). Ces phases repérées dans les CPC des agrafes sont les suivantes (cf. Chap.3-B.4.a) :

- *Goethite ($\alpha\text{-FeOOH}$) et lépidocrocite ($\gamma\text{-FeOOH}$) :*

Ces oxyhydroxydes relativement bien cristallisés sont systématiquement identifiés par diffraction de rayons X et spectroscopie Raman, quelle que soit la région sondée à l'échelle de l'épaisseur moyenne des CPC.

- *Akaganéite ($\beta\text{-FeO}(\text{OH}_x\text{Cl}_{(1-x)})$) :*

Cet oxyhydroxyde, identifié très localement par spectroscopie Raman, est également repérable par une augmentation de la teneur en chlore sur les cartographies EDS au MEB.

Comme cela a déjà été évoqué dans le paragraphe précédent, les CPC des agrafes de la cathédrale de Metz contiennent très peu d'akaganéite (<<1 % en moyenne) par rapport aux CPC du tirant de la cathédrale de Bourges (5 % en moyenne, [30]), et surtout par rapport aux CPC des barres de la cathédrale d'Amiens (10 % en moyenne, [6]), ceci étant dû à des différences de conditions climatiques. Compte tenu de l'environnement de corrosion des agrafes de la cathédrale de Metz (cf. Chap.4-A.1), la présence très locale et rare d'akaganéite et de chlore résulte certainement d'une pollution atmosphérique ponctuelle par des rejets industriels de chlorofluorocarbures [175].

- *Magnétite (Fe_3O_4) :*

Cet oxyde est identifié par spectroscopie Raman. La diffraction de rayons X ne permet pas, en effet, de la distinguer de la maghémite ($\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$). Cette phase n'est cependant pas un produit de corrosion atmosphérique. Elle correspond à la présence de résidus de produits de corrosion à chaud piégés dans les CPC atmosphériques des agrafes [7, 30, 79, 80, 176, 177].

- *Maghémite ($\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$) :*

Cet oxyde est repéré très localement en micro-spectroscopie Raman, à proximité des résidus de corrosion à chaud. Il est donc possible que la formation de maghémite dans les CPC des agrafes de Metz étudiées soit liée à la présence de ces résidus, mais en l'absence d'informations supplémentaires, il serait peu raisonnable d'avancer des hypothèses pour expliquer cette corrélation.

- *Ferrihydrite (FeOOH , $1,4\text{H}_2\text{O}$ ou $5\text{Fe}_2\text{O}_3$, $9\text{H}_2\text{O}$) :*

Cette phase, considérée comme un oxyde ou un oxyhydroxyde de fer hydraté, présente une structure cristalline mal définie [55, 67, 74, 178]. Elle se compose en effet de nanoparticules, cristallisées sur de courtes distances, qui forment généralement des agrégats hautement microporeux [55, 81-83]. Elle est massivement présente dans les CPC des agrafes de la cathédrale de Metz (à hauteur de près de 80 % ; cf. Chap.3-B.4.a-b).

Bien que sa différenciation de la maghémite et de la feroxyhyte par spectroscopie Raman soit délicate [6, 115, 120, 123], le profil des spectres Raman autour de 700 cm^{-1} laisse peu de doutes quant à l'attribution de ce signal à la ferrihydrite. La présence d'une phase mal cristallisée, voire quasi-amorphe, est presque toujours mentionnée dans les autres études de composition des CPC atmosphériques, mais les avis divergent quant à la nature de cette phase. Le fait que la ferrihydrite soit difficilement détectable et identifiable par la plupart des techniques de caractérisation expliquerait que sa présence ne soit pas évoquée dans bon nombre de ces études.

La distribution de la ferrihydrite dans les CPC des agrafes de la cathédrale de Metz est assez différente de celle observée dans les CPC des barres des deux autres cathédrales, et plus particulièrement dans les CPC des barres du chaînage d'Amiens (tableau 22). Dans le cas de ces dernières, Monnier *et al.* distinguent des marbrures de ferrihydrite plus ou moins bien délimitées dans une matrice composée principalement de goethite [7] (figure 104a). Sur les micrographies optiques, ces marbrures apparaissent en clair sur le fond sombre de la matrice de goethite (figure 103a). De plus, la sous-couche externe ne contient généralement pas de ferrihydrite. Dans le cas des CPC des agrafes de Metz en revanche, la ferrihydrite est présente dans des proportions importantes à la fois dans la sous-couche interne et dans la sous-couche externe, avec des teneurs deux fois plus importantes dans la sous-couche interne (80 % environ dans la sous-couche interne, contre 40 % dans la sous-couche externe ; cf. Chap.3-B.4.b). En outre, cette ferrihydrite ne se présente pas sous la forme de marbrures (figure 103b), mais elle est présente partout dans la CPC, le plus souvent en mélange avec la goethite, et en particulier tout le long de l'interface métal/CPC (figure 104b).

Cette observation est particulièrement importante puisqu'elle sous-entend que, dans le cas des CPC des agrafes de Metz, à la différence des CPC des barres d'Amiens, l'interface métallique est connectée presque partout à une phase réactive — la ferrihydrite — (Chap.3-D.1) qui peut se réduire en espèces Fe(II) et induire l'oxydation du métal [8, 9]. Cette connectivité est donc susceptible d'accroître la réactivité des CPC des agrafes de Metz par rapport à celles des barres d'Amiens.

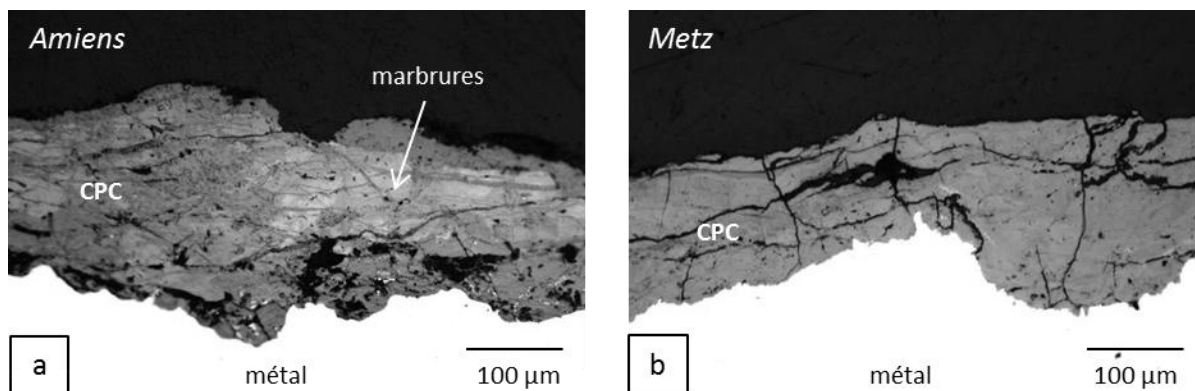


figure 103 : a : Micrographie optique d'une couche de produits de corrosion (CPC) d'une barre du chaînage en alliage ferreux de la cathédrale d'Amiens ; les marbrures de ferrihydrite apparaissent en clair dans la CPC. b : Micrographie optique d'une CPC d'une agrafe en fer de la cathédrale de Metz ; pas de marbrures visibles.

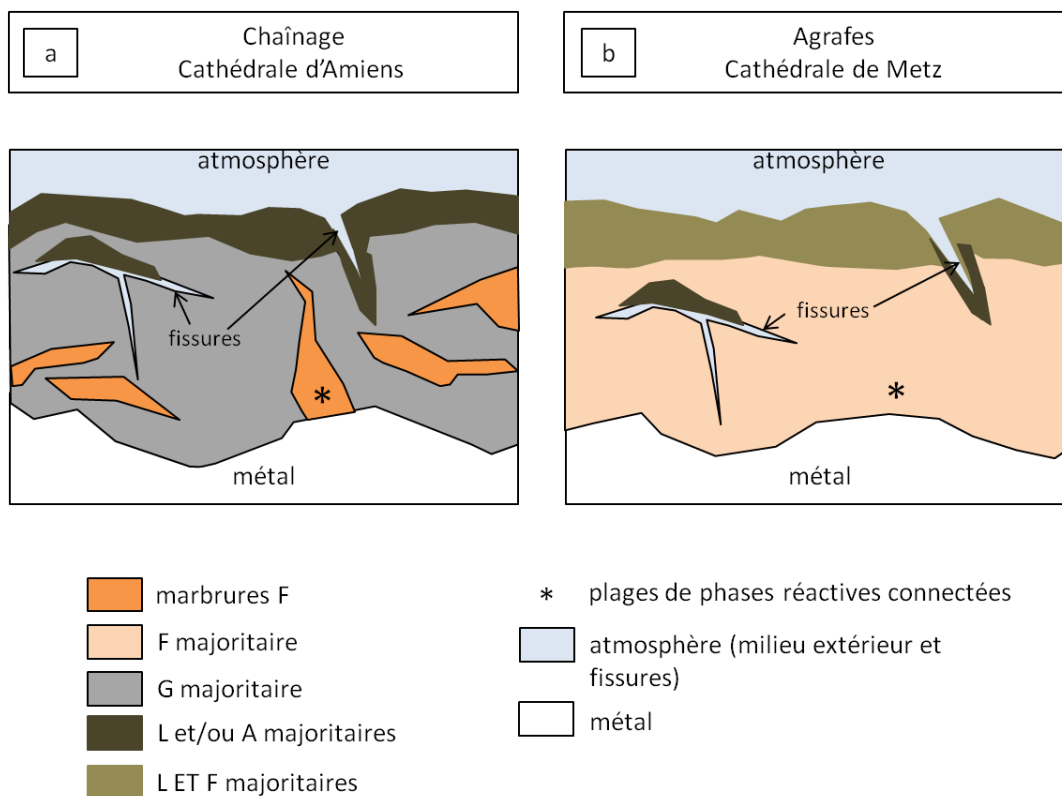


figure 104 : Schémas comparatifs des couches de produits de corrosion des barres du chaînage en alliage ferreux de la cathédrale d'Amiens (d'après [7]) (a) avec celles des agrafes en alliage ferreux de la cathédrale de Metz (b). F : ferrihydrite, Mh : maghémite, G : goethite, L : lépidocrocite, A : akaganéite.

tableau 22 : Comparaison des caractéristiques des CPC atmosphériques des barres du chaînage en alliage ferreux de la cathédrale d'Amiens, du tirant en alliage ferreux de la cathédrale de Bourges, et des agrafes en alliage ferreux de la cathédrale de Metz. G : goethite, L : lépidocrocite, F : ferrihydrite, A : akaganéite. L'abréviation SC correspond à la locution "Sous-Couche". Remarque : la présence de phosphore dans la sous-couche interne n'a pas été étudiée pour le tirant de la cathédrale de Bourges.

lieu		Cathédrale de Metz	Cathédrale d'Amiens (Monnier <i>et al.</i> , [7])	Cathédrale de Bourges (Bouchar <i>et al.</i> , [30])
objet		agrafes	barres du chaînage	tirant
âge		500 ans	500 ans	800 ans
contexte de corrosion	environnement	urbain climat continental	urbain climat océanique (vents maritimes)	urbain climat océanique (vents maritimes)
	sous abri vs en extérieur	en extérieur	sous abri	sous abri
	inclinaison de la face corrodée	verticale	horizontale	horizontale
épaisseur	épaisseur moyenne	e = 110 µm	e = 150 µm	e = 190 µm
	variabilité	très variable $\sigma = \pm 50 \mu\text{m}$	très variable $\sigma = \pm 50 \mu\text{m}$	très variable $\sigma = \pm 70 \mu\text{m}$
structure générale		- 2 SCs : interne et externe	- 3 SCs : interne, externe et sur-couche	- 3 SCs : interne, externe et sur-couche
phases constitutives	sous-couche interne	- F et G en mélange à l'échelle microscopique	- matrice de G + marbrures de F	<i>mélange des configurations observées pour les agrafes de Metz et les barres de Bourges</i>
	sous-couche externe	- mélange de L, F et G , parfois alternance de couches de L et F/G	- mélange de L, A et G	- alternance de couches de L, A et G
	dans et autour des fissures et plus gros pores	L	L et A	L et A
présence de phosphore	substrat métallique	oui	oui	oui
	sous-couche interne	oui (jusqu'à 0,6 wt%) localisé préférentiellement dans les zones de F/G dépourvues de L	oui (jusqu'à 1,5 wt%) localisé préférentiellement dans les marbrures de F/Mh	-
	sous-couche externe	oui (jusqu'à 5-6 wt%) localisé préférentiellement dans les zones de F/G dépourvues de L	oui (jusqu'à 1,5 wt%) localisé préférentiellement dans les marbrures de F/Mh	-

c. Structuration en deux sous-couches

Les CPC des agrafes de la cathédrale de Metz présentent une structure caractéristique en deux sous-couches, séparées à certains endroits par les résidus d'une couche de produits de corrosion à chaud correspondant à l'ancienne calamine qui se développe en surface des objets en fer lors de leur mise en forme à chaud. Cette morphologie a été observée par de nombreux auteurs dans le cas des CPC atmosphériques formées à moyen et long terme (cf. Chap.3-B.1.b-c, Chap.3-B.4.b ; [25, 28, 30, 119]). Chacune de ces sous-couches est constituée d'un mélange caractéristique d'oxydes/oxyhydroxydes de fer (tableau 23) :

- La *sous-couche interne*, qui est aussi la plus dense, est constituée de mélanges de phases non résolus à l'échelle du micromètre. Ces phases sont principalement la ferrihydrite (environ 80 %) et la goethite (environ 20 %).
- La *sous-couche externe*, qui est aussi la plus poreuse, est constituée principalement d'un mélange de lépidocrocite (environ 40 %), de ferrihydrite (environ 40 %) et de goethite (environ 20 %). L'akaganéite n'est présente que très localement seulement dans le cas des CPC des agrafes de la cathédrale de Metz étudiées.
- Les *résidus de la couche de produits de corrosion à chaud* sont constitués de magnétite, parfois accompagnée d'hématite et plus rarement de wüstite. Par ailleurs, il arrive que l'on détecte localement, en bordure des résidus et en mélange avec ces trois oxydes, de la maghémite, et/ou de la goethite ou de la ferrihydrite (cf. Chap.3-B.2). Ces deux dernières phases sont vraisemblablement des produits de corrosion atmosphérique qui se sont développés dans les fissures et les pores des résidus de la couche de produits de corrosion à chaud (figure 69). La présence de maghémite très localement, et uniquement à proximité de ces résidus est probablement liée à la présence de ceux-ci.

tableau 23 : Phases majoritaires constituant les sous-couches interne et externe et la sous-couche à chaud des CPC atmosphériques sur le long terme décrites dans la littérature, et comparaison avec les phases détectées dans les CPC des agrafes en alliage ferreux de la cathédrale de Metz. G : goethite, L : lépidocrocite, Mn : magnétite, Mh : maghémite, Fx : feroxyhyte, F : ferrihydrite, A : akaganéite, H : hématite, W : wüstite. *: cf. Chap.1-D.2.d.iii.

Sous-couche	Phases majoritaires	Présence dans :	
		CPC atmosphériques moyen et long termes (littérature*)	CPC agrafes de la cathédrale de Metz
interne	G	quasi-systématique	oui
	L	dans et autour de fissures	dans et autour de fissures
	Mn	rare	résidus de produits de corrosion à chaud
	Mh	selon les cas et les techniques de détection	rare ; très localement
	Phases de faible cristallinité	FeO _x (OH) _{3-2x} Fx F	selon les cas et les techniques de détection
externe	G	quasi-systématique	oui
	L	quasi-systématique	oui
	A	surtout en milieux marins	rare ; très localement
	F	non	oui
à chaud (résidus)	Mn	oui	oui
	H	parfois	parfois
	W	rarement	rarement

Contrairement aux CPC des barres d'Amiens et de Bourges, celles des agrafes de Metz présentent généralement une structure en deux sous-couches au lieu de trois (tableau 22). Dans le cas de ces dernières en effet, la sur-couche constituée d'un mélange de produits de corrosion et de produits atmosphériques exogènes (particules, poussières et autres résidus) n'est pas présente. Comme cela a déjà été évoqué dans le paragraphe précédent, cette différence s'explique sans nul doute par l'exposition de ces agrafes aux pluies, ainsi que par l'orientation à la verticale de leur surface. La position horizontale au sol, sous abri, des barres d'Amiens et de Bourges est beaucoup plus propice aux dépôts des particules et de poussières qui sont alors en partie piégées dans les produits de corrosion les plus externes lors de la croissance des CPC.

Comme pour les CPC d'autres objets soumis à la corrosion atmosphérique sur le long terme, les CPC des agrafes de Metz présentent également des fissures d'orientations variables, entourées et/ou plus ou moins partiellement comblées par de la lépidocrocite, aussi bien dans la sous-couche externe que dans la sous-couche interne (cf. Chap.3-B.1.b ; [6, 30]).

Il est également intéressant de comparer la morphologie et la composition des CPC des agrafes de la cathédrale de Metz avec celles des produits de corrosion analysés par Burger *et al.* [125]. Ces dernières avaient été formées sur des coupons de fer, par corrosion dans une chambre climatique reproduisant des cycles atmosphériques accélérés. Les coupons en fer avaient été préalablement recouverts d'une très fine couche d'or, jouant le rôle de marqueur de la surface originelle du métal. La figure 105 compare la morphologie et la répartition des phases dans les CPC formées en chambre climatique après 820 cycles accélérés (correspondant à 2 ans et 3 mois environ en conditions atmosphériques réelles, si l'on considère qu'un cycle correspond à 24 heures dans la réalité) (figure 105a) avec celles d'une CPC d'une agrafe de la cathédrale de Metz (figure 105b). Les similitudes de répartition de la goethite, de la ferrihydrite — préférentiellement localisée dans la sous-couche interne —, et de la lépidocrocite — préférentiellement localisée dans la sous-couche externe — est particulièrement remarquable. Burger *et al.* déduisent de la localisation de la couche d'or à l'interface entre les deux sous-couches de compositions différentes, que la croissance de la CPC au long terme se fait à la fois en interne et en externe par rapport à la surface originelle du métal, le développement de la sous-couche externe résultant probablement d'une dissolution de certains produits de corrosion de la sous-couche interne et de leur re-précipitation en surface de la CPC.

Ainsi, la structure des CPC des agrafes de la cathédrale de Metz en deux sous-couches de compositions et de densités distinctes reflèterait donc également un développement de ces CPC à la fois en interne et en externe par rapport à la surface d'origine du substrat métallique, elle-même localisée par la couche de calamine initiale.

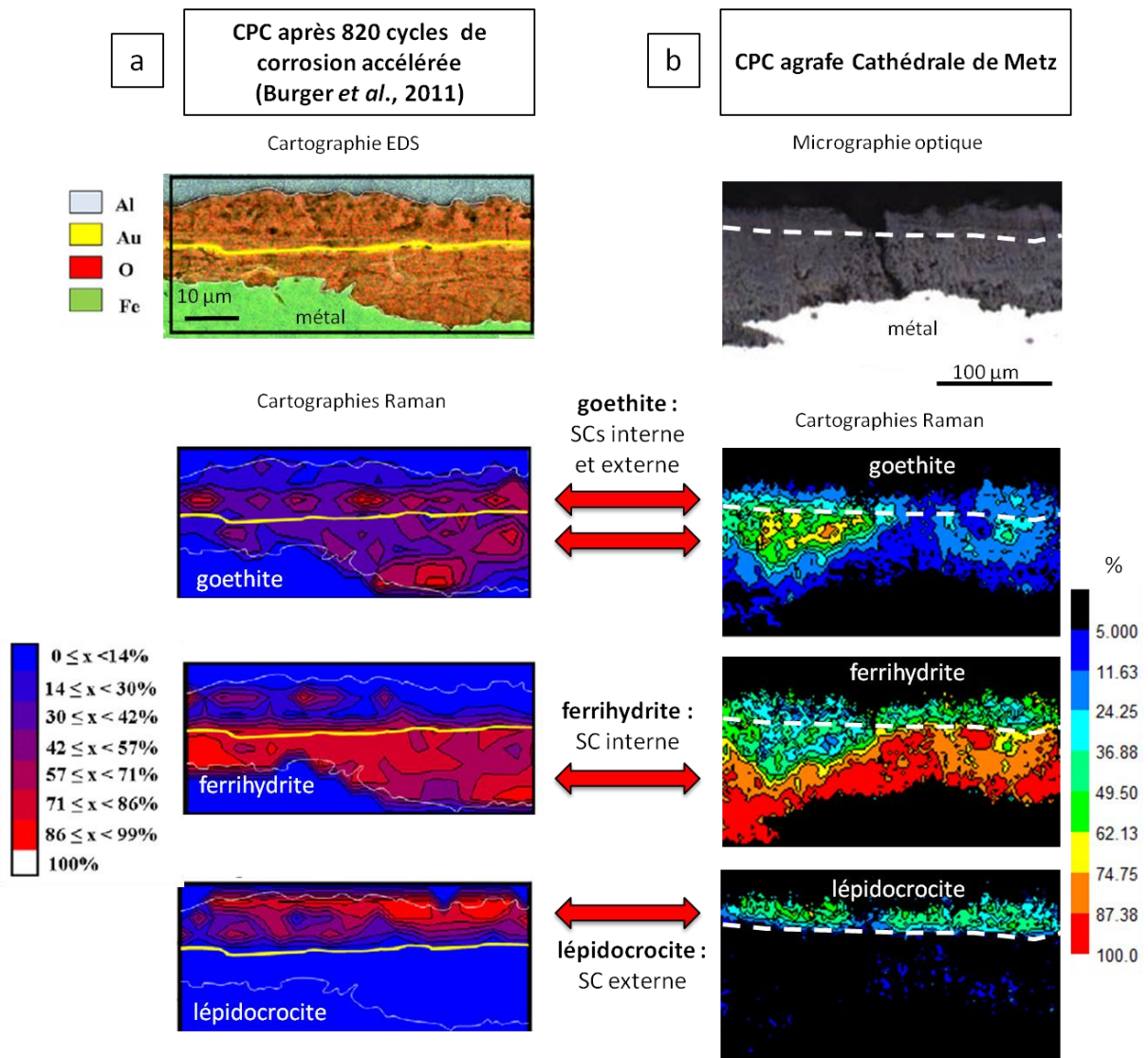


figure 105 : Comparaison de la structure en deux sous-couche et de la répartition des phases (cartographies en microspectroscopie Raman) constituant les couches de produits de corrosion (CPC) de deux systèmes. a : CPC formée sur un coupon de fer après 820 cycles de corrosion accélérée, d'après Burger *et al.* [125] ; b : CPC d'une agrafe de la cathédrale de Metz (500 ans). L'abréviation SC correspond à la locution "Sous-Couche".

Burger *et al.* ont également constaté que la teneur en ferrihydrite dans les CPC après 820 cycles (équivalent à 2,3 ans, si l'on considère qu'un cycle accéléré de 8h équivaut à un cycle réel de 24h) de traitement des coupons de fer (environ 60 % de ferrihydrite), était supérieure de près de 15 % à la teneur en ferrihydrite d'une CPC de 500 ans (CPC d'une barre du chaînage de la cathédrale d'Amiens, avec une teneur en ferrihydrite de 43 %). La comparaison est par ailleurs également valable avec les CPC du tirant de la cathédrale de Bourges (43 % de ferrihydrite). La ferrihydrite serait susceptible de se transformer progressivement, probablement par dissolution/re-précipitation, en goethite plus stable, au fur et à mesure des cycles atmosphériques [55, 75]. Considérant cette supposition, il est

étonnant que les CPC des agrafes de la cathédrale de Metz étudiées contiennent encore, après 500 ans, près de 80 % de ferrihydrite, ce qui correspond à 20 % de plus que les CPC formés après 820 cycles accélérés sur des coupons de fer (figure 106). L'âge n'est donc pas le seul paramètre déterminant concernant la teneur en ferrihydrite des CPC.

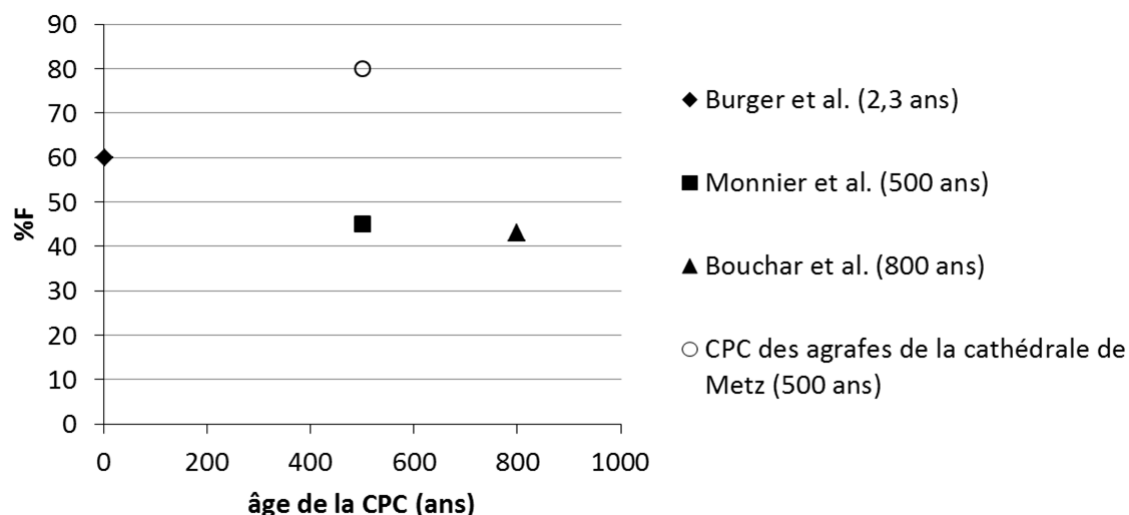


figure 106 : Teneur en ferrihydrite (%F, évalué sur des cartographies en micro-spectroscopie Raman) en fonction de l'âge des échantillons. Losange : couche de produits de corrosion (CPC) de coupons en fer en enceinte climatique sur 820 cycles accélérés (équivalent à 2,3 ans), d'après Burger *et al.* ; Carré : CPC d'une barre de chaînage en alliage ferreux de la cathédrale d'Amiens, d'après Monnier *et al.* ; Triangle : CPC d'un tirant en alliage ferreux de la cathédrale de Bourges, d'après Bouchar *et al.* ; Rond : CPC des agrafes de la cathédrale de Metz.

d. Présence et distribution du phosphore

L'importance de la prise en compte de la présence et de la distribution du phosphore dans les CPC a été soulignée dans le Chapitre 3 au paragraphe B.3.b. Cet élément initialement présent dans le substrat métallique pour certains fers anciens (entre 1000 et 6000 ppm de phosphore dans la matrice métallique, et jusqu'à plusieurs pourcents, voire dizaines de pourcents en P_2O_5 dans les inclusions non métalliques [1, 6, 7, 26, 28, 53, 54]) se retrouve dans les produits de corrosion et pourrait en effet avoir un effet protecteur contre la corrosion en stabilisant certaines phases réactives constituant les CPC [55, 56]. La présence de cet élément et sa distribution dans les CPC des barres du chaînage de la cathédrale d'Amiens ont été étudiées en détail par Monnier *et al.* [7, 126]. Le métal de ces barres, tout comme celui des agrafes de la cathédrale de Metz étudiées, contient du

phosphore à hauteur de 1000 à 6000 ppm, et des inclusions non métalliques riches en phosphore (plusieurs pourcents en P_2O_5 ; cf. Chap.3-A.2).

Dans les CPC des barres d'Amiens, Monnier *et al.* ont observé que les zones les plus riches en phosphore (environ 1,5 wt%) correspondaient à des marbrures de ferrihydrite. Dans ces zones, les observations en micro-XANES au seuil K du phosphore ont écarté l'hypothèse d'une spéciation du phosphore sous la forme de phosphates de fer. Monnier *et al.* ont donc émis deux autres hypothèses : (i) une chimisorption du phosphore à la surface de la ferrihydrite (ii) une coprécipitation de la ferrihydrite avec des phosphates qui s'insèreraient dans sa structure. Dans les deux cas, la ferrihydrite serait stabilisée par le phosphore [55, 56, 179].

Les CPC des agrafes de Metz sont en moyenne plus riches en phosphore (%P) = 1,5 wt% environ) que les CPC des barres d'Amiens (%P) = 0,5 wt% environ). Ainsi, les quantités moyennes de phosphore détectées dans la sous-couche externe des CPC des agrafes de Metz atteignent localement 5-6 wt%, valeurs très supérieures à celles des quantités moyennes maximales d'1,5 wt% observées localement dans les CPC des barres d'Amiens (cf. Chap.3-B.3.b et tableau 22). Ce phosphore présent dans la sous-couche externe des CPC des agrafes de Metz est très certainement d'origine exogène, compte tenu de sa localisation et des quantités mesurées, excédant très largement celles détectées dans le substrat métallique (cf. Chap.3-B.3.b). Ce phosphore viendrait en effet très probablement des excréments animaux (oiseaux, rongeurs, chauves-souris, etc.) qui couvrent les produits de corrosion en de nombreux endroits à la surface des agrafes, et qui peuvent contenir jusqu'à 10 wt% de phosphore [40-42].

La répartition du phosphore dans la sous-couche interne des CPC des agrafes de Metz a été étudiée en détail. Elle semble légèrement différente de la répartition dans les CPC des barres d'Amiens (tableau 22). Contrairement aux CPC des barres d'Amiens, les zones les plus riches en phosphore (jusqu'à 0,6 wt%) dans la sous-couche interne des CPC des agrafes de Metz ne correspondent pas uniquement aux zones les plus riches en ferrihydrite, mais également aux zones les plus riches en goethite (cf. Chap.3-B.3.b et Chap.3-B.5). En revanche, les zones composées majoritairement de lépidocrocite ne contiennent pas de phosphore en quantité détectable en EDS. Donc d'après ces résultats, si la présence de phosphore permet de stabiliser certaines phases réactives des CPC, il ne peut a priori s'agir que de la ferrihydrite (cf. Chap.4-C.2). Cet élément n'aurait donc aucun effet sur la réactivité de la lépidocrocite, et par conséquent sur des CPC réactives riches en lépidocrocite.

Comme pour les CPC des barres d'Amiens, aucune phase de type phosphate n'a été détectée ni par micro-spectroscopie Raman, ni par micro-diffraction de rayons X.

Dans tous les cas, pour les CPC des barres d'Amiens comme pour celles des agrafes de Metz, les zones les plus riches en ferrihydrite sont également des zones enrichies en phosphore, et la ferrihydrite est toujours susceptible d'être stabilisée par cet élément.

3. Phases réactives

En première approche, la réactivité d'une CPC dépend de la proportion moyenne de phases réactives — susceptibles d'être réduites — qui la constituent : ferrihydrite, akaganéite et lépidocrocite dans l'ordre décroissant de réactivité (cf. Chap.1-C.7). Le diagramme présenté en figure 107 montre que si les CPC des agrafes de la cathédrale de Metz étudiées sont particulièrement riches en ferrihydrite, la phase la plus réactive, les CPC des cathédrales d'Amiens et de Bourges contiennent en revanche plus de lépidocrocite et d'akaganéite [30, 132]. Finalement, la proportion totale de phases réactives des CPC des barres de Metz est nettement plus importante — environ 85 % — que celle des CPC des barres d'Amiens et de Bourges — environ 60-65 %.

De plus, la comparaison des quantités relatives de ferrihydrite et de phases réactives dans les CPC des barres de Metz d'une part, et dans les CPC des coupons en fer de Burger *et al.* soumis à des cycles atmosphériques en chambre climatique ([125] ; cf. Chap.4-A.2.c) d'autre part, semble montrer que l'hypothèse — déjà évoquée au Chapitre 4 (§A.2.c) — de la transformation progressive de la ferrihydrite en goethite plus stable avec le temps, n'est pas vérifiée.

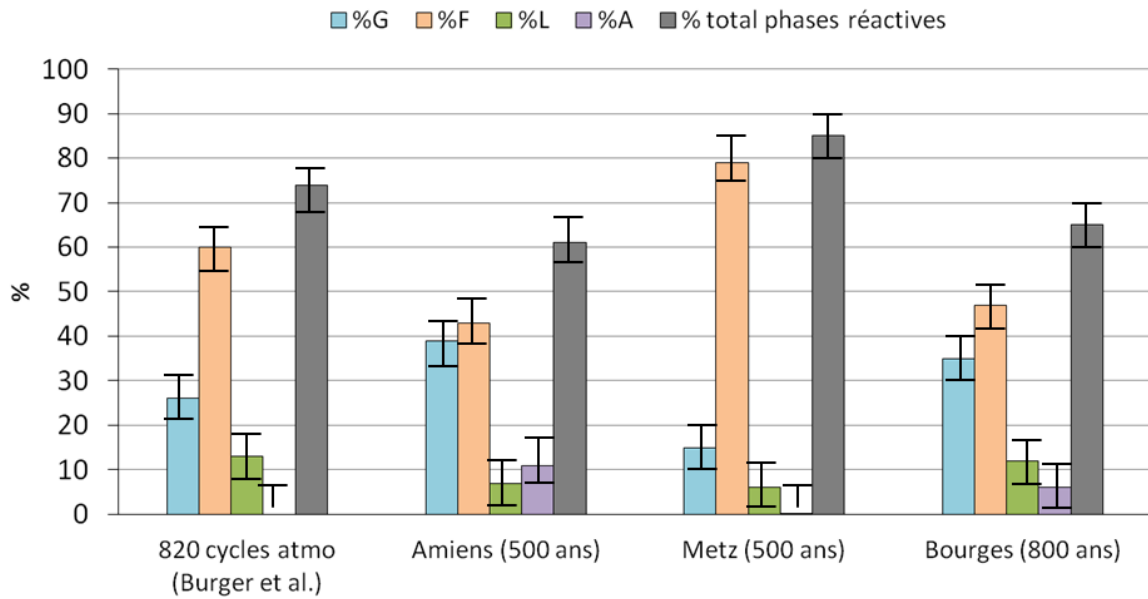


figure 107 : Quantification - par cartographies en micro-spectroscopie Raman - des phases constituant les couches de produits de corrosion (CPC) atmosphériques d'objets en fer provenant de 3 cathédrales (agrafes de la cathédrale de Metz, barres du chaînage de la cathédrale d'Amiens (d'après [7]), et tirant de la cathédrale de Bourges (d'après [30])) et comparaison avec les CPC des coupons en fer de Burger *et al.* [125] soumis à des cycles atmosphériques en chambre climatique. Les oxydes constituant les résidus de couches de corrosion à chaud - magnétite, hématite, wüstite - ne sont pas pris en compte ; la teneur moyenne en maghémite est nulle ou quasi-nulle dans tous les cas. Les barres en gris indiquent la teneur totale en phases réactives, à savoir ferrihydrite, lépidocrocite et akaganéite. F : ferrihydrite, G : goethite, L : lépidocrocite, A : akaganéite. Les écart-types sont de l'ordre de 5 %.

Comme cela a déjà été souligné par Monnier *et al.* [132], la proportion de phases réactives ne prend pas en compte la différence de réactivité entre la ferrihydrite, la lépidocrocite et l'akaganéite. Il est donc plus intéressant de calculer, pour chaque CPC, l'indice de réactivité r , inverse de l'indice de stabilité s défini par Monnier *et al.*, et présenté dans le Chapitre 1, §D.3.b. Ainsi, les teneurs en ferrihydrite (%F), akaganéite (%A) et lépidocrocite (%L) sont pondérées par leurs facteurs de réactivité électrochimique (respectivement égaux à 1 ; 0,44 et 0,42 ; d'après [8, 132]) :

$$r = \frac{1}{s} = \frac{1 \times \%F + 0,44 \times \%A + 0,42 \times \%L}{100}$$

Les indices de réactivité des CPC des barres des trois cathédrales sont donnés par le diagramme de la figure 108, et sont comparés aux facteurs de réactivité des phases pures. Avec un indice de réactivité de 0,8, les CPC des agrafes de la cathédrale de Metz étudiées peuvent alors être considérées comme beaucoup plus réactives que les CPC des barres du chaînage de la cathédrale d'Amiens et du tirant de la cathédrale de Bourges ($r = 0,5$). En outre, la réactivité, de même que la quantité de phases réactives, ne semble pas dépendre simplement de l'âge des CPC.

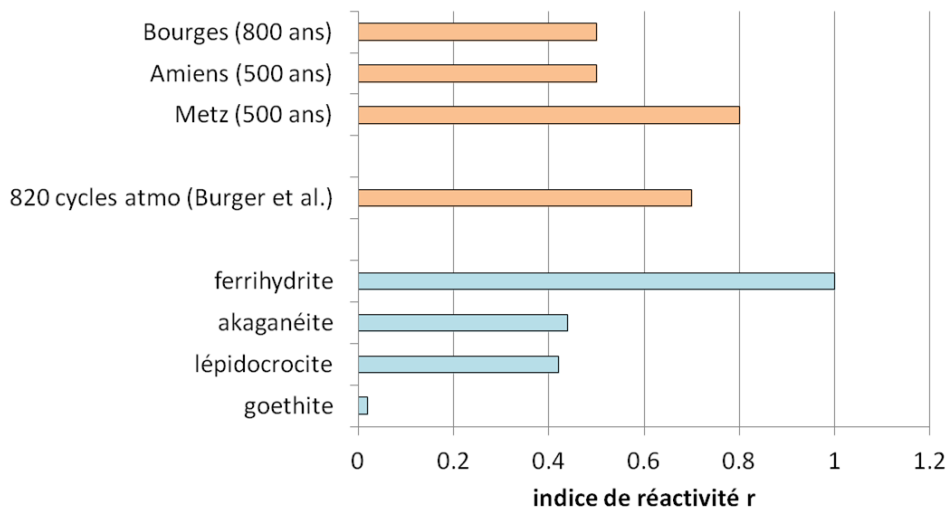


figure 108 : Indices de réactivité r ($r = 1/s$, cf. Chap.1-D.3.b) calculés pour les couches de produits de corrosion (CPC) des barres en alliage ferreux des 3 cathédrales (Amiens d'après [132] ; Bourges d'après [30]), et comparaison avec : d'une part les indices de réactivité des CPC des coupons en fer de Burger *et al.* [125] soumis à des cycles atmosphériques en chambre climatique, et d'autre part les facteurs de réactivité électrochimique (cf. Chap.1-C.7) des différentes phases pures constituant les produits de corrosion (d'après [8, 132]).

Bien que l'indice de réactivité soit plus pertinent que le pourcentage total de phases réactives pour comparer les réactivités de différentes CPC, il ne tient toujours pas compte de la connectivité des phases réactives avec le métal. Or, ce paramètre, dont l'importance a déjà été évoquée dans le paragraphe IV.A.2.b, joue un rôle essentiel dans la réactivité effective des CPC. En effet, des phases potentiellement réactives mais non connectées au métal ne peuvent participer aux processus électrochimiques d'oxydation du fer métallique. Il serait donc intéressant de comparer également les réactivités de différentes CPC par l'intermédiaire des "pourcentages de phases connectées", dont la détermination à partir de cartographies quantitatives en micro-spectroscopie Raman est décrite dans le Chapitre 3 (§D.2). Là encore, même si ce pourcentage de phases connectées (correspondant en général au pourcentage de "ferrihydrite connectée") permet de donner une idée de la connectivité des phases réactives avec le métal dans une CPC, il ne reflète pas exactement la connectivité réelle en 3 dimensions, puisqu'il est déterminé à partir de cartographies en 2 dimensions spatiales. En outre, les CPC peuvent présenter localement des profils de morphologies et de compositions variables. Une comparaison complète de la réactivité globale de plusieurs CPC passe donc aussi par l'étude, pour chacune d'elle, d'un nombre de zones de surface totale statistiquement représentative de l'ensemble de la CPC à l'échelle macroscopique.

Toujours est-il que, pour les CPC des agrafes de la cathédrale de Metz, la phase réactive la plus souvent en contact avec l'interface métal/CPC est la ferrihydrite, puisque la lépidocrocite est essentiellement localisée dans la sous-couche externe et autour des fissures des CPC. À la différence des CPC des barres d'Amiens, dans lesquelles la ferrihydrite est localisée sous forme de marbrures dans la matrice de goethite, cette phase est présente (en mélange submicronique avec d'autres phases) presque partout dans la CPC des barres de Metz, et en particulier tout le long de l'interface métal/CPC (cf. Chap.4-A.2.c). La surface du métal connectée avec la ferrihydrite est donc vraisemblablement plus importante dans le cas des CPC des agrafes de Metz étudiées. Dans ce cas, la différence de réactivité entre les CPC des barres de Metz et d'Amiens traduite par l'écart d'indices de réactivité est encore en deçà de la réalité.

En conclusion, la confrontation des résultats de caractérisation des CPC des agrafes de la cathédrale de Metz étudiées avec celles décrites dans la littérature, et en particulier celles de barres en alliages ferreux provenant d'autres cathédrales et datant de plusieurs siècles, montre encore une fois la complexité des paramètres intervenant dans le développement des CPC atmosphériques. Même dans le cas de matériaux comparables et de durées équivalentes d'exposition à la corrosion atmosphérique, les profils des CPC résultantes présentent des différences notables. De plus, les hétérogénéités de morphologie et de composition locales au sein d'une seule et même CPC laissent à penser que cette complexité se retrouve également à l'échelle du micron, et donc que les caractéristiques locales du substrat métallique et des produits de corrosion eux-mêmes influencent sensiblement les mécanismes de corrosion. Enfin, la comparaison avec des CPC formées sur des coupons de fer soumis à des cycles de corrosion accélérés confirme que la durée de corrosion n'est pas un paramètre déterminant dans la réactivité des CPC sur le long terme.

B. Transport d'espèces en solution

1. Transport par diffusion

Compte tenu des résultats du test de réduction de la CPC (cf. Chap.3-D.1) et de l'étude des sites de réduction de l'oxygène (cf. Chap.3-D.2), les espèces dont la diffusion est susceptible de jouer un rôle dans le cycle de corrosion sont principalement le dioxygène et les ions Fe^{2+} dissouts dans l'eau des pores des CPC. Si l'on suppose que les interactions des espèces diffusantes avec les parois des pores (adsorption physico-chimique) et avec les autres espèces dissoutes (interactions stériques, électrostatiques, etc.) sont négligeables [180], on peut alors supposer que le coefficient de diffusion apparent d'une espèce donnée dans la CPC dépend essentiellement :

- du coefficient de diffusion de cette espèce dans l'eau pure ;
- des caractéristiques du réseau poreux de la CPC.

Ainsi, les coefficients de diffusion dans l'eau pure des ions Br^- , du dioxygène et des ions Fe^{2+} étant du même ordre de grandeur (tableau 24), on peut considérer dans une première approche que leurs coefficients de diffusion apparents dans les CPC sont également du même ordre de grandeur.

tableau 24 : Coefficients de diffusion de différents espèces solubles dans des solutions aqueuses infiniment diluées à 25°C.

espèce	D (m ² /s)	référence bibliographique
Br^-	$1,8 \cdot 10^{-9}$	[181]
$\text{O}_{2(d)}$	$2,1 \cdot 10^{-9}$	[182]
Fe^{2+}	$0,7 \cdot 10^{-9}$	[183]

Il existe peu d'études dans la littérature concernant le transport des espèces dissoutes dans les CPC épaisses. Parmi elles, trois études expérimentales se sont penchées sur cette question et ont fourni des valeurs de coefficients de diffusion pour des CPC formées sur le très long terme (260 à 650 ans), sur des objets en fer enfouis dans le sol ou bien scellés dans un liant (tableau 25). Compte tenu de leurs conditions de corrosion, ces CPC ont toutes des épaisseurs millimétriques (1 à 10 mm), beaucoup plus importantes que celles des CPC atmosphériques, et en particulier que celles des CPC des agrafes de la cathédrale de Metz étudiées (une centaine de microns ; cf. Chap.3-B.1.a). Les coefficients de diffusion obtenus varient de 10^{-11} à 10^{-12} m²/s.

tableau 25 : Valeurs de coefficients de diffusion déterminés pour des couches de produits de corrosion (CPC) formées sur le long terme, dans différents contextes de corrosion. Notations : F, ferrihydrite ; G, goethite ; L : lépidocrocite ; A : akaganéite ; Mn, magnétite ; Mh : maghémite.

étude	caractéristiques des CPC				Valeurs de D déterminées
	type de corrosion	âge de la CPC	épaisseur de la CPC	composition de la CPC	
CPC des agrafes de la cathédrale de Metz	corrosion atmosphérique	500 ans environ	110 µm environ	F, G, L (A, Mn minoritaires)	modèle linéaire confiné : $D = 10^{-11} \text{ m}^2/\text{s}$
					modèle linéaire semi-infini : $D = 10^{-13} - 10^{-14} \text{ m}^2/\text{s}$
					modèle sphérique : $D = 10^{-14} \text{ m}^2/\text{s}$
Vega [113] et Dillmann <i>et al.</i> , [2]	corrosion dans un sol	500 ans environ	1 mm	G, Mn, Mh	$D = 0,8 \cdot 10^{-11} \text{ m}^2/\text{s}$
Chitty <i>et al.</i> , [128]	corrosion dans un liant	650 ans	6-10 mm	G, L, Mn	$D = 0,7 \cdot 10^{-11}$ à $2,7 \cdot 10^{-11} \text{ m}^2/\text{s}$
Bangoy <i>et al.</i> , [129]	corrosion dans un liant	260 ans	3 mm	G, L, A, Mn, Mh	$D = 10^{-12}$ à $10^{-11} \text{ m}^2/\text{s}$

Dans le cas des CPC des tests expérimentaux menés sur des CPC d'échantillons prélevés sur des agrafes de la cathédrale de Metz, les coefficients de diffusion apparents déterminés ont des valeurs très différentes en fonction du modèle de diffusion utilisé pour leur détermination (cf. Chap.3-C.2.b).

Dans le premier modèle utilisé, le modèle linéaire confiné, la diffusion se fait dans une CPC homogène d'épaisseur 250 µm, à partir de l'interface CPC/milieu extérieur (figure 86). L'ajustement des courbes-modèles obtenues sur les courbes expérimentales donne des coefficients de diffusion apparents de l'ordre de $10^{-11} \text{ m}^2/\text{s}$. Cet ordre de grandeur est cohérent avec les valeurs hautes proposées par les études antérieures sur des CPC d'objets anciens (tableau 25).

Toutefois, l'ajustement de la courbe-modèle ne rend pas bien compte du comportement de la CPC au début du processus de diffusion. Dans le modèle linéaire confiné, la source d'ions bromures est située à une distance de plus de 200 µm de la zone d'observation. Les espèces diffusantes mettent donc un certain temps à arriver dans cette zone, et la pente à l'origine des courbes-modèles est nulle. Ce n'est pas le cas pour les courbes expérimentales : des espèces diffusantes arrivent quasi-instantanément dans la zone d'observation (figure 84).

C'est pourquoi deux autres modèles ont été appliqués à ces courbes. Ces deux modèles décrivent des CPC dans lesquelles il existe des chemins de transport très rapides. Ces chemins se comportent alors comme des sources d'espèces diffusantes au sein même de ces CPC. Parmi ces deux modèles, le modèle linéaire semi-infini, qui modélise la diffusion à partir d'une fissure traversant la CPC sur toute son épaisseur (figure 86), ne peut être ajusté correctement aux courbes expérimentales.

En revanche, le modèle sphérique reproduit de façon satisfaisante les profils de ces courbes. Ce modèle décrit une CPC formée d'un empilement compact de sphères entre lesquelles les espèces diffusantes sont transportées quasi-instantanément. Les sphères représenteraient alors des "domaines" des CPC délimités par les chemins de transport rapides (fissures). Les coefficients de diffusion apparents des CPC déterminés à l'aide de ce modèle sont d'environ 10^{-14} m²/s dans les sphères. Ces valeurs de coefficients sont très inférieures, de plusieurs ordres de grandeur, à celles trouvées dans les études antérieures sur des CPC d'objets anciens (tableau 25). Cette différence importante pourrait s'expliquer par la différence de composition entre ces CPC formées dans le sol ou dans des bétons, et les CPC des agrafes de la cathédrale de Metz étudiées. Dans ces dernières en effet, la ferrihydrite est la phase majoritaire. Or la ferrihydrite est un oxy(hydroxy)de de fer particulièrement reconnu pour sa remarquable capacité d'adsorption, due entre autres à sa surface spécifique généralement comprise entre 100 et 700 m²/g (soit au moins 10 fois supérieure à celle de la goethite) [55] (cf. Chap.1-C.4). La ferrihydrite est en effet une phase microporeuse : elle se présente sous forme d'agrégats particulaires. Les interstices interparticulaires forment donc un réseau de micropores. Ces micropores dont les dimensions moyennes sont de quelques dizaines de nanomètres représentent plus de 80 % du volume poreux total de la ferrihydrite [55, 82, 83]. Les phénomènes de transport dans une CPC riche en ferrihydrite pourraient s'apparenter aux phénomènes de diffusion observés dans des phases cristallines microporeuses telles que les zéolithes (aluminosilicates) [131]. Dans les micropores de ces phases à haute capacité d'adsorption, les molécules d'eau et les ions diffusent selon la loi de Fick avec des coefficients de diffusion apparents s'échelonnant entre 10^{-8} m²/s et 10^{-16} m²/s [180].

2. Cinétique du transport et cycle de corrosion

Considérant les courbes de transport obtenues pour les CPC des agrafes de la cathédrale de Metz, deux caractéristiques essentielles doivent être considérées dans le mécanisme du cycle de corrosion atmosphérique.

- Lors de la diffusion d'espèces dissoutes à partir de l'une des interfaces de la CPC (interface métal/CPC ou interface CPC/milieu extérieur), il existe des chemins de diffusion très rapides par lesquels ces espèces arrivent quasi-instantanément à l'autre interface de la CPC.
- En revanche, le régime permanent de la diffusion à l'interface métal/CPC est atteint après 2 à 3 heures de diffusion, ceci en absence de réaction des espèces diffusantes avec d'autres espèces en présence. Notons en particulier que les résultats des tests de transport permettent d'affirmer que, lors des cycles de corrosion accélérés de 8h appliqués pour les expériences de remise en corrosion (cf. Chap.3-D.2), le régime permanent de transport des espèces dissoutes dans les CPC des échantillons est bien atteint.

C. Réduction de la ferrihydrite

1. Espèces réduites

Les réactivités électrochimiques de la ferrihydrite et de la lépidocrocite ont déjà été étudiées à plusieurs reprises (cf. Chap.1-C.7, Chap.1-D.3.b), en particulier dans le cas de films minces de ferrihydrite/lépidocrocite de synthèse sur du métal, et dans le cas de poudres de CPC archéologiques. Jusqu'ici en revanche, la réactivité électrochimique *in situ* de CPC archéologiques épaisses, qui se sont développées sur plusieurs centaines d'années, n'avait pas été examinée. Le test de réduction dont les résultats sont présentés dans le Chapitre 3 (§D.1) a montré que la ferrihydrite présente dans les CPC disparaît progressivement dans des régions en contact avec le métal, en milieu aqueux sans dioxygène.

Si la teneur en ferrihydrite de la zone à proximité de l'interface métallique, suivie par micro-spectroscopie Raman, diminue progressivement lors du test de réduction de le Chapitre 3 (§D.1), en revanche, aucune nouvelle phase susceptible de résulter de la transformation de la ferrihydrite n'a été détectée, et la teneur relative en goethite augmente. Ce résultat peut s'expliquer de plusieurs manières :

- par une dissolution de la ferrihydrite ;
- par une transformation de la ferrihydrite en une phase non détectée en micro-spectroscopie Raman ;
- par une transformation de la ferrihydrite ($\text{FeOOH}, 1,4\text{H}_2\text{O}$) en goethite ($\alpha\text{-FeOOH}$).

La ferrihydrite étant une phase très peu soluble dans l'eau pure (constante de solubilité $K_s = 10^{-39}$ à 10^{-32} à 25°C [55, 184]), l'explication de sa disparition par une simple solubilisation en espèces Fe(III) semble peu pertinente. La quantité totale de Fe(III) en solution est très faible pour des valeurs de pH non extrêmes ($< 10^{-6}$ mol/L pour $2 < \text{pH} < 12$), avec un minimum de solubilité à pH neutre à environ 10^{-10} mol/L [185]. De plus, la présence de phosphore associé à la ferrihydrite dans les CPC des agrafes de la cathédrale de Metz (cf. Chap.3-B.5) est susceptible de retarder, voire de bloquer la dissolution de la ferrihydrite sur des périodes de temps pouvant atteindre plusieurs années [55, 186]. Cependant, la dissolution de la ferrihydrite s'intensifie très significativement en milieu réducteur, et sa solubilité peut alors augmenter de plusieurs ordres de grandeur [187]. La réduction des espèces Fe(III) structurales de la ferrihydrite en espèces Fe(II) affaiblit en effet considérablement leur liaison à

la phase solide. Considérant cela, l'hypothèse d'une **dissolution réductive de la ferrihydrite** en ions Fe^{2+} dans la CPC en milieu aqueux désaéré est tout à fait envisageable.

La ferrihydrite est en effet une phase particulièrement réactive en réduction [8, 9]. Des études récentes ont notamment démontré qu'à pH 7,5 et sous un potentiel imposé de -1V/SCE, la ferrihydrite de synthèse se réduit en un mélange de magnétite — $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ — à 80 % et d'hydroxyde de fer (II) — $\text{Fe}(\text{OH})_2$ — à 20 % [6, 9]. Toujours à pH 7,5, mais sous un courant imposé de -100 $\mu\text{A}/\text{mg}$, la ferrihydrite de synthèse se réduit cette fois-ci préférentiellement en hydroxyde de fer (II). Les produits de la réduction ont été identifiés à la fois par spectroscopie d'absorption de rayons X et diffraction de rayons X.

Pour le test de réduction de la CPC de l'agrafe de Metz, le suivi de l'évolution des phases dans la CPC a été réalisé par micro-spectroscopie Raman (cf. Chap.3-D.1). Si la magnétite est relativement bien détectable par le biais de cette technique grâce à sa bande principale autour de 667 cm^{-1} , c'est loin d'être le cas de l'hydroxyde de fer (II). Le spectre Raman de cette dernière phase présente des bandes autour de 260 et 410 cm^{-1} [174]. Mais ces bandes, généralement larges et d'intensités très faibles, sont difficilement détectables. Or, les spectres Raman obtenus sur les CPC formées sur le long terme montrent déjà souvent des bandes élargies et bruitées, conséquence de l'hétérogénéité structurale des phases qui constituent ces CPC. Néanmoins, si cette phase était majoritairement présente, on peut penser qu'elle aurait été observée sur les spectres Raman lors de la réduction en cellule. La magnétite, quant à elle, n'a pas été détectée dans la zone analysée, mais l'hypothèse d'une **réduction de la ferrihydrite en une phase réduite non détectable** par micro-spectroscopie Raman — de type hydroxyde de fer (II) — dans la CPC en milieu aqueux désaéré est donc également envisageable.

La dernière proposition pour expliquer la diminution et l'augmentation relatives respectives des teneurs en ferrihydrite et en goethite dans la zone analysée au cours du test de réduction d'une CPC d'une agrafe de Metz est celle d'une transformation de la ferrihydrite en goethite. Cette conversion passant nécessairement par une dissolution de la ferrihydrite (suivie par la cristallisation de la goethite en solution à partir des espèces dissoutes) [75], ceci revient donc à considérer à nouveau la première hypothèse — celle de la dissolution de la ferrihydrite —, ce qui implique encore une fois une étape de réduction de la ferrihydrite.

Dans tous les cas, la disparition de la ferrihydrite observée près de l'interface métal/CPC lors du test de réduction (Chap.3-D.1) implique bel et bien une réduction de la ferrihydrite en espèces $\text{Fe}(\text{II})$, que

ce soit sous une forme ionique dissoute Fe^{2+} , ou sous la forme d'une phase réduite non détectable par spectroscopie Raman que l'on nommera par la suite "ferrihydrite réduite" (en abrégé : FR).

2. Influence du phosphore

On a pu montrer que, dans le cas des CPC des agrafes de la cathédrale de Metz étudiées comme dans celui des barres du chaînage de la cathédrale d'Amiens, la présence de ferrihydrite était corrélée à la présence de phosphore (cf. Chap.3-B.3.b et Chap.4-A.2.d). Le rôle de cet élément sur la réactivité de la ferrihydrite est difficile à apprécier.

Il a été démontré que les phosphates s'adsorbent en surface des grains de ferrihydrite, vraisemblablement en remplaçant 2 groupes OH de surface et en créant ainsi un "pont" entre deux Fe sous-jacents [95-97], ce qui est susceptible de les stabiliser [55, 56, 179]. Ceci aurait en particulier pour effet :

- De retarder, voire de bloquer la dissolution de la ferrihydrite en stabilisant sa surface [73, 188], et donc en particulier de freiner sa transformation en goethite (qui passe par une dissolution suivie d'une précipitation, cf. Chap.4-C.1). C'est peut-être le cas pour les CPC des agrafes de Metz, qui contiennent du phosphore, et qui sont aussi particulièrement riches en ferrihydrite malgré la durée de corrosion atmosphérique d'environ 500 ans (cf. Chap.4-A.3 et figure 107). En effet, la ferrihydrite tend à se convertir peu à peu en goethite plus stable au cours du temps [75].
- D'empêcher l'accroissement de taille des cristaux de ferrihydrite avec le temps, puisque les charges négatives apportées en surface des grains de ferrihydrite créent des forces répulsives entre les grains. Ceci aurait également pour effet de freiner la transformation de la ferrihydrite en goethite [56]. D'autre part, la ferrihydrite conserverait une micro-porosité importante entre les grains qui forment les agrégats dont elle est généralement constituée [55, 65]. Sa surface spécifique, bien que stabilisée par les phosphates, est aussi plus grande, ce qui peut entraîner une augmentation de la réactivité de la ferrihydrite dans le cadre de phénomènes autres que sa dissolution.

D. Réduction du dioxygène dissout

La répartition des sites de réduction du dioxygène dans des CPC formées sur le long terme a fait l'objet de deux études antérieures utilisant elles aussi la remise en corrosion d'échantillons anciens dans des montages simulant des cycles atmosphériques accélérés sous dioxygène ^{18}O (similaires au montage décrit dans le Chapitre 2, §D.2), puis la localisation par μNRA (micro Nuclear Reaction Analysis) de l'oxygène ^{18}O lié à des phases précipitées lors du séjour des échantillons dans le montage. L'enrichissement $\delta^{18}\text{O}$ dans une région donnée d'une CPC est donc proportionnel à la quantité de phases marquées par ^{18}O précipitées dans cette zone après réduction du dioxygène ^{18}O . La solubilité des phases Fe(III) étant très faible [55, 189], il est peu probable que les espèces Fe(III), formées à partir du fer métallique ou des espèces Fe(II) présentes dans la CPC par réduction du dioxygène, soient transportées sur de longues distances dans le réseau poreux des CPC, avant de précipiter sous forme d'oxy(hydroxy)des de fer (III). On peut donc considérer dans une première approche que les sites de précipitation des phases marquées par l'oxygène ^{18}O sont également les sites de réduction du dioxygène ^{18}O dissout.

La première des deux études évoquées ci-dessus est celle de Monnier *et al.* [6, 134]. Les échantillons utilisés proviennent de barres du chaînage de la cathédrale d'Amiens, soumises à la corrosion atmosphérique pendant 500 ans environ. La durée de séjour dans le montage de remise en corrosion sous ^{18}O est de 3 ou 6 mois selon les échantillons. La seconde étude est celle de Burger *et al.* [133]. Elle s'appuie sur des échantillons soumis à la corrosion dans le béton pendant une cinquantaine d'années, et remis en corrosion atmosphérique sous ^{18}O dans le montage pendant 6 mois. À la différence des CPC atmosphériques, pour lesquelles les phases réactives majeures sont la ferrihydrite et la maghémite, la phase réactive qui constitue les CPC formées dans les bétons est majoritairement la maghémite [176, 190-192]. En plus de la maghémite réactive, les CPC formées dans les bétons contiennent également de la magnétite conductrice.

Comme dans le cas des CPC des agrafes de la cathédrale de Metz (cf. Chap.3-D.2), chacune de ces deux études compare la répartition de l'oxygène ^{18}O lié aux phases précipitées avec la nature et la distribution des phases constituant les zones analysées dans les CPC. Cette comparaison permet de relier la localisation des sites de réduction d' ^{18}O avec la présence de phases réactives et/ou conductrices connectées au substrat métallique.

Dans le cas où la zone analysée dans la CPC présente une marbrure de phase conductrice, telle que la magnétite, connectée au substrat métallique dans une matrice non réactive de goethite (figure

109a), Burger *et al.* observent que la réduction de l'oxygène a lieu dans la CPC en externe par rapport à la marbrure. Ceci peut s'interpréter par une délocalisation des électrons issus de l'oxydation du fer métallique à l'interface métal/CPC par conduction dans la marbrure de magnétite. Cette délocalisation explique alors que le dioxygène soit réduit dès qu'il entre en contact avec la marbrure, et qu'il ne pénètre pas plus loin dans la CPC. Les réactions d'oxydation et de réduction sont donc découplées : l'oxydation du métal a lieu à l'interface métal/CPC, tandis que la réduction du dioxygène a lieu au niveau de l'extrémité de la marbrure de magnétite la plus proche de l'interface CPC/milieu extérieur.

Dans le cas étudié par Monnier *et al.*, la zone analysée dans la CPC présente une marbrure de ferrihydrite connectée au substrat métallique dans une matrice non réactive de goethite (figure 109b). Là encore, la réduction de l'oxygène a lieu dans la CPC en externe par rapport à la marbrure, bien que la ferrihydrite ne soit pas une phase conductrice [86]. Pour expliquer cette observation, Monnier *et al.* proposent la séquence mécanistique suivante :

- 1) Au cours de l'étape de mouillage du cycle de corrosion atmosphérique, l'oxydation du métal est couplée à une réduction partielle de la ferrihydrite en une phase contenant des espèces Fe(II), comme la magnétite ou $\text{Fe}(\text{OH})_2$.
- 2) Lors de l'étape humide du cycle, deux cas sont envisageables :
 - La phase réduite, magnétite ou $\text{Fe}(\text{OH})_2$, est conductrice. Les électrons issus de l'oxydation du métal seraient alors délocalisés dans la phase conductrice, et la réduction du dioxygène dissout aurait alors lieu au niveau de l'extrémité de la marbrure la plus proche de l'interface CPC/milieu extérieur. La similarité avec les observations de Burger *et al.* dans le cas d'une marbrure connectée. Il y a donc là encore un découplage de la réaction anodique d'oxydation du métal à l'interface métal/CPC et de la réaction de réduction à la pointe externe de la marbrure, à proximité de l'interface métal/CPC.
 - Les espèces Fe(II) que contient la phase réduite sont réoxydées en Fe(III) par le dioxygène dissout, au niveau de l'extrémité de la marbrure de magnétite la plus proche de l'interface CPC/milieu extérieur.

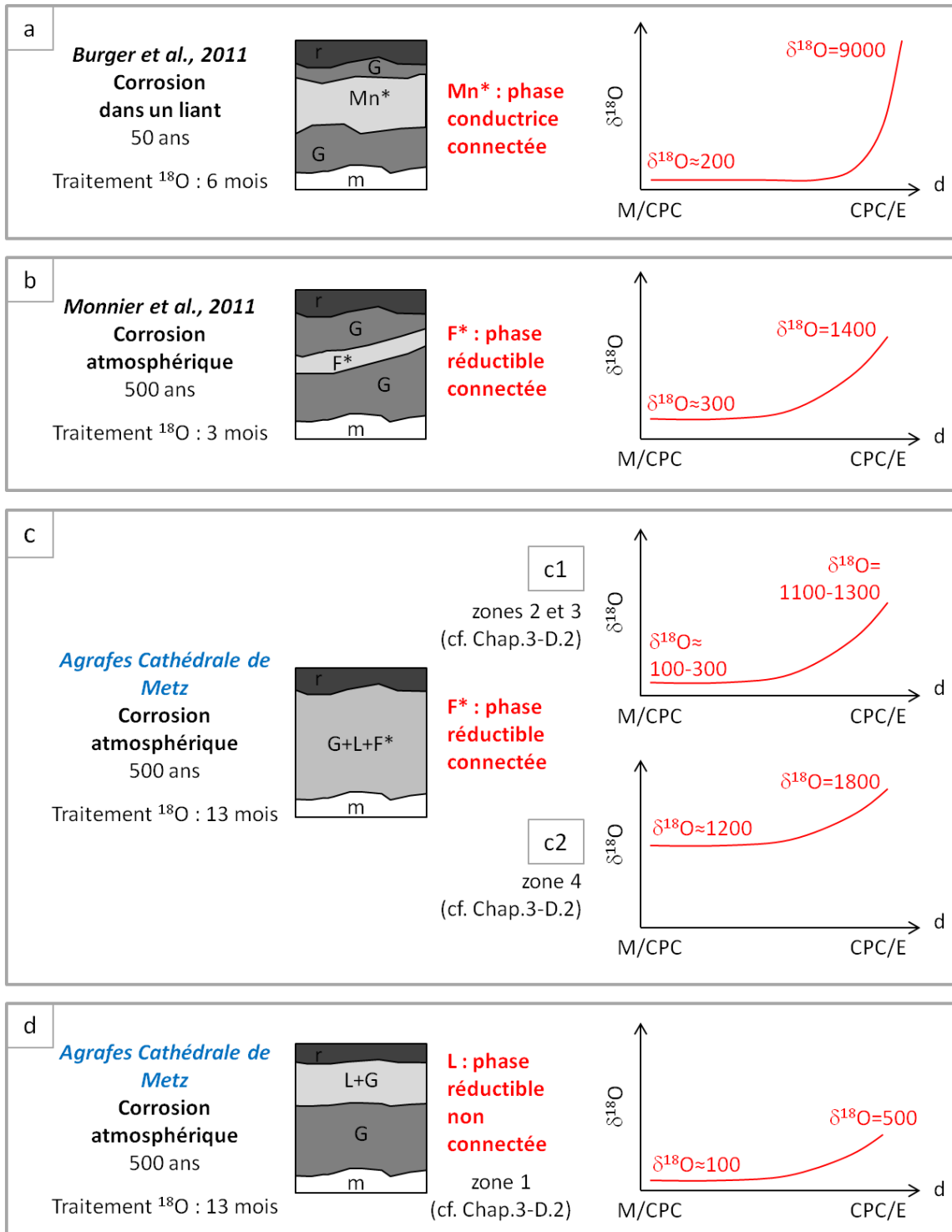


figure 109 : Localisation des sites de réduction du dioxygène dans des zones de couches de produits de corrosion (CPC) contenant des phases réductibles (ferrihydrite) ou conductrices (magnétite) connectées au métal. Résultats obtenus par remise en corrosion d'échantillons de fer corrodé sous cycles atmosphériques simulés utilisant $^{18}\text{O}_2$. a : Monnier *et al.* [6, 134] ; b : Burger *et al.* [133] ; c et d : étude ci-présente (cf. Chap.3-D.2). Notations : d, distance à l'interface métallique ; M/CPC, interface métal/CPC ; CPC/E, interface CPC/milieu extérieur ; G, goethite ; F, ferrihydrite ; Mn, magnétite ; L, lépidocrocite ; m, métal ; r, résine.

Contrairement aux zones des CPC étudiées par Burger *et al.* et Monnier *et al.*, les zones des CPC analysées sur les échantillons des agrafes de Metz ne présentent pas de marbrure discernable de phase réductible ou conductrice. Dans le cas de ces échantillons en revanche, comme cela a déjà été souligné dans le paragraphe A.2.b du Chapitre 4, la ferrihydrite est généralement présente en quantité importante dans l'ensemble des CPC, à hauteur d'environ 80 % dans la sous-couche interne (en mélange avec la goethite) et 40 % dans la sous-couche externe (en mélange avec la goethite et la lépidocrocite). Elle forme donc un réseau connecté plus ou moins "fortement" à l'interface métallique (cf. Chap.3-D.2 ; figure 97b). Malgré cette différence de répartition de la ferrihydrite avec la zone étudiée par Monnier *et al.*, on constate que le profil d'enrichissement en ^{18}O reste similaire : la quantité d'oxygène 18 augmente avec la distance à l'interface métal/CPC (figure 109c). En outre, la quantité totale d'oxygène dans les zones analysées croît lorsque la quantité de ferrihydrite connectée au métal augmente (évaluée par la détermination du pourcentage de "ferrihydrite connectée", cf. Chap.3-D.2 et figure 97b), ce qui semble bien confirmer l'importance de la prise en compte de cette connectivité dans l'étude de la réactivité de CPC.

Bien que les profils d'enrichissement en ^{18}O (c1) et (c2) de la figure 109 — obtenus respectivement dans les zones 2-3 et dans la zone 4 (cf. Chap.3-D.2) des CPC des échantillons des agrafes de Metz — mettent tous deux en évidence une augmentation d'oxygène 18 avec la distance métal/CPC, ils présentent néanmoins une légère différence. En effet, on constate sur le profil de type c2 que l'oxygène est réduit en quantité relativement importante jusqu'à l'interface métal/CPC, alors que ce n'est pas le cas pour les profils de type c1. Ceci pourrait s'expliquer par la présence, dans des régions de la CPC à proximité de la zone d'analyse, de fissures directement reliées au milieu extérieur et traversant la CPC sur presque toute son épaisseur (figure 110). Ces fissures apporteraient rapidement, en quantité, du dioxygène sur toute l'épaisseur de la CPC, et leur influence se ferait sentir jusque dans la zone analysée. La source de dioxygène dans cette zone serait alors double, avec un apport du milieu extérieur juste en surface de la CPC, et un apport de fissures à proximité. Les fissures joueraient donc le rôle de sources secondaires de dioxygène, et leur présence dans les CPC viendrait s'ajouter à la connectivité des phases réactives avec le métal comme paramètre déterminant la quantité de phases précipitées après réduction de l'oxygène dans une zone donnée.

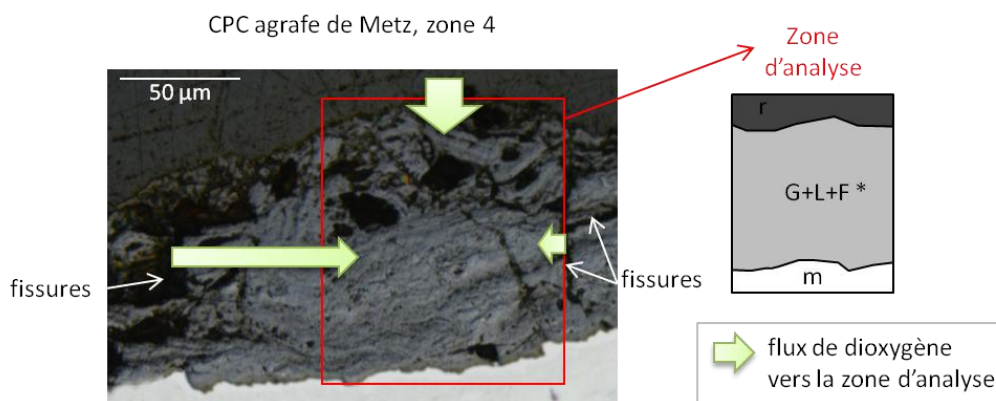


figure 110 : Proposition d'explication au profil de $\delta^{18}\text{O}$ obtenus dans le cas 1-c2 présenté en figure 109 : influence d'une fissure à proximité, mais en-dehors de la zone analysée. Notations : G, goethite ; F, ferrihydrite ; L, lépidocrocite ; m, métal ; r, résine.

Notons également que la quantité d'oxygène 18 près de l'interface CPC/milieu extérieur des CPC des agrafes de Metz étudiées ($\delta^{18}\text{O} = 1100$ à 1800) est équivalente à celle observée par Monnier *et al.* en externe de la marbrure de ferrihydrite ($\delta^{18}\text{O} = 1400$), bien que la durée de remise en corrosion soit environ quatre fois plus longue dans le cas des échantillons des agrafes de Metz. Les quantités d'oxygène 18 devraient vraisemblablement être plus importantes pour les CPC de ces derniers, ce qui n'est pas vérifié. Le fait que la ferrihydrite ne se présente pas, dans les CPC des agrafes de Metz, sous la forme d'une marbrure de phase pure comme dans la zone de CPC analysée par Monnier *et al.*, mais en mélange avec d'autres phases, peut expliquer que la teneur locale en phase réduite soit un peu plus faible, et donc que la quantité de dioxygène 18 réduit soit moins importante.

Bien que la lépidocrocite, seule phase réactive détectée dans la zone 1 analysée sur une CPC d'une agrafe de Metz (figure 109d), ne soit pas en contact avec le métal (même hors du champ de la zone analysée), on observe toutefois sur le profil d'enrichissement en ^{18}O correspondant une augmentation de la quantité d'oxygène 18 lorsque la distance à l'interface métal/CPC augmente. Malgré tout, le cas de cette zone peut être rapporté au cas du profil de type (c1) en prenant en compte les caractéristiques des régions de la CPC situées à proximité de cette zone. Il est en effet tout à fait possible que la lépidocrocite réactive soit connectée au métal en dehors de la zone analysée. Comme dans le cas de la présence de ferrihydrite connectée, la quantité d'oxygène 18 augmente donc avec la distance à l'interface métal/CPC. La lépidocrocite étant moins réactive en réduction que la ferrihydrite (coefficient électrochimiques respectivement de 1 et de 0,42 pour la ferrihydrite et la lépidocrocite [132]), cette quantité d'oxygène 18 réduit est par conséquent moins importante ($\delta^{18}\text{O} = 500$ à l'interface CPC/milieu extérieur). Cependant, les régions des CPC des

agrafes de Metz dans lesquelles la ferrihydrite n'est pas détectée à proximité de l'interface métal/CPC sont très rares. La configuration de la zone 1 n'est donc pas représentative du comportement global des CPC quant à la réduction du dioxygène.

En conclusion, les profils des sites de réduction du dioxygène réduit dans les CPC des agrafes de la cathédrale de Metz présentent la même tendance que les profils obtenus par Monnier *et al.* dans le cas d'une CPC avec une marbrure de ferrihydrite connectée au métal, et que les profils obtenus par Burger *et al.* dans le cas d'une CPC avec une marbrure de magnétite conductrice connectée au métal.

E. Migration de la zone de réaction fer(II)/dioxygène

Le test de réduction d'une CPC a démontré que la ferrihydrite est réduite à l'interface métal/CPC (cf. Chap.4-C). D'autre part, la localisation des sites de réduction du dioxygène après remise en corrosion d'échantillons a révélé que le dioxygène dissout est réduit sur toute l'épaisseur des CPC, et que la quantité de phases précipitées après réduction de l'oxygène augmente avec la distance à l'interface métal/CPC (cf. Chap.4-D). Ceci implique donc la présence d'espèces susceptibles de réduire le dioxygène dans l'ensemble de la CPC, et pas uniquement à l'interface métal/CPC.

D'après la discussion du paragraphe C (Chap.4-C), la réduction de la ferrihydrite est susceptible de produire des ions Fe^{2+} dissouts et/ou une phase réduite non détectable par spectroscopie Raman ("ferrihydrite réduite") qui pourraient jouer ce rôle.

1. Cas de la réduction de la ferrihydrite en ions $Fe^{2+}_{(aq)}$

On suppose dans un premier temps que la ferrihydrite est réduite sous forme d'ions Fe^{2+} dissouts. Les transferts électroniques entre le fer métallique et le fer (III) de la ferrihydrite près de l'interface métallique produisent des ions Fe^{2+} qui passent en solution, puis diffusent progressivement dans l'eau contenue dans les pores de la CPC jusqu'à ce qu'ils soient réoxydés par du dioxygène dissout.

La diffusion des ions Fe^{2+} dans l'eau contenue dans les pores de la CPC permet alors d'expliquer la présence sur toute l'épaisseur des CPC d'espèces susceptibles de réduire le dioxygène. Pour rendre compte de la variation du nombre de sites de réduction du dioxygène avec la distance à l'interface métal/CPC (cf. Chap.4-D), il est nécessaire d'examiner plus en détail les paramètres suivants :

- vitesses moyennes de transport des ions Fe^{2+} et du dioxygène dissout dans la CPC ;
- concentrations moyennes en ions $Fe^{2+}_{(aq)}$ et en dioxygène dissout au niveau de leur "sources" respectives dans la CPC.

Comparaison des vitesses de transport des ions Fe^{2+} et du dioxygène dissouts dans la CPC :

En considérant que le transport des deux espèces se fait essentiellement par diffusion dans l'eau du réseau de pores de la CPC, et que leurs interactions avec les parois des pores sont négligeables, on peut, dans une première approche, comparer leurs coefficients de diffusion dans l'eau pure (cf.

Chap.4-B.1 et tableau 24). Ceux-ci étant comparables (respectivement $2,1 \cdot 10^{-9} \text{ m}^2/\text{s}$ et $0,7 \cdot 10^{-9} \text{ m}^2/\text{s}$ pour le dioxygène et les ions Fe^{2+}), on peut supposer que leurs coefficients de diffusion apparents dans la CPC, et donc leur vitesse de diffusion, sont également du même ordre de grandeur.

Partant de cette supposition, l'augmentation de la quantité de phases précipitées après réduction du dioxygène avec la distance à l'interface métal/CPC ne peut s'expliquer que par une différence notable de concentrations moyennes en ions $\text{Fe}^{2+}_{(\text{aq})}$ et en dioxygène dissout au niveau de leur "sources".

Comparaison des concentrations des ions Fe^{2+} et du dioxygène dissouts au niveau de leur "sources" :

Si l'on considère que la "source" de dioxygène dissout correspond à une région limite de la CPC située près de l'interface CPC/milieu extérieur (figure 111), de porosité égale à 10 % [28], et dont les pores sont remplis d'eau en équilibre avec l'atmosphère, on peut évaluer la concentration en dioxygène dissout dans cette région à environ $3 \cdot 10^{-5} \text{ mol/L}$.

Dans le cas des ions $\text{Fe}^{2+}_{(\text{aq})}$, les "sources" correspondent à la fois (figure 111) :

- aux zones de la CPC riches en ferrihydrite réductible et situées à proximité du métal ;
- au métal situé près de l'interface métal/CPC.

La courbe présentée en figure 91 dans le Chapitre 3 (§D.1) montre que la diminution de la teneur en ferrihydrite dans la zone cartographiée par micro-spectroscopie Raman lors du test de réduction démarre rapidement après le début de l'exposition de la CPC à l'eau désaérée, et se poursuit progressivement. Après une journée, la teneur en ferrihydrite de la zone cartographiée a diminué d'un peu plus d'1 %, ce qui est très inférieur à la diminution de 10 % obtenue en fin de test. La quantité de ferrihydrite réduite en 1 jour est donc très inférieure à la quantité totale qu'il est possible de réduire. Sachant que le cycle atmosphérique dure environ 24 heures, on peut donc considérer que les zones de la CPC riches en ferrihydrite et situées à proximité du métal se comportent comme des sources d'espèces Fe (II) continues dans le temps.

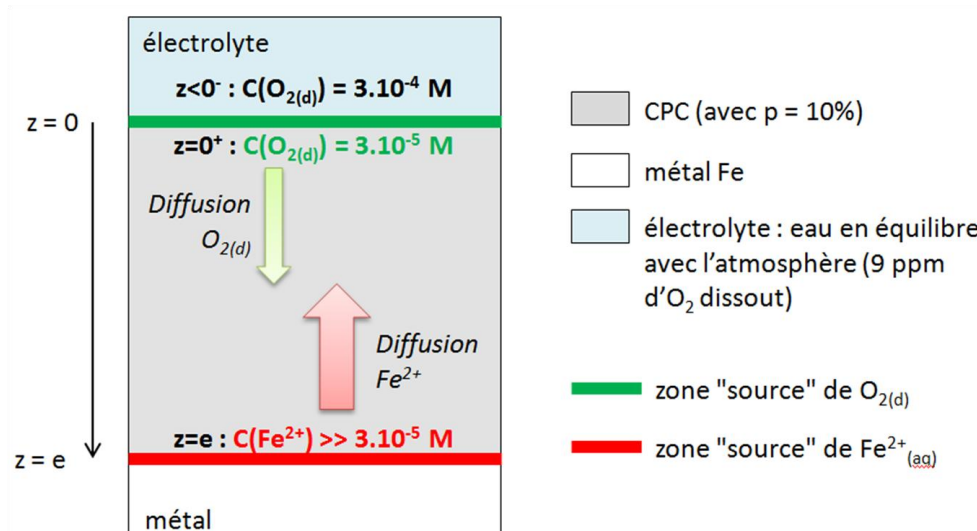


figure 111 : Schéma d'une couche de produits de corrosion (CPC), avec repérage des "sources" de $O_{2(d)}$ et de $Fe^{2+}_{(aq)}$. Notations : z = profondeur dans la CPC à partir de l'interface avec le milieu extérieur ; p = porosité ; C = concentration ; M = mol/L.

L'évaluation de la concentration moyenne instantanée en ions $Fe^{2+}_{(aq)}$ dans la région limite de la CPC située près de l'interface métal/CPC est cependant très difficile. Il est néanmoins possible de donner une estimation de la concentration en Fe(III) réductible en Fe^{2+} à partir de la teneur %F en ferrihydrite dans cette région :

$$C(Fe_{red}^{III}) = \frac{\%F}{100} \times (1 - p) \times \frac{\rho(F)}{M(F)}$$

Avec :

- p , fraction volumique représentée par la porosité, environ égale à 0,1 (cf. Chap.1-D.2.b) ;
- $\rho(F)$, masse volumique de la ferrihydrite F, égale à $3,8 \text{ g/cm}^3$;
- $M(F)$, masse molaire formulaire de la ferrihydrite (formule utilisée : $FeOOH, 1,4H_2O$), égale à 114 mol/L.

En appliquant la formule pour $\%F = 80 \%$, teneur moyenne approximative en ferrihydrite dans la sous-couche interne de la CPC, on obtient une concentration très élevée en Fe(III) réductible en Fe^{2+} , à savoir 24 mol/L. Dès lors que 0,001 % du Fe(III) structural est réduit dans la ferrihydrite, la

concentration en Fe(III) réduit près de l'interface métal/CPC est d'environ $3 \cdot 10^{-4}$ mol/L, soit déjà 10 fois plus grande que la concentration en dioxygène au voisinage de l'interface CPC/milieu extérieur.

Le diagramme de Pourbaix, tracé à 25°C pour une concentration totale en fer dissout de $3 \cdot 10^{-4}$ mol/L (figure 113), montre qu'en conditions réductrices, et dans le cas où le pH est inférieur à 8,4, les ions $\text{Fe}^{2+}_{(\text{aq})}$ sont les espèces prédominantes. On peut donc raisonnablement penser que la concentration en $\text{Fe}^{2+}_{(\text{aq})}$ au niveau de sa source est toujours très supérieure à celle du dioxygène au niveau de la sienne. Ceci expliquerait donc que la quantité de phases précipitées après réduction du dioxygène augmente avec la distance à l'interface métal/CPC.

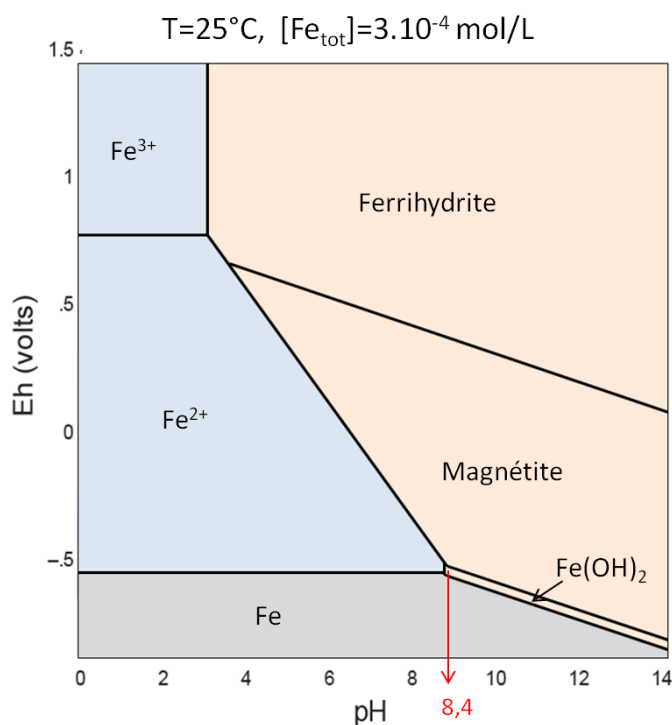


figure 112 : Diagramme de Pourbaix du système fer-eau à 25°C, avec $[\text{Fe}]_{\text{tot}} = 3 \cdot 10^{-4}$ mol/L. Les domaines de stabilité de la goéthite et de la lépidocrocite ont été masqués pour faire apparaître celui de la ferrihydrite.

Des simulations de ces processus de diffusion ont été réalisées avec le logiciel Netlogo [193], en modélisant la diffusion des espèces par une marche aléatoire [194]. Le code de la simulation est donné en annexe (cf. Annexe 2), et les résultats obtenus sont présentés en figure 113. Ils montrent que dans le cas où les "sources" de $\text{O}_{2(\text{d})}$ et de $\text{Fe}^{2+}_{(\text{aq})}$ sont à la même concentration, et où ces deux espèces diffusent à des vitesses similaires, les sites de réduction de l'oxygène sont principalement

localisés à mi-chemin entre les interfaces métal/CPC et CPC/milieu extérieur. En revanche, dans le cas où la "source" d' $O_{2(d)}$ est beaucoup moins concentrée que la "source" de $Fe^{2+}_{(aq)}$ — avec une différence de concentrations d'au moins un ordre de grandeur —, le nombre de ces sites augmente effectivement en direction de l'interface CPC/milieu extérieur. Notons que cette différence notable, nécessaire à l'explication de l'augmentation de la quantité de phases précipitées après réduction du dioxygène avec la distance à l'interface métal/CPC, justifie que la stœchiométrie de la réaction entre $O_{2(d)}$ et Fe^{2+} ($1 O_{2(d)}$ oxyde $2 Fe^{2+}$) ne soit pas prise en compte dans le modèle utilisé pour les simulations. Ceci expliquerait donc que la quantité de phases précipitées après réduction du dioxygène augmente avec la distance à l'interface métal/CPC, en accord avec ce qui a été observé par les expériences en ^{18}O .

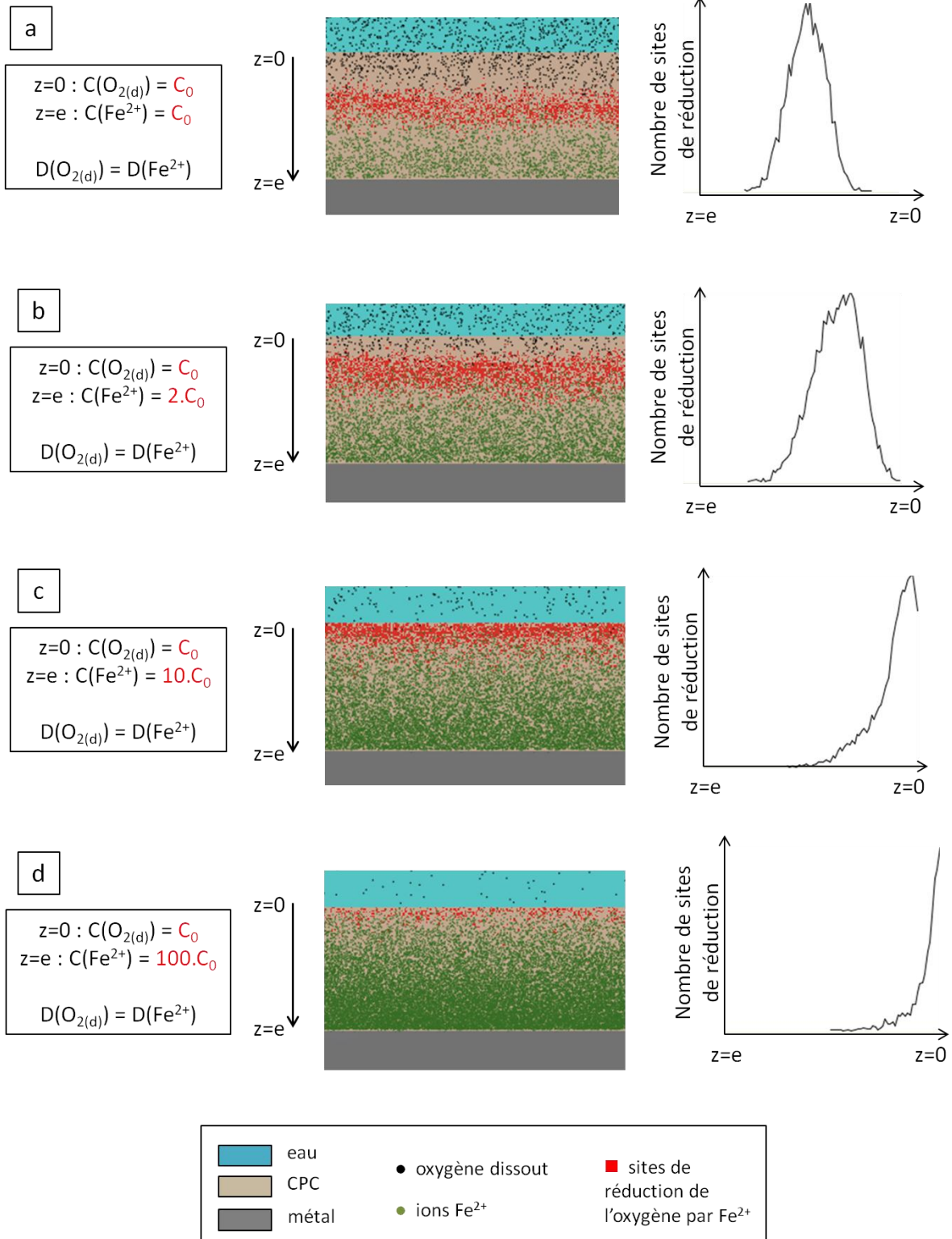


figure 113 : Résultats de simulation du processus de diffusion-réaction de $O_{2(d)}$ et de $Fe^{2+}_{(aq)}$ dans une couche de produits de corrosion (CPC), programmée avec le logiciel Netlogo [193]. Les "sources" d' $O_{2(d)}$ et de $Fe^{2+}_{(aq)}$ sont respectivement l'eau et l'interface métal/CPC ($z=e$). On considère qu'une molécule d' $O_{2(d)}$ (points noirs) réagit instantanément avec un ion $Fe^{2+}_{(aq)}$ (point vert) lors de leur rencontre sur un même site. Les sites de réduction de l'oxygène sont matérialisés par des carrés rouges. Dans les 2 cas présentés, les molécules d' $O_{2(d)}$ et les ions $Fe^{2+}_{(aq)}$ avancent à la même vitesse dans la CPC (équivalent à des coefficients de diffusion D identiques). En revanche, les concentrations des "sources" d' $O_{2(d)}$ et de $Fe^{2+}_{(aq)}$ sont égales dans le cas (a) et différentes dans les cas (b), (c) et (d).

2. Cas de la réduction de la ferrihydrite en une phase réduite solide

D'après la discussion du paragraphe C (Chap.4-C), la ferrihydrite pourrait également être réduite en une phase "ferrihydrite réduite" (en abrégé FR) non détectable par spectroscopie Raman. Cette phase, qui est vraisemblablement une phase de structure proche de l'hydroxyde de fer (II) [9], serait partiellement conductrice ([84, 101], plus de détails dans Chap.1-C.6). Le dopage en Fe(II) de la structure de la FR en ferait donc un semi-conducteur électronique (type n), tandis que la sur-stœchiométrie en Fe(II) de sa structure cristallographique permettrait aussi une conduction ionique [84].

En outre, la présence de phosphore corrélé à la ferrihydrite dans les CPC des agrafes de Metz (cf. Chap.3-B.3.b et Chap.4-A.2.d) pourrait aussi avoir un effet sur la conductivité de la FR. En effet, la substitution de groupes hydroxyles par des groupes phosphates (plus riches en électrons) crée un dopage de type n supplémentaire [195].

En présence d'électrolyte dans les pores de la CPC jusqu'à l'interface métal/CPC, l'oxydation du fer qui libère des électrons, est donc couplée à la réaction de réduction de la ferrihydrite connectée au métal. La ferrihydrite n'étant pas ou très faiblement conductrice, la réduction commence au voisinage du métal, où la ferrihydrite est en contact avec celui-ci, afin de consommer les électrons produits par l'oxydation du substrat métallique (figure 114, étape 1). Si l'on suppose que la FR nouvellement formée peut conduire les électrons, la réduction peut alors se propager dans la ferrihydrite connectée au métal (figure 114, étape 2).

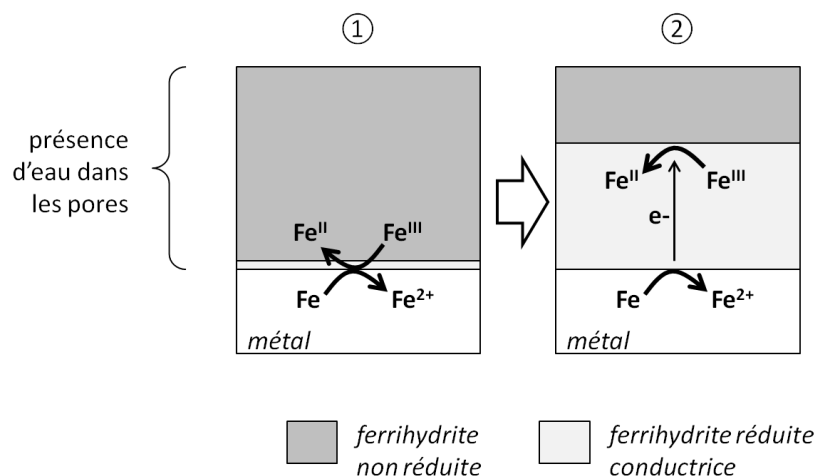


figure 114 : Réduction progressive de la ferrihydrite connectée au métal en "ferrihydrite réduite" supposée conductrice.

Dans l'hypothèse où la ferrihydrite est réduite uniquement en FR (et aucunement en ions $\text{Fe}^{2+}_{(\text{aq})}$), la présence d'oxygène 18 réduit sur toute l'épaisseur de la CPC après le test de remise en corrosion (cf. Chap.3-D.2) indique que la ferrihydrite pourrait être réduite en FR jusqu'à l'interface CPC/milieu extérieur. Dans ce cas — toujours en supposant la FR non détectable en micro-spectroscopie Raman — on s'attendrait donc à une disparition de la ferrihydrite dans l'ensemble de la CPC, ce qui n'est apparemment pas vérifié lors du test de réduction (cf. Chap.3-D.1). En effet, la ferrihydrite disparaît dans une région d'épaisseur au plus égale à une dizaine de microns à proximité de l'interface métal/CPC. Il semble donc que la réduction de la ferrihydrite en FR dans la CPC ne se produise que sur des distances limitées. Cependant, il n'est pas non plus exclu que cette réduction ait lieu sur de plus longues distances dans la CPC, mais dans des proportions induisant des variations de teneurs en ferrihydrite non détectables en micro-spectroscopie Raman.

3. Bilan

Compte tenu de l'examen des deux cas précédents, il s'avère que le cas de la réduction de la ferrihydrite en ions $\text{Fe}^{2+}_{(\text{aq})}$ semble compatible avec les résultats expérimentaux du test de réduction de la CPC d'une part, et du repérage des sites de réduction du dioxygène d'autre part. En revanche, le cas de la réduction de la ferrihydrite en "ferrihydrite réduite" ne semble pas pouvoir expliquer à lui seul l'ensemble de ces résultats.

Il est cependant très probable que les deux cas coexistent. L'existence d'une réduction de la ferrihydrite en "ferrihydrite réduite" conductrice permet en effet d'expliquer l'extension des zones de disparition de la ferrihydrite, lors du test de réduction de la CPC, sur près d'une dizaine de microns à partir de l'interface métallique (cf. Chap.3-D.1), ce qui ne serait pas possible si l'on ne prenait en considération que l'hypothèse d'une réduction en ions $\text{Fe}^{2+}_{(\text{aq})}$. Il est également envisageable que les ions $\text{Fe}^{2+}_{(\text{aq})}$ re-précipitent en phase $\text{Fe}(\text{OH})_2$, dans les cas où la concentration de ces ions ou le pH local augmentent jusqu'à atteindre le seuil de précipitation.

F. Mécanismes de corrosion atmosphérique

La prise en compte de l'ensemble des hypothèses discutées dans les paragraphes précédents sur le transport des espèces solubilisées dans les réseaux de pores des CPC (cf. Chap.4-B), sur la réduction de la ferrihydrite dans ces CPC (cf. Chap.4-C), et sur la localisation des sites de réduction du dioxygène dissout (cf. Chap.4-D), permet de proposer un mécanisme de corrosion atmosphérique dans le cas de CPC du type de celles des agrafes de la cathédrale de Metz. Ces CPC ont pour particularité de présenter de fortes teneurs en ferrihydrite aussi bien dans la sous-couche interne (80 % environ), où elle est en contact avec le fer métallique, que dans la sous-couche externe (40 % environ) (cf. Chap.3-B.4.b).

Lorsque l'humidité relative atmosphérique augmente et que le point de rosée est atteint (en général en fin de journée/début de nuit, cf. figure 115), le mouillage de la CPC commence. Un film d'électrolyte se forme à la surface de la CPC. Dans un premier temps discontinu, son épaisseur augmente peu à peu et il s'étend jusqu'à former un film continu de quelques dizaines de microns d'épaisseur [32]. Cet électrolyte en équilibre avec l'atmosphère contient environ 8,8 ppm de dioxygène dissout à 20°C. Il pénètre progressivement dans le réseau poreux de la CPC.

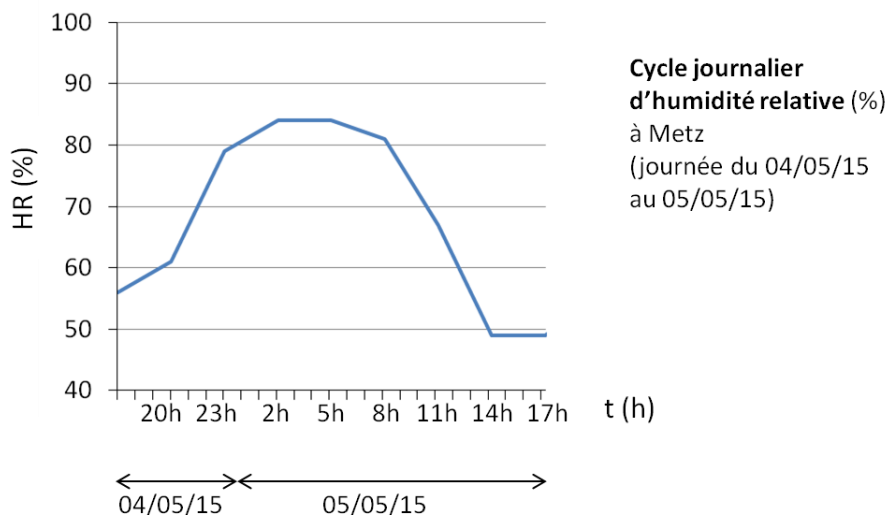


figure 115 : Cycle journalier d'humidité relative (HR) de l'atmosphère à Metz (journée du 04/05/2015 au 05/05/2015, source : weather.com).

Sitôt l'interface métal/CPC atteinte dans un pore, le **dioxygène dissout** dans l'électrolyte, **oxyde le fer métallique en ions Fe^{2+}** qui passent en solution (figure 116). Le dioxygène, présent en faible quantité dans l'électrolyte (8,8 ppm), est consommé très rapidement et en totalité à proximité du métal.

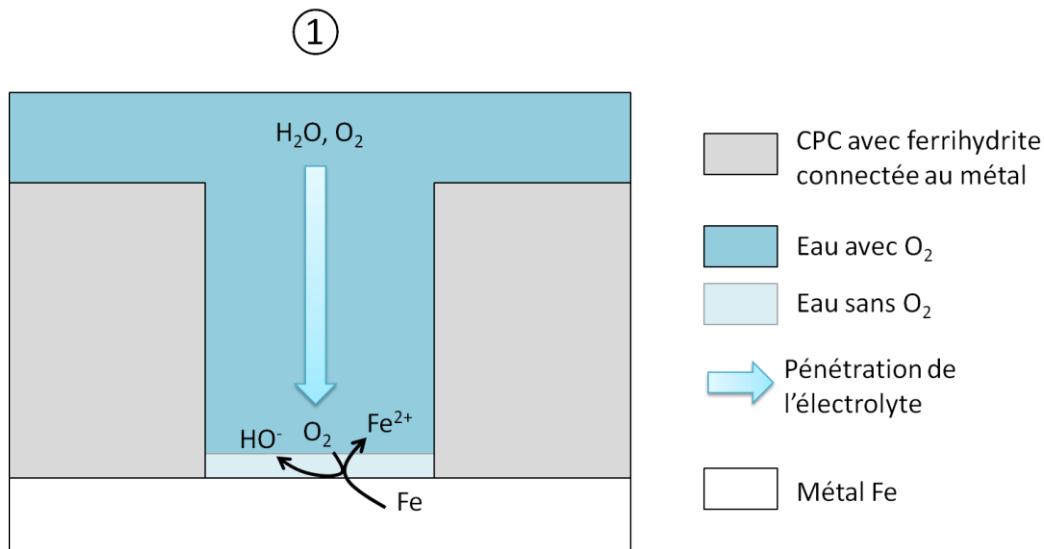


figure 116 : Arrivée de l'électrolyte avec le dioxygène dissout dans un pore de la couche de produits de corrosion (CPC) au niveau de l'interface métal/CPC.

En absence de dioxygène à proximité du métal, l'oxydation du fer métallique continue : elle est alors couplée à la **réduction de la ferrihydrite "connectée"**. La ferrihydrite est donc réduite ou bien en ions $Fe^{2+}_{(aq)}$ (figure 117(a)), ou bien sous forme solide, en "ferrihydrite réduite" (en abrégé : FR) (figure 117(b)).

Dans le cas d'une **réduction en ions $Fe^{2+}_{(aq)}$** , les observations en cellule *in situ* suggèrent qu'ils ne précipitent pas localement, mais qu'ils sont susceptibles de diffuser dans l'électrolyte et ainsi de s'éloigner de l'interface métal/CPC. Dès qu'ils rencontrent du dioxygène, ils sont réoxydés, tandis que le dioxygène est réduit. Dans le cas d'une **réduction en FR** conductrice, le transport des électrons par conduction dans la phase réduite permet de faire progresser la réduction de la ferrihydrite "connectée". Au contact du dioxygène, comme dans le cas des ions $Fe^{2+}_{(aq)}$, les espèces Fe(II) insérées dans la structure de la FR sont réoxydées, et le dioxygène est réduit.

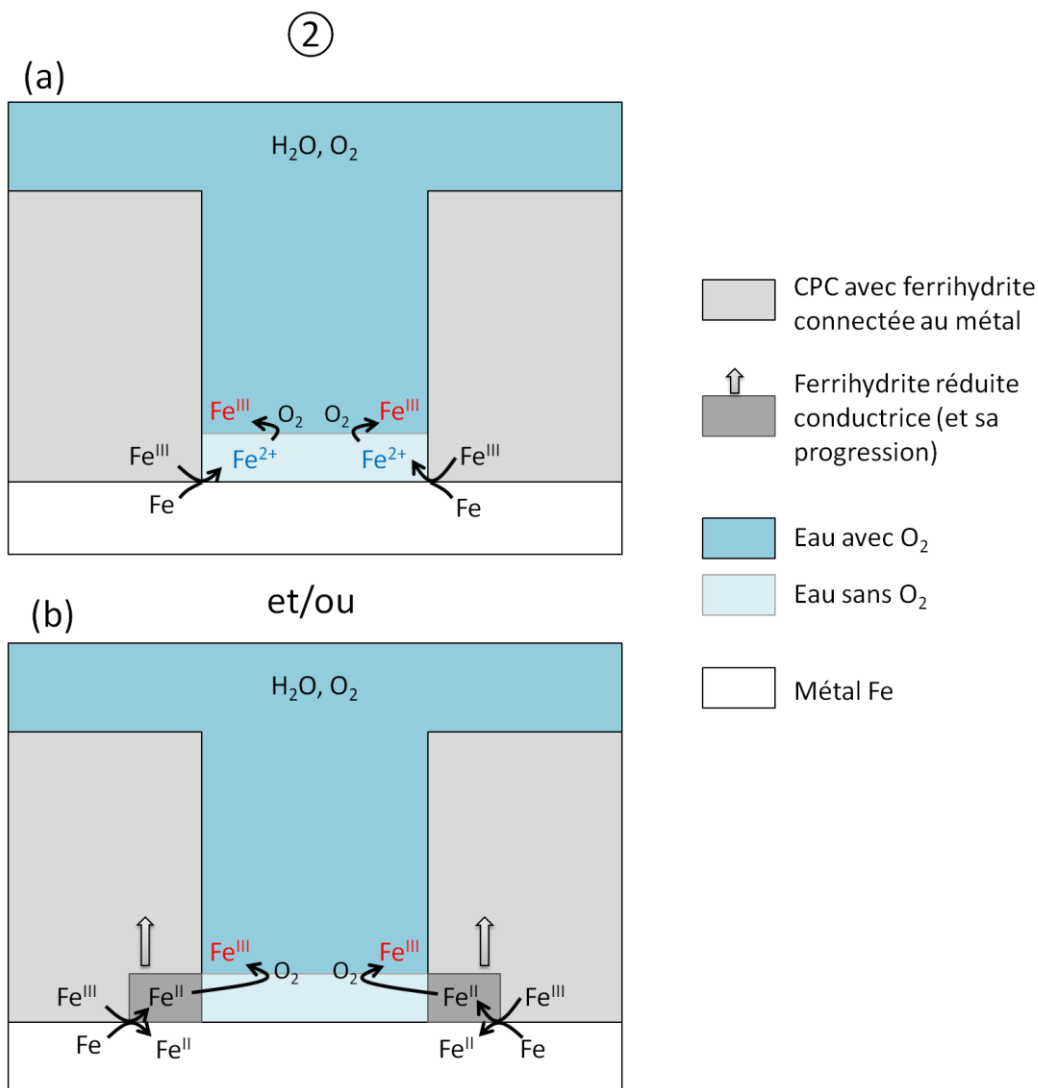


figure 117 : Début de réduction de la ferrihydrite connectée au métal, dans un pore de la couche de produits de corrosion (CPC) au niveau de l'interface métal/CPC. Les espèces Fe(II) sont réoxydées par le dioxygène dissout. (a) : Cas de la réduction en ions Fe²⁺_(aq) ; (b) : Cas de la réduction en "ferrihydrite réduite".

La solubilité des phases Fe(III) étant très faible [55, 189], on peut supposer que les espèces formées lors de la réaction d'oxydoréduction entre les espèces Fe(II) et le dioxygène — ions Fe³⁺ et HO⁻ — **précipitent très rapidement à la surface du pore sous forme d'oxy(hydroxy)des de fer (III)**. Étant donné la composition de la sous-couche interne de la CPC (essentiellement ferrihydrite à 80 % et goethite à 20 % ; cf. Chap.3-B.4.b), il semble que la principale phase issue de la précipitation des ions Fe³⁺ et HO⁻ soit la ferrihydrite. Ceci peut s'expliquer par le fait que la cinétique favorise la formation de cette phase métastable par rapport à la goethite plus stable (règle des états successifs d'Ostwald,

[55]). Au cours du temps, la ferrihydrite métastable est susceptible de se transformer très lentement en goethite [33], ce qui pourrait expliquer en partie la présence en faible quantité de cette dernière dans la sous-couche interne de la CPC.

Après quelques heures, le film d'électrolyte en surface de la CPC a une épaisseur maximale et constante. L'électrolyte a diffusé jusqu'à l'interface métal/CPC dans l'ensemble du réseau poreux de la CPC. L'oxygène provenant de l'extérieur n'atteignant pas l'interface métallique, la ferrihydrite "connectée" continue à se réduire en ions $\text{Fe}^{2+}_{(\text{aq})}$, et la réduction parallèle en FR à courte distance est toujours possible (figure 118). Les phases Fe(II) étant beaucoup plus solubles que les phases Fe(III) (constante de solubilité $K_s = 10^{-14}$ à 25°C, [55, 196]), la FR se dissout et relargue également des ions $\text{Fe}^{2+}_{(\text{aq})}$. La teneur en ferrihydrite continue donc à diminuer sur une épaisseur de quelques microns à partir de l'interface métal/CPC.

La concentration en ions $\text{Fe}^{2+}_{(\text{aq})}$ dans l'électrolyte étant supérieure à celle du dioxygène dissout, **la zone réactive s'est stabilisée dans la sous-couche externe de la CPC** (cf. Chap.4-E.1), comme le suggère la simulation dont les résultats sont présentés en figure 113. Le dioxygène ne peut donc pénétrer profondément dans la CPC puisqu'il est réduit en totalité dans cette zone. Les ions Fe^{3+} et HO^- formés précipitent en surface des pores, au voisinage des sites de réduction du dioxygène, dans la sous-couche externe.

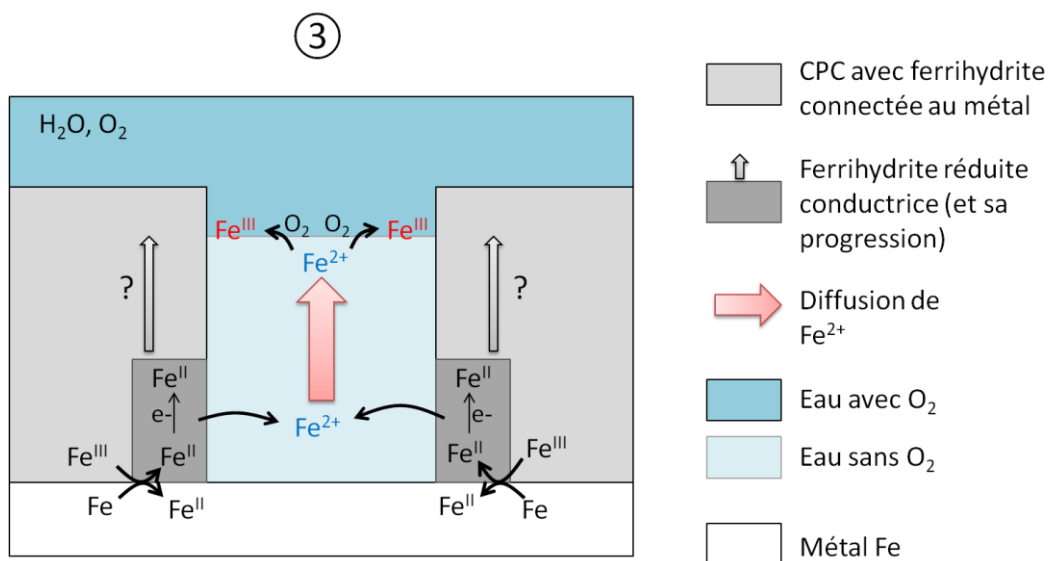


figure 118 : Réduction de la ferrihydrite connectée au métal, en ions $\text{Fe}^{2+}_{(\text{aq})}$ et en "ferrihydrite réduite", et migration du front de réaction Fe^{2+} /dioxygène vers l'interface CPC/milieu extérieur.

Notons que la porosité de la sous-couche externe, plus importante que celle de la sous-couche interne (cf. Chap.3-B.1.b), est cohérente avec ce processus de précipitation rapide, dans un milieu peu confiné (près de l'interface avec le milieu extérieur). La composition de la sous-couche externe indique que les phases précipitées sont de la ferrihydrite, de la lépidocrocite $\gamma\text{-FeOOH}$ ou, très localement, de l'akaganéite $\beta\text{-FeO}(\text{OH}_x\text{Cl}_{(1-x)})$ (cf. Chap.3-B.4.b). Comme cela a déjà été souligné précédemment, la présence de ces phases métastables correspond bien à un contrôle cinétique. Leur nature dépend probablement d'un ensemble de paramètres gouvernant les conditions locales (pH, présence d'éléments mineurs comme le chlore, etc.). Avec le temps, ces phases métastables sont susceptibles de se transformer en goethite plus stable [33], d'où la présence de cette dernière dans la sous-couche externe de la CPC.

D'autre part, la teneur en ferrihydrite "connectée" au métal dans les CPC des agrafes de la cathédrale de Metz est telle que celle-ci n'est probablement jamais totalement réduite. En effet, il a été observé qu'en milieu réducteur, la quantité de ferrihydrite réduite après une journée (ordre de grandeur de la durée d'un cycle de corrosion atmosphérique) est très inférieure à celle disponible dans la CPC (cf. Chap.4-E.1).

Par la suite, lorsque l'humidité relative atmosphérique diminue, le séchage de la CPC commence (en général en matinée, cf. figure 115). L'épaisseur du film d'électrolyte en surface de la CPC diminue progressivement. D'après les observations expérimentales de Stratmann [138], le séchage se fait en deux temps. Pendant la première partie de cette phase, les consommations de fer et de dioxygène augmentent considérablement par rapport à la phase humide. Ces consommations diminuent ensuite pendant la première partie, et tendent vers zéro à la fin de la phase.

Pendant la première partie du séchage, la diminution d'épaisseur d'électrolyte entraîne une augmentation de la concentration en ions $\text{Fe}^{2+}_{(\text{aq})}$, en conséquence de quoi **l'ensemble des réactions d'oxydoréduction et de précipitation s'intensifient.**

La seconde partie du séchage débute avec la rupture de continuité du film d'électrolyte à la surface de la CPC. Les pores passent alors progressivement d'un état saturé en électrolyte à un état de remplissage partiel (figure 119). L'air qui pénètre dans les pores constitue alors une source de dioxygène. Pendant un petit temps, la réaction de réduction du dioxygène et la précipitation de phases Fe(III) ont donc lieu dans l'ensemble de la CPC.

La précipitation des phases Fe(III) dans les zones anodiques, à proximité de l'interface métal/CPC, bloque la dissolution des ions Fe^{2+} . L'apport de dioxygène devient donc largement supérieur à celui des espèces Fe(II) qui sont alors progressivement **réoxydées en phases Fe(III) dans leur totalité**. Les réactions électrochimiques finissent donc par s'arrêter peu à peu.

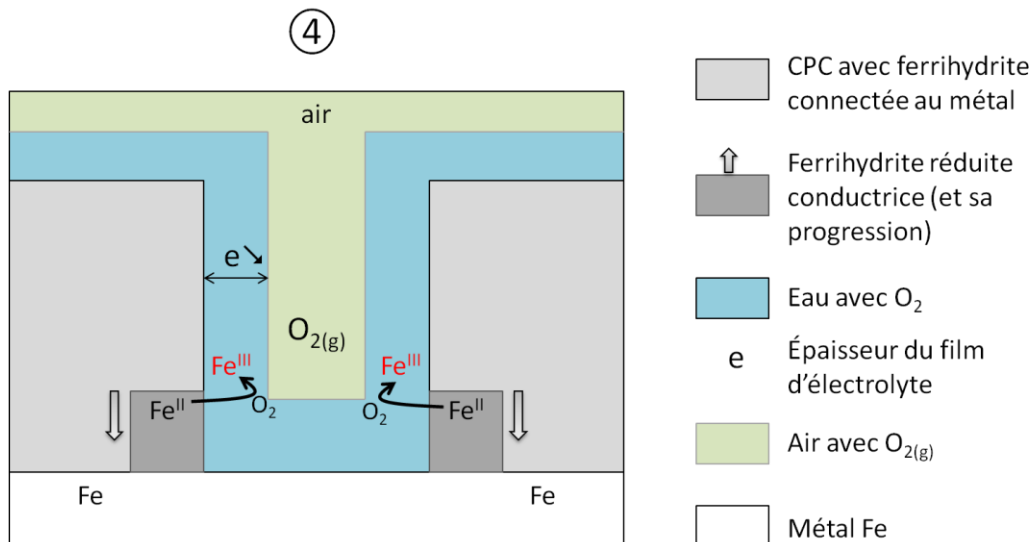


figure 119 : Phase de séchage de la couche de produits de corrosion (CPC). Réduction du dioxygène et précipitation de phases Fe(III) dans l'ensemble de la CPC.

À la fin du séchage, les espèces Fe (II) formées au cours du cycle de corrosion ont toutes été réoxydées en phases Fe(III) : ferrihydrite, goethite, lépidocrocite, et très localement akaganéite (figure 120). La ferrihydrite néo-formée est alors susceptible de jouer un rôle d'oxydant du fer métallique dans le cycle de corrosion suivant.

la réduction de la ferrihydrite uniquement sous forme d'une phase réduite solide de type $\text{Fe}(\text{OH})_2$. Compte tenu des résultats expérimentaux obtenus pour les CPCs des agrafes de la cathédrale de Metz, et en particulier la disparition de la ferrihydrite à proximité du métal lors du test de réduction d'une CPC, le mécanisme décrit dans les paragraphes précédents s'appuie sur une réduction préférentielle de la ferrihydrite en ions $\text{Fe}^{2+}_{(\text{aq})}$ qui ne semblent pas précipiter localement et qui diffusent donc dans l'électrolyte contenu dans le réseau poreux des CPC. Outre cette variation, et malgré les différences de composition et de répartition de la ferrihydrite dans les CPCs des agrafes de Metz et des barres d'Amiens, le mécanisme présenté ci-dessus et celui proposé par Monnier sont cependant cohérents.

Conclusion

Conclusion

Cette étude a été menée dans le but de préciser les mécanismes multiséculaires de la corrosion atmosphérique d'alliages ferreux. Elle est construite autour de deux axes principaux complémentaires. Le premier axe a consisté à caractériser finement un nouveau système de corrosion atmosphérique ancien : celui qui s'est développé pendant 500 ans sur des agrafes de renfort provenant de la cathédrale de Metz. Le second axe a eu pour objectif l'étude des propriétés physico-chimiques des couches de produits de corrosion (CPC) de ces agrafes. Des tests expérimentaux spécifiques ont été réalisés afin de fournir de nouvelles données sur le transport d'espèces dissoutes dans le réseau poreux des CPC, sur la réactivité en réduction des phases en présence, et sur la localisation des sites de précipitation des produits de corrosion dans ces CPC.

Les CPC des agrafes ont été étudiées selon une méthodologie adaptée à des systèmes complexes, à l'aide d'un ensemble de techniques de micro-analyses qui ont permis de caractériser à l'échelle microscopique les phases constitutives des CPC et les éléments chimiques présents.

Ainsi, ces CPC présentent une épaisseur localement très variable, dont la moyenne de 110 micromètres correspond à celles généralement observées pour les systèmes de corrosion atmosphérique multiséculaires. Elles présentent une morphologie en deux sous-couches distinctes. Chacune de ces sous-couches est constituée d'un mélange, à l'échelle du micromètre, d'oxyhydroxydes et d'oxydes. La sous-couche interne se compose majoritairement de ferrihydrite ($5\text{Fe}_2\text{O}_3, 9\text{H}_2\text{O}$; 80 % environ) et de goethite ($\alpha\text{-FeOOH}$; 20 % environ). La sous-couche externe se

compose également de ferrihydrite, en moindre proportion (40 % environ), mélangée à de la goethite (20 % environ) et de la lépidocrocite (γ -FeOOH ; 20 % environ).

Ce système de corrosion se différencie donc nettement des systèmes anciens précédemment étudiés, d'une part par sa teneur en ferrihydrite particulièrement élevée, d'autre part par le fait que les phases soient intimement mélangées à l'échelle du micromètre. Ces différences pourraient résulter des conditions différentes d'exposition des agrafes, en extérieur et à la verticale sur les murs, ou encore par la présence d'éléments mineurs spécifiques, notamment de phosphore. Les CPC des agrafes contiennent en effet du phosphore en quantité moyenne d'environ 1,5 wt%, avec des teneurs locales pouvant atteindre 6 wt%. D'après les données de la littérature, cet élément, détecté en particulier dans les régions des CPC riches en ferrihydrite, stabiliserait cette phase.

Une fois le système de corrosion caractérisé, ses propriétés physico-chimiques ont été étudiées. La revue des travaux antérieurs sur des systèmes de corrosion atmosphériques formés sur le long terme, ainsi que des mécanismes de corrosion proposés, avait permis de dégager un certain nombre de points encore mal compris concernant les phénomènes physico-chimiques mis en jeu. En particulier, la réactivité en réduction *in situ* des phases constituant les CPC et le transport des espèces dissoutes dans les réseaux de pores de ces CPC demandaient des études approfondies.

Des études antérieures ont démontré que la ferrihydrite est une phase particulièrement réactive en réduction. Dans le cas où elle est en contact avec le métal dans la CPC, elle est donc susceptible de jouer le rôle d'oxydant du fer métallique au cours du cycle de corrosion atmosphérique. Cette hypothèse proposée dans la littérature n'avait jamais été mise en évidence sur des systèmes anciens. Or, les CPC des agrafes de Metz constituent un système de corrosion de choix pour vérifier cette hypothèse, étant donné que leur sous-couche interne est remarquablement riche en ferrihydrite connectée au métal. Grâce à une cellule expérimentale spécifique développée au LAPA dans le cadre de cette thèse, l'évolution des phases *in situ* dans la CPC d'un échantillon, à l'échelle microscopique, a pu être suivie par spectroscopie Raman. Pour la première fois, la réduction/dissolution de la ferrihydrite a pu être observée à l'interface métal/CPC.

Une méthode originale, utilisant le même type de cellule expérimentale, a également été développée pour étudier le transport des espèces dissoutes dans le réseau de pores des CPC. Cette méthode se base sur le suivi *in situ*, par micro-fluorescence X sur un générateur de rayons X à anode tournante, d'un marqueur chimique en solution (ion bromure). Elle a permis d'obtenir des courbes de transport qui ont été modélisées numériquement pour proposer des interprétations basées sur différents

modèles de diffusion. Il a en particulier été démontré que, lors du transport d'espèces dissoutes à partir de l'interface CPC/milieu extérieur, les premières espèces arrivent en moins d'une minute à l'interface métal/CPC. En revanche, le régime permanent de transport n'est atteint qu'après 2 à 3 heures.

Enfin, des expériences de remise en corrosion sous oxygène 18, ont permis de localiser les sites cathodiques de réduction de l'oxygène dans les CPC des agrafes. L'oxygène 18 lié aux phases précipitées à la suite de cette réduction ont été détectées par acquisition de cartographies de l'oxygène 18 en micro-NRA (Analyse par Réaction Nucléaire) sur coupes transversales. Cette approche a mis en évidence une augmentation de l'oxygène 18, issu de la précipitation de phases néoformées, dans les zones externes des CPC.

Un mécanisme de corrosion atmosphérique, qui tient compte à la fois des données proposées par la littérature et des résultats obtenus, a donc été proposé pour décrire le processus de corrosion atmosphérique du système étudié. Ce mécanisme, qui fait notamment intervenir une réduction de la ferrihydrite à la fois en ions Fe^{2+} et en une phase Fe(II) conductrice, conduit à renouveler la vision actuelle des processus de corrosion atmosphérique des aciers sur le très long terme.

Ainsi, ce travail de thèse offre de multiples perspectives. Concernant la caractérisation des systèmes multiséculaires complexes, il serait intéressant de descendre à l'échelle nanométrique, grâce à la microscopie électronique en transmission, dans la caractérisation structurale des CPC. Les tailles de grains et de cristallites sont en effet susceptibles d'avoir une influence significative sur les propriétés des différentes phases —propriétés d'adsorption et de solubilité notamment. Ces données devraient permettre de mieux comprendre le comportement des phases réactives dans les CPC.

En contrepartie, il serait nécessaire de caractériser les CPC sur des surfaces plus étendues sur les coupes transversales pour approcher une description plus complète des systèmes, et de combiner les données obtenues par différentes techniques sur ces surfaces pour en extraire des corrélations, comme par exemple entre les distributions du phosphore et de la ferrihydrite. Cette approche passe par des méthodes chimiométriques basées sur les traitements statistiques de jeux de données de très grandes tailles.

Il serait également pertinent d'étudier le comportement en réduction des CPC *in situ* sur de plus grandes surfaces et en plusieurs endroits, ceci afin de vérifier à plus grande échelle la dissolution/réduction de la ferrihydrite à l'interface métal/CPC. D'autre part, des tests de réduction

de ferrihydrites de synthèse plus ou moins phosphoreuses, couplés à des analyses *in situ* en diffraction et spectroscopie d'absorption de rayons X, permettraient d'avoir une idée de l'influence du phosphore sur la réactivité en réduction de ces phases.

Enfin, les processus de transport des espèces dissoutes dans les CPC doivent encore être précisés. Il serait particulièrement intéressant de combiner évolutions temporelles et spatiales de la pénétration du marqueur dans les CPC, lors des tests de transport, en réalisant des cartographies *in situ* par micro-fluorescence X sous rayonnement synchrotron. Ceci pourrait permettre de repérer les "chemins de transport" plus ou moins rapides dans les CPC. Parallèlement, des tests similaires réalisés sur des CPC préalablement séchées, apporteraient des informations sur la vitesse de pénétration de l'électrolyte pendant le mouillage.

Références bibliographiques

1. Dillmann, P., D. Neff, and D. Féron, *Archaeological analogues and corrosion prediction: from past to future. A review*. Corrosion Engineering, Science and Technology, 2014. **49**(6): p. 567-576.
2. Dillmann, P., et al., *Corrosion of metallic heritage artefacts: Investigation, conservation and prediction of long term behaviour (EFC 48)*. EFC. 2007, Cambridge: Woodhead publishing. 320.
3. Dillmann, P., et al., *Vers un diagnostic de l'altération des métaux ferreux du patrimoine*. Techne, Hors Série Actes du colloque Science des Matériaux du Patrimoine Culturel, 2008: p. 136-142.
4. Féron, D., D. Crusset, and J.-M. Gras, *Corrosion issues in nuclear waste disposal*. Journal of nuclear materials, 2008. **379**(1): p. 16-23.
5. David, D., *Matériaux : analogues archéologiques et corrosion*. 2002: Agence nationale pour la gestion des déchets radioactifs-ANDRA, Collection Science et Techniques. Paris : BIO Intelligence Service. 75.
6. Monnier, J., *Corrosion atmosphérique sous abri d'alliages ferreux historiques - Caractérisation du système, mécanismes et apport à la modélisation*. Thèse de doctorat, in *Chimie et Sciences des Matériaux*. 2008, Université Paris Est. p. 319.
7. Monnier, J., et al., *A corrosion study of the ferrous medieval reinforcement of the Amiens cathedral. Phase characterisation and localisation by various microprobes techniques*. Corrosion Science, 2010. **52**(3): p. 695-710.
8. Antony, H., et al., *Electrochemical study of indoor atmospheric corrosion layers formed on ancient iron artefacts*. Electrochimica acta, 2007. **52**(27): p. 7754-7759.
9. Monnier, J., et al., *XAS and XRD in situ characterisation of reduction and reoxidation processes of iron corrosion products involved in atmospheric corrosion*. Corrosion Science, 2014. **78**: p. 293-303.
10. Taupin, J.-L., *Le fer dans les cathédrales*. Monumental, 1996. **13**: p. 18-27.
11. Dillmann, P., *Les métaux ferreux dans les monuments historiques avant le XIXe siècle, structure et propriétés des matériaux*. Monumental, 2007. **2**: p. 92-97.

12. Dillmann, P., *From Soissons to Beauvais : the use of iron in some French cathedrals.* , in *The archaeometallurgy of Iron – Recent Developments in Archaeological and Scientific Research*, J. Hosek, Henry Cleere, and L. Mihok, Editors. 2011: Prague. p. 173-196.
13. L'Héritier, M. and P. Dillmann, *Fer ou acier ? Caractérisation des alliages ferreux utilisés dans la construction des églises gothiques au Moyen Âge et à la période moderne. L'exemple de Troyes et de Rouen*, in *L'acier en europe avant Bessemer*. 2011, CNRS-Université Toulouse-Le Mirail: Paris, 2005. p. 263-281.
14. Viollet-le-Duc, E., *Dictionnaire raisonné de l'architecture française du XIe au XVIe, 10 tomes. 1854-1868, rééd. 1997.*
15. Haas, W., *Die Rolle des Eisens in der vorindustriellen Architektur dargestellt an ostbayerischen Beispielen*, in *Die Oberpfalz ein Europäisches Eisenzentrum 1600 Jahre Grosse Hammereinung*, Amberg, Editor. 1987.
16. Foct, F. and J. Gras. *Semi-empirical model for carbon steel corrosion in long term geological nuclear waste disposal.* in *Prediction of Long Term Corrosion Behaviour in Nuclear Waste Systems. Proceedings of an International Workshop, Cadarache, France, 2002.* 2003.
17. Evans, U.R., *Electrochemical Mechanism of Atmospheric Rusting.* Nature, 1965. **206**(4988): p. 980-982.
18. Landolt, D., *Corrosion et chimie de surfaces des métaux.* Vol. 12. 1993: PPUR presses polytechniques.
19. Béranger, G., G. Henry, and G. Sanz, *Le livre de l'acier.* 1994, Lavoisier -Technique et documentation: Paris. p. 1491.
20. Leidheiser, H. and S. Musić, *The atmospheric corrosion of iron as studied by Mössbauer spectroscopy.* Corrosion Science, 1982. **22**(12): p. 1089-1096.
21. Dünwald, J. and A. Otto, *An investigation of phase transitions in rust layers using Raman spectroscopy.* Corrosion Science, 1989. **29**(9): p. 1167-1176.
22. Yamashita, M., et al., *Mössbauer spectroscopic study of X-ray amorphous substance in the rust layer of weathering steel subjected to long term exposure in North America.* Corrosion Engineering, 2000. **49**(2): p. 133-144.
23. Oh, S., D.C. Cook, and H.E. Townsend, *Characterization of Iron Oxides Commonly Formed as Corrosion Products on Steel.* Hyperfine Interactions, 1998. **112**(1-4): p. 59-66.
24. Marco, J.F., et al., *Characterization of the corrosion products formed on carbon steel after exposure to the open atmosphere in the Antarctic and Easter Island.* Corrosion Science, 2000. **42**: p. 753-771.
25. Keiser, J.T., C.W. Brown, and R.H. Heidersbach, *Characterization of the passive film formed on weathering steels.* Corrosion Science, 1983. **23**(3): p. 251-259.
26. Balasubramaniam, R., A.V.R. Kumar, and P. Dillmann, *Characterization of rust on ancient indian iron.* Current Science, 2003. **85**(11): p. 101-110.
27. Dillmann, P., R. Balasubramaniam, and G. Béranger, *Characterization of protective rust on ancient Indian iron using microprobe analyses.* Corrosion Science, 2002. **44**(10): p. 2231-2242.
28. Dillmann, P., F. Mazaudier, and S. Hoerle, *Advances in understanding atmospheric corrosion of iron I - Rust characterisation of ancient ferrous artefacts exposed to indoor atmospheric corrosion.* Corrosion Science, 2004. **46**(6): p. 1401-1429.

29. Dillmann, P., et al. *Rust Characterisation of Ancient Iron Artefacts Exposed to Indoor Atmospheric Corrosion*. in *International Workshop: Prediction of Long Term Corrosion Behaviour in Nuclear Waste Systems (EFC event 256)*. 2001. Cadarache, France: Maney.
30. Bouchar, M., et al., *The complex corrosion system of a medieval iron rebar from the Bourges' Cathedral. Characterization and reactivity studies*. *Corrosion Science*, 2013. **76**(0): p. 361-372.
31. Yamashita, M., et al., *In situ observation of initial rust formation process on carbon steel under Na₂SO₄ and NaCl solution films with wet/dry cycles using synchrotron radiation X-rays*. *Corrosion science*, 2005. **47**(10): p. 2492-2498.
32. Konishi, H., et al., *Synchrotron Radiation Study on Structure of Atmospheric Corrosion Products Formed on Steel Surfaces*, in *Characterization of Corrosion Products on Steel Surfaces*. 2006, Springer. p. 199-222.
33. Philibert, J., et al., *Métallurgie : du minerai au matériau*. 1998: Masson Paris.
34. Graedel, T.E. and R.P. Frankenthal, *Corrosion Mechanisms for Iron and Low Alloy Steels Exposed to the Atmosphere*. *Journal of The Electrochemical Society*, 1990. **137**(8): p. 2385-2394.
35. Sutter, E., *Corrosion atmosphérique*, in *Corrosion et vieillissement : phénomènes et mécanismes*, T.d. l'ingénieur, Editor. 2010, Editions T.I.
36. ISO, *Corrosion des métaux et alliages -- Corrosivité des atmosphères -- Valeurs de référence relatives aux classes de corrosivité*. 2012.
37. ISO, *Corrosion des métaux et alliages -- Corrosivité des atmosphères -- Classification, détermination et estimation*. 2012.
38. Cole, I.S., D.A. Paterson, and W.D. Ganther, *Holistic model for atmospheric corrosion Part 1 - Theoretical framework for production, transportation and deposition of marine salts*. *Corrosion Engineering, Science and Technology*, 2003. **38**(2): p. 129-134.
39. Lau, N.T., et al., *A microscopic study of the effects of particle size and composition of atmospheric aerosols on the corrosion of mild steel*. *Corrosion science*, 2008. **50**(10): p. 2927-2933.
40. Liu, X.-D., et al., *Paleoenvironmental implications of the guano phosphatic cementation on Dongdao Island in the South China Sea*. *Marine Geology*, 2008. **247**(1): p. 1-16.
41. Shahack-Gross, R., et al., *Bat guano and preservation of archaeological remains in cave sites*. *Journal of Archaeological Science*, 2004. **31**(9): p. 1259-1272.
42. Karkanis, P., et al., *Ash bones and guano: a study of the minerals and phytoliths in the sediments of Grotte XVI, Dordogne, France*. *Journal of Archaeological Science*, 2002. **29**(7): p. 721-732.
43. Gotass, H., *Composting*. Vol. 31. 1956: World Health Organization, Geneva, Switzerland.
44. Renoux, A. and D. Boulaud, *Physique des aérosols : Partie 2*. *Techniques de l'Ingénieur - Etats de la Matière*, 2003. **AF 3613**.
45. Bukowiecki, A. and B. Joshi, *Corrosive behavior of salt powders in contact with various metals*. *Schweiz Arch. Angew. Wissen Tech.*, 1966. **32**(2): p. 42-54.
46. Bouchereau, J. and B. Oudart, *Lutte contre la pollution atmosphérique transfrontière en Europe : Les nouveaux objectifs de la France*. . *Les données de l'environnement*, 2000. **53**: p. 1-4.

47. Cole, I.S., et al., *A study of the wetting of metal surfaces in order to understand the processes controlling atmospheric corrosion*. Journal of the Electrochemical Society, 2004. **151**(12): p. B627-B635.
48. Le Gall, A., *Effets des dépôts atmosphériques de soufre et d'azote sur les sols et les eaux douces en France*. 2004, Ministère de l'Écologie et du Développement Durable, INERIS.
49. Reguer, S., P. Dillmann, and F. Mirambet, *Sauvegarde d'objets archéologiques en fer : caractérisation et mécanismes de formation de phases chlorées*. Conservation - restauration des biens culturels. Cahier Technique, 2009. **17**: p. 29-36.
50. Remazeilles, C. and P. Refait, *On the formation of beta-FeOOH (akaganeite) in chloride-containing environments*. Corrosion Science, 2007. **49**(2): p. 844-857.
51. Refait, P., et al., *Chapitre 30 - Anticorrosion en milieu marin*, in *Prévention et lutte contre la corrosion - Une approche scientifique et technique*, I.d. Lyon, Editor. 2004, Presses Polytechniques et Universitaires Romandes.
52. Dillmann, P. and P. Fluzin, *Analyse des matériaux et histoire de la sidérurgie Apport de la métallographie et de l'analyse à l'étude de l'élaboration et de l'utilisation des fers anciens*. Techne, 2003. **18**: p. 20-26.
53. Dillmann, P. and M. L'Héritier, *Slag inclusion analyses for studying ferrous alloys employed in French medieval buildings: supply of materials and diffusion of smelting processes*. Journal of Archaeological Science, 2007. **34**(11): p. 1810-1823.
54. Neff, D., et al., *Corrosion of iron archaeological artefacts in soil: characterisation of the corrosion system*. Corrosion Science, 2005. **47**(2): p. 515-535.
55. Cornell, R.M. and U. Schwertmann, *The iron oxides: structure, properties, reactions, occurrences and uses (second edition)*. 2003, Weinheim, Germany: Wiley-VCH. 566.
56. Galvez, N., V. Barron, and J. Torrent, *Effect of phosphate on the crystallization of hematite, goethite, and lepidocrocite from ferrihydrite*. Clays and clay Minerals, 1999. **47**(3): p. 304-311.
57. Eggleton, R.A., D.G. Schulze, and J.W. Stucki, *Introduction to crystal structures of iron-containing minerals*, in *Iron in soils and clay minerals*. 1988, Springer. p. 141-164.
58. Hill, R.J., J.R. Craig, and G. Gibbs, *Systematics of the spinel structure type*. Physics and Chemistry of Minerals, 1979. **4**(4): p. 317-339.
59. Fleet, M., *The structure of magnetite*. Acta Crystallographica Section B: Structural Crystallography and Crystal Chemistry, 1981. **37**(4): p. 917-920.
60. Waychunas, G., *Crystal chemistry of oxides and oxyhydroxides.*, in *Oxide Minerals Petrolic and Magnetic Significance. Reviews in Mineralogy 25*, Min. Soc. Amer., D. Lindsley, Editor. 1991. p. 11-68.
61. Misawa, T., K. Hashimoto, and S. Shimodaira, *The mechanism of formation of iron oxide and oxyhydroxides in aqueous solutions at room temperature*. Corrosion Science, 1974. **14**(2): p. 131-149.
62. Drits, V., et al., *Structural model for ferrihydrite*. Clay Minerals, 1993. **28**: p. 185-185.
63. Manceau, A. and V. Drits, *Local structure of ferrihydrite and ferroxhyte by EXAFS spectroscopy*. Clay minerals, 1993. **28**: p. 165-165.
64. Janney, D.E., J. Cowley, and P.R. Buseck, *Structure of synthetic 6-line ferrihydrite by electron nanodiffraction*. American Mineralogist, 2001. **86**(3): p. 327-335.

65. Schwertmann, U. and R.M. Cornell, *Iron oxides in the laboratory (2nd ed.)*. 2000: John Wiley & Sons.
66. Michel, F.M., et al., *The structure of ferrihydrite, a nanocrystalline material*. *Science*, 2007. **316**(5832): p. 1726-1729.
67. Maillot, F., et al., *New insight into the structure of nanocrystalline ferrihydrite: EXAFS evidence for tetrahedrally coordinated iron (III)*. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 2011. **75**(10): p. 2708-2720.
68. Refait, P.H., M. Abdelmoula, and J.M.R. Génin, *Mechanisms of formation and structure of green rust one in aqueous corrosion of iron in the presence of chloride ions*. *Corrosion Science*, 1998. **40**(9): p. 1547-1560.
69. Genin, J.-M., et al., *Structure and stability of the Fe(II)-Fe(III) green rust "fougerite" mineral and its potential for reducing pollutants in soil solution*. *Applies Geochemistry*, 2001. **16**: p. 559-570.
70. Refait, P., et al., *Formation of 'ferric green rust' and/or ferrihydrite by fast oxidation of iron (II-III) hydroxychloride green rust*. *Corrosion science*, 2003. **45**(11): p. 2435-2449.
71. Refait, P., et al., *The anodic species competition in iron aqueous corrosion: role of various green rust compounds*. *Corrosion Science*, 1997. **39**(9): p. 1699-1710.
72. Shinoda, K., et al., *Local structure of ferric hydroxide Fe (OH) 3 in aqueous solution by the anomalous X-ray scattering and EXAFS methods*. *Materials Transactions, JIM*, 1994. **35**(6): p. 394-398.
73. Schwertmann, U. and H. Thalmann, *The influence of [Fe (II)], [Si], and pH on the formation of lepidocrocite and ferrihydrite during oxidation of aqueous FeCl₂ solutions*. *Clay Minerals*, 1976. **11**: p. 189-200.
74. Schwertmann, U., J. Friedl, and H. Stanjek, *From Fe (III) ions to ferrihydrite and then to hematite*. *Journal of Colloid and Interface Science*, 1999. **209**(1): p. 215-223.
75. Schwertmann, U. and E. Murad, *Effect of pH on the formation of goethite and hematite from ferrihydrite*. *Clays and Clay Minerals*, 1983. **31**(4): p. 277-284.
76. Pons, E., *Corrosion à long terme du fer et des aciers non ou faiblement alliés dans les sols à dominante argileuse - Caractérisation physico-chimique et étude électrochimique d'analogues archéologiques. Thèse de doctorat*. 2002, Université de Technologie de Compiègne.
77. Refait, P. and J.M.R. Génin, *The mechanisms of oxidation of ferrous hydroxychloride β -Fe₂(OH)₃Cl in aqueous solution: The formation of akaganeite vs goethite*. *Corrosion Science*, 1997. **39**(3): p. 539-553.
78. Descostes, M., *Evaluation d'une perturbation oxydante en milieux argileux : mécanisme d'oxydation de la pyrite. Thèse de doctorat*. 2001, Université Paris VII.
79. Raman, R.K.S., *Characterisation of 'rolled-in', 'fragmented' and 'red' scale formation during secondary processing of steels*. *Engineering Failure Analysis*, 2006. **13**: p. 1044-1050.
80. Cook, D.C., *Spectroscopic identification of protective and non-protective corrosion coatings on steel structures in marine environments*. *Corrosion Science*, 2005. **47**: p. 2550-2570.
81. Jambor, J.L. and J.E. Dutrizac, *Occurrence and constitution of natural and synthetic ferrihydrite, a widespread iron oxyhydroxide*. *Chemical Reviews*, 1998. **98**(7): p. 2549-2585.
82. Crosby, S.A., et al., *Surface areas and porosities of iron (III)-and iron (II)-derived oxyhydroxides*. *Environmental Science & Technology*, 1983. **17**(12): p. 709-713.

83. Weidler, P.G., *Oberflächen und porositäten synthetischer Eisenoxide*. 1995: Diss.-Verlag NG-Kopierladen.
84. Stratmann, M. and K. Hoffmann, *In Situ Mössbauer spectroscopic study of reactions within rust layers*. Corrosion Science, 1989. **29**(11-12): p. 1329-1352.
85. Chivot, J., *Sélection de données thermodynamiques concernant le système Fe-H₂O*. 1998, CEA/FAR SCECF, Rapport Technique SCECF n°481.
86. Majzlan, J., A. Navrotsky, and U. Schwertmann, *Thermodynamics of iron oxides: Part III. Enthalpies of formation and stability of ferrihydrite (~ Fe (OH) 3), schwertmannite (~ FeO (OH) 3/4 (SO 4) 1/8), and ε-Fe 2 O 3*. Geochimica et cosmochimica acta, 2004. **68**(5): p. 1049-1059.
87. Neff, D., et al., *Corrosion of iron archaeological artefacts in soil: Estimation of the average corrosion rates involving analytical techniques and thermodynamic calculations*. Corrosion Science, 2006. **48**(10): p. 2947–2970.
88. Yu, J.-Y., et al., *Apparent solubilities of schwertmannite and ferrihydrite in natural stream waters polluted by mine drainage*. Geochimica et Cosmochimica Acta, 1999. **63**(19): p. 3407-3416.
89. Schwertmann, U., *Transformation of hematite to goethite in soils*. Nature, 1971. **232**: p. 624-625.
90. Schwertmann, U. and H. Fechter, *The point of zero charge of natural and synthetic ferrihydrites and its relation to adsorbed silicate*. Clay Minerals, 1982. **17**(4): p. 471-476.
91. Anderson, P.R. and M.M. Benjamin, *Effect of silicon on the crystallization and adsorption properties of ferric oxides*. Environmental science & technology, 1985. **19**(11): p. 1048-1053.
92. Ohmori, M. and E. Matijević, *Preparation and properties of uniform coated colloidal particles. VII. Silica on hematite*. Journal of colloid and interface science, 1992. **150**(2): p. 594-598.
93. Hingston, F., et al., *Specific adsorption of anions*. Nature, 1967. **215**: p. 1459-1461.
94. Hingston, F., et al., *Specific absorption of anions on goethite*. Int Soc Soil Sci Trans, 1968.
95. Torrent, J., V. Barron, and U. Schwertmann, *Phosphate adsorption and desorption by goethites differing in crystal morphology*. Soil Science Society of America Journal, 1990. **54**(4): p. 1007-1012.
96. Parfitt, R.L., R.J. Atkinson, and R.S.C. Smart, *The mechanism of phosphate fixation by iron oxides*. Soil Science Society of America Journal, 1975. **39**(5): p. 837-841.
97. Nanzyo, M., *Infrared spectra of phosphate sorbed on iron hydroxide gel and the sorption products*. Soil science and plant nutrition, 1986. **32**(1): p. 51-58.
98. Barrow, N., L. Madrid, and A. Posner, *A partial model for the rate of adsorption and desorption of phosphate by goethite*. Journal of Soil Science, 1981. **32**(3): p. 399-408.
99. Strauss, R., G. Brümmer, and N. Barrow, *Effects of crystallinity of goethite: II. Rates of sorption and desorption of phosphate*. European Journal of Soil Science, 1997. **48**(1): p. 101-114.
100. Willett, I.R., C.J. Chartres, and T.T. Nguyen, *Migration of phosphate into aggregated particles of ferrihydrite*. Journal of Soil Science, 1988. **39**(2): p. 275-282.
101. Lair, V., et al., *Electrochemical reduction of ferric corrosion products and evaluation of galvanic coupling with iron*. Corrosion Science, 2006. **48**: p. 2050-2063.

102. Antony, H., *Etude électrochimique des composés du fer - Apport à la compréhension des processus environnementaux. Thèse de doctorat.* 2005, Université d'Evry. p. 213.
103. Neff, D., *Apport des analogues archéologiques à l'estimation des vitesses moyennes et à l'étude des mécanismes de corrosion à très long terme des aciers non alliés dans les sols. Thèse de doctorat.* 2003, Université de Technologie de Compiègne.
104. Dillmann, P., P. Bernardi, and P. Fluzin, *Use of iron for the building of medieval monuments. The Palais des Papes in Avignon and other French buildings.* *Archaeometallurgy in Europe*, 2003. **1**: p. 199-208.
105. Vega, E., P. Dillmann, and P. Fluzin, *Contribution à l'étude de fers phosphoreux en sidérurgie ancienne.* *Revue d'archéométrie*, 2002. **26**(1): p. 197-208.
106. Stewart, J., J. Charles, and E. Wallach, *Iron–phosphorus–carbon system: Part 3–Metallography of low carbon iron–phosphorus alloys.* *Materials science and technology*, 2000. **16**(3): p. 291-303.
107. Provent, E., *Etude de la corrosion atmosphérique et dans la pierre des armatures métalliques du 18ème siècle de la cathédrale d'Orléans.* 2010: Rapport de stage Master 2, Lab. archéomatériaux et prévision de l'altération, CEA Saclay.
108. Yamashita, M., et al., *The long term growth of the protective rust layer formed on weathering steel by atmospheric corrosion during a quarter of a century.* *Corrosion Science*, 1994. **36**(2): p. 283-299.
109. Yamashita, M., H. Miyuki, and H. Nagano, *Corrosion resistance of weathering steel and its application.* *Sumitomo Search(Japan)*, 1995. **57**: p. 12-17.
110. de la Fuente, D., et al., *Long-term atmospheric corrosion of mild steel.* *Corrosion Science*, 2011. **53**(2): p. 604-617.
111. Takemura, M., et al., *The protectiveness of Rust on weathering steel in an atmosphere rich in airborne chloride particles.* *Corrosion Engineering*, 2000. **49**(2): p. 111-122.
112. Nishimura, T., et al., *Effect of NaCl-MgCl₂ Complex on the corrosion behavior of carbon steel in a wet/dry environment.* *Corrosion Engineering*, 2000. **49**: p. 85-96.
113. Vega, E., *Altération des objets ferreux archéologiques du site de Glinet (Seine-maritime, France, XVIe siècle). Caractérisation des produits de corrosion et étude des mécanismes. Thèse de doctorat, in Sciences pour l'ingénieur.* 2004, Université de Technologie de Belfort Montbéliard.
114. Yamashita, M., et al., *The long-term growth of the protective rust layer formed on weathering steel by atmospheric corrosion during a quarter of a century.* *Corrosion Science*, 1994. **36**(2): p. 283-299.
115. Oh, S.J., D.C. Cook, and H.E. Townsend, *Atmospheric corrosion of different steels in marine, rural and industrial environments.* *Corrosion Science*, 1999. **41**(9): p. 1687-1702.
116. Misawa, T., et al., *The mechanism of atmospheric rusting and the protective amorphous rust on low alloy steel.* *Corrosion Science*, 1974. **14**: p. 279-289.
117. Chen, Y., et al., *Corrosion resistance and mechanical properties of low-alloy steels under atmospheric conditions.* *Corrosion Science*, 2005. **47**(4): p. 1001-1021.
118. Misawa, T., et al., *The mechanism of atmospheric rusting and the effect of Cu and P on the rust formation of low alloy steels.* *Corrosion Science*, 1971. **11**: p. 35-48.
119. Kashima, K., et al., *Evaluation of protective ability of rust layers on weathering steels by potential measurement.* *Zairyo-to-Kankyo*, 2000. **49**(1): p. 15-21.

120. Neff, D., et al., *Raman imaging of ancient rust scales on archaeological iron artefacts for long-term atmospheric corrosion mechanisms study*. Journal of Raman Spectroscopy, 2006. **37**(10): p. 1228-1237.
121. Balasubramaniam, R., *On the corrosion resistance of the Delhi iron pillar*. Corrosion Science, 2000. **42**: p. 2103-2129.
122. Bellot-Gurlet, L., et al., *Raman Studies of Corrosion Layers Formed on Archaeological Irons in Various Media*. Journal of Nano Research, 2009. **8**: p. 147-156.
123. Monnier, J., et al., *A methodology for Raman structural quantification imaging and its application to iron indoor atmospheric corrosion products*. Journal of Raman Spectroscopy, 2011: p. 23-42.
124. Bouchar, M., P. Dillmann, and D. Neff, *Atmospheric corrosion of iron-based reinforcement of gothic cathedrals - Overview of possible corrosion systems and influence of the structure and composition of the corrosion layers on the corrosion diagnosis*. Proceedings of the Interim Meeting of the Metal Working Group METAL 2013, Edinburgh, Scotland., 2013.
125. Burger, E., et al., *Use of the gold markers method to predict the mechanisms of iron atmospheric corrosion*. Corrosion Science, 2011. **53**(6): p. 2122-2130.
126. Monnier, J., et al., *X-rays absorption study on medieval corrosion layers for the understanding of very long-term indoor atmospheric iron corrosion*. Applied Physics A: Materials Science & Processing, 2010. **99**(2): p. 399-406.
127. Vega, E., P. Berger, and P. Dillmann, *A study of transport phenomena in the corrosion products of ferrous archaeological artefacts using ¹⁸O tracing and nuclear microprobe analysis*. Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section B: Beam Interactions with Materials and Atoms, 2005. **240**(1-2): p. 554-558.
128. Chitty, W.-J., et al., *Long-term corrosion of rebars embedded in aerial and hydraulic binders - Mechanisms and crucial physico-chemical parameters*. Corrosion Science, 2008. **50**(8): p. 2117-2123.
129. Bangoy, N. and A. Gerenton, *Etude de la diffusivité à l'oxygène de rouilles prélevées à l'Eglise de Saint-Sulpice*. Note interne CEA Marcoule. 2012.
130. Kärger, J. and D.M. Ruthven, *Diffusion and Adsorption in Porous Solids*, in *Handbook of Porous Solids*. 2008, Wiley-VCH Verlag GmbH. p. 2087-2173.
131. Calvet, R., *Le sol: propriétés et fonctions*. Vol. 2. 2003: France Agricole Editions.
132. Monnier, J., et al., *Corrosion of iron from heritage buildings: proposal for degradation indexes based on rust layer composition and electrochemical reactivity*. Corrosion Engineering, Science and Technology, 2010. **45**(5): p. 375-380.
133. Burger, E., et al., *The long-term corrosion of mild steel in depassivated concrete: Localizing the oxygen reduction sites in corrosion products by isotopic tracer method*. Journal of Materials Research, 2011. **26**(24): p. 3107-3115.
134. Monnier, J., et al., *Localisation of oxygen reduction sites in the case of iron long term atmospheric corrosion*. Corrosion Science, 2011. **53**(8): p. 2468-2473.
135. Balasubramaniam, R. and A.V.R. Kumar, *Corrosion resistance of the Dhar iron pillar*. Corrosion Science, 2003. **45**: p. 2451-2465.
136. Benali, O., et al., *Effect of orthophosphate on the oxidation products of Fe(II)-Fe(III) hydroxycarbonate: the transformation of green rust to ferrihydrite*. Geochimica et Cosmochimica Acta, 2001. **65**(11): p. 1715-1726.

137. Stratmann, M., *The atmospheric corrosion of iron - A discussion of the physico-chemical fundamentals of this omnipresent corrosion process. Invited Review.* Ber. Bunsenges. Phys. Chem., 1990. **94**: p. 626-639.
138. Stratmann, M., *The atmospheric corrosion of iron and steel.* Metallurgica I Odlewnictwo, 1990. **16**(1): p. 46-52.
139. Stratmann, M. and J. Müller, *The mechanism of the oxygen reduction on rust-covered metal substrates.* Corrosion Science, 1994. **36**(2): p. 327-359.
140. Stratmann, M., K. Bohnenkamp, and H.-J. Engell, *An electrochemical study of phase-transitions in rust layers.* Corrosion Science, 1983. **23**(9): p. 969-985.
141. Cox, A. and S.B. Lyon, *An electrochemical study of the atmospheric corrosion of mild steel-I. Experimental method.* Corrosion Science, 1994. **36**(7): p. 1167-1176.
142. Stratmann, M. and H. Streckel, *On the atmospheric corrosion of metals which are covered with thin electrolyte layers—I. Verification of the experimental technique.* Corrosion Science, 1990. **30**(6-7): p. 681-696.
143. Zhang, S.H. and S.B. Lyon, *The electrochemistry of iron, zinc and copper in thin layer electrolytes.* Corrosion Science, 1993. **35**(1-4): p. 713-718.
144. Yamashita, M., H. Nagano, and R.A. Oriani, *Dependence of corrosion potential and corrosion rate of a low-alloy steel upon depth of aqueous solution.* Corrosion Science, 1998. **40**(9): p. 1447-1453.
145. Nishikata, A., et al., *Influence of electrolyte layer thickness and pH on the initial stage of the atmospheric corrosion of iron.* Journal of The Electrochemical Society, 1997. **144**(4): p. 1244-1252.
146. Parkins, R.N., *Corrosion processes.* 1982: Applied Science. Sole distributor in the USA and Canada. Elsevier Science Pub., Co.
147. Justo, M. and M. Ferreira, *The corrosion of mild steel in simulated SO₂ containing atmospheres.* Corrosion science, 1989. **29**(11): p. 1353-1369.
148. Dissler, A., *Production et circulation du fer en Lorraine (VIe s. av. J.-C.-XVe s. ap. J.-C.). Thèse de doctorat.* Université de Technologie de Belfort-Montbéliard, 2014.
149. Barralis, J. and G. Maeder, *Précis de métallurgie. 6ème édition.* 1993, Paris: AFNOR/Nathan. 185 pages.
150. Guinebretière, R., *Diffraction des rayons X sur échantillons polycristallins*, ed. Lavoisier. 2006: Lavoisier.
151. Als-Nielsen, J. and D. McMorrow, *Elements of modern X-ray physics*, ed. Wiley. 2011: Wiley.
152. Kergourlay, F., *Étude des mécanismes de déchloruration d'objets archéologiques ferreux corrodés en milieu marin. Cas des traitements en solutions alcalines aérée et désaérée* Thèse de doctorat, in *Sciences, Ingénierie et Environnement.* 2012, Université Paris Est. p. 235.
153. Hammersley, A.P., *FIT2D Reference Manual. ESRF International report n° EXP/AH/93-02.* 1993.
154. Colthup, N., L. Daly, and S. Wiberley, *Introduction to infrared and Raman spectroscopy*, ed. A.P. (Boston). 1990: Academic Press (Boston).
155. Long, D., *Raman spectroscopy*, ed. M.-H. Companies. 1977: McGraw-Hill Companies.
156. Smith, E., G. Dent, and J. Wiley, *Modern Raman spectroscopy: a practical approach*, ed. W.O. Library. 2005: Wiley Online Library.

157. Renishaw. *Raman spectroscopy Renishaw: Streamline (TM), generate chemical images rapidly*. <http://www.renishaw.com/en/streamline-generate-chemical-images-rapidly--9449>. 2015.
158. Wojdyr, M., *Fityk: a general-purpose peak fitting program*. Journal of Applied Crystallography, 2010. **43**(5): p. 1126-1128.
159. Levenberg, K., *A method for the solution of certain problems in least squares*. Quarterly of applied mathematics, 1944. **2**: p. 164-168.
160. Marquardt, D.W., *An algorithm for least-squares estimation of nonlinear parameters*. Journal of the Society for Industrial & Applied Mathematics, 1963. **11**(2): p. 431-441.
161. Wielunski, L. and L. Wiczorek, *Detection of submonolayer 18 O on a gold surface by nuclear reaction analysis*. Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section B: Beam Interactions with Materials and Atoms, 1994. **85**(1): p. 352-355.
162. Liu, J., et al., *Depth resolution and dynamic range of 18 O (p, α) 15 N depth profiling*. Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section B: Beam Interactions with Materials and Atoms, 1998. **136**: p. 1306-1311.
163. Berger, P., et al., *Oxygen diffusion studies in oxide scales thermally grown or deposited on mechanically loaded metallic surfaces (MS-P2)*. Nuclear Instruments and Methods in Physics Research B, 2001. **181**: p. 382-388.
164. Amsel, G. and D. Samuel, *Microanalysis of the stable isotopes of oxygen by means of nuclear reactions*. Analytical Chemistry, 1967. **39**(14): p. 1689-1698.
165. Revel, G. and J.-P. Duraud, *La microsonde nucléaire*. Techniques de l'ingénieur, 1997. **P2563**: p. 1-17.
166. Khodja, H., et al., *The Pierre Süe Laboratory nuclear microprobe as a multi-disciplinary analysis tool*. Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section B: Beam Interactions with Materials and Atoms, 2001. **181**(1): p. 83-86.
167. Berger, P. and G. Revel, *Microsonde nucléaire - Principe et appareillage*. Techniques de l'Ingénieur, 2005. **P2563**: p. 1-16.
168. Trocellier, P. and P. Trouslard, *Spectrométrie de collisions élastiques et de réactions nucléaires. Théorie*. Techniques de l'Ingénieur, 2002. **P2560**: p. 1-31.
169. Trocellier, P. and P. Berger, *Nuclear Reaction Spectroscopy*, in *Encyclopedia of Analytical Chemistry*. 2006, John Wiley & Sons, Ltd.
170. Mayer, C., *SIMNRA user's guide*. Rapport technique IPP 9/113, Max-Planck-Institut für Plasma physik Garching., 1997.
171. Daïan, J.-F., *Equilibre et transferts en milieux poreux : I-Etats d'équilibre*, <hal-00452876v1>. 2010. p. 183.
172. Israelachvili, J.N., *15 - Solvation, Entropic, Structural, and Hydration Forces*, in *Intermolecular and Surface Forces (Third Edition)*, J.N. Israelachvili, Editor. 2011, Academic Press: Boston. p. 341-380.
173. Israelachvili, J.N., *17 - Adhesion and Wetting Phenomena*, in *Intermolecular and Surface Forces (Third Edition)*, J.N. Israelachvili, Editor. 2011, Academic Press: Boston. p. 415-467.
174. Lutz, H.D., H. Möller, and M. Schmidt, *Lattice vibration spectra. Part LXXXII. Brucite-type hydroxides M(OH)₂ (M = Ca, Mn, Co, Fe, Cd) — IR and Raman spectra, neutron diffraction of Fe(OH)₂*. Journal of Molecular Structure, 1994. **328**(0): p. 121-132.

175. Seinfeld, J.H. and S.N. Pandis, *Atmospheric chemistry and physics: from air pollution to climate change*. 2012: Wiley-Interscience.
176. Demoulin, A., et al., *The evolution of the corrosion of iron in hydraulic binders analysed from 46- and 260-year-old buildings*. *Corrosion Science*, 2010. **52**(10): p. 3168-3179.
177. Zhao, Y., Y. Wu, and W. Jin, *Distribution of millscale on corroded steel bars and penetration of steel corrosion products in concrete*. *Corrosion Science*, 2013. **66**(0): p. 160-168.
178. Navrotsky, A., L. Mazeina, and J. Majzlan, *Size-driven structural and thermodynamic complexity in iron oxides*. *Science*, 2008. **319**(5870): p. 1635-1638.
179. Arai, Y. and D.L. Sparks, *ATR-FTIR Spectroscopic Investigation on Phosphate Adsorption Mechanisms at the Ferrihydrite-Water Interface*. *Journal of Colloid and Interface Science*, 2001. **241**(2): p. 317-326.
180. Karge, H.G., *Adsorption and diffusion*. 2008, Springer Science & Business Media. p. 400.
181. Koneshan, S., et al., *Solvent Structure, Dynamics, and Ion Mobility in Aqueous Solutions at 25 °C*. *The Journal of Physical Chemistry B*, 1998. **102**(21): p. 4193-4204.
182. Cussler, E.L., *Diffusion: mass transfer in fluid systems*. 2009: Cambridge university press.
183. White, W.M., *Geochemistry*, Wiley-Blackwell, Editor. 2013. p. 668.
184. Fox, L.E., *The solubility of colloidal ferric hydroxide and its relevance to iron concentrations in river water*. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 1988. **52**(3): p. 771-777.
185. Lindsay, W.L., *Chemical equilibria in soils*. 1979: John Wiley and Sons Ltd.
186. Zhao, J., et al., *Binary iron oxide catalysts for direct coal liquefaction*. *Energy & fuels*, 1994. **8**(1): p. 38-43.
187. Postma, D., *The reactivity of iron oxides in sediments: a kinetic approach*. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 1993. **57**(21): p. 5027-5034.
188. Schindler, P., W. Michaelis, and W. Feitknecht, *Lösigkeitsprodukte von Metalloxiden und -hydroxiden. 8. Mitt.: Die Lösigkeit gealterter Eisen(III)-hydroxid-Fällungen*. *Helvetica Chimica Acta*, 1963. **46**: p. 444-451.
189. Schwertmann, U., *Solubility and dissolution of iron oxides*, in *Iron Nutrition and Interactions in Plants*, Y. Chen and Y. Hadar, Editors. 1991, Springer Netherlands. p. 3-27.
190. Chitty, W.-J., et al., *Long-term corrosion resistance of metallic reinforcements in concrete - A study of corrosion mechanisms based on archaeological artefacts*. *Corrosion Science*, 2005. **47**(6): p. 1555-1581.
191. Duffo, G.S., et al., *A study of steel rebars embedded in concrete during 65 years*. *Corrosion Science*, 2004. **46**: p. 2143-2157.
192. Burger, E., et al., *In situ structural characterisation of non-stable phases involved in atmospheric corrosion of ferrous heritage artefacts*. *Corrosion Engineering Science and Technology*, 2010. **45**(5): p. 395-399.
193. Wilensky, U., *Netlogo*. <http://ccl.northwestern.edu/netlogo/>. Center for Connected Learning and Computer-Based Modeling, Northwestern University, Evanston, IL., 1999.
194. Bazant, M.Z., *Random walks and diffusion: Lecture notes*, <http://math.mit.edu/classes/18.366/lec06/>. Massachusetts Institute of Technology, Mathematics Department, 2006. **Chap.I.A.8**.

195. Kittel, C., P. McEuen, and P. McEuen, *Introduction to solid state physics. 8th ed.* 2005, New York: John Wiley & Sons, Inc.
196. Feitknecht, W. and P. Schindler, *Lösigkeitskonstanten von Metalloxiden, -hydroxiden, und -hydroxydsalzen in wässrigen Lösungen.* Pure Applied Chemistry, 1963. **6**: p. 125-199.

Table des figures

figure 1 : Courbe de la vitesse de corrosion du fer en fonction de l'humidité relative à la surface du métal, d'après [33].	26
figure 2 : Variation de la vitesse instantanée de corrosion du fer en fonction des conditions climatiques, d'après [18].	27
figure 3 : Vitesses de corrosion d'aciers non alliés dans différentes atmosphères selon les normes ISO 9223 et 9224 [36, 37], après 1 et 10 ans d'exposition (d'après [35]).	29
figure 4 : Structures de l'hématite et de la magnétite (modèles polyédriques). D'après [55].	36
figure 5 : Structures des oxyhydroxydes de fer : goethite, lépidocrocite, akaganéite et feroxyhyte (modèles polyédriques). D'après [55].	37
figure 6 : Schéma réactionnel régissant l'apparition et l'évolution des espèces en solution aqueuse au cours du processus d'oxydation du fer selon Pons [76], d'après Misawa <i>et al.</i> [61].	39
figure 7 : Diagramme potentiel-pH de Pourbaix pour le système fer-eau-oxygène à 25°C (pour $[Fe]_{tot}=10^{-5}$ mol.L ⁻¹) [78]. Les traits en noir délimitent les domaines de stabilité des espèces solides. Les traits bleus délimitent les domaines de stabilité des espèces en solution. Les traits en pointillés rouges représentent le domaine de stabilité de l'eau.	41
figure 8 : Groupes hydroxyles de surface des oxydes de fer : simplement, doublement, triplement coordonnés et germinaux. D'après [55].	44
figure 9 : Évolution de $E\tau/2$ en fonction de %Qt au cours de la réduction électrochimique ($I_c = -25 \mu A.mg^{-1}$), dans une solution NaCl 0,1 mol.L ⁻¹ / PIPES2 0,05 mol.L ⁻¹ à pH = 7,6 et 25°C, pour les composés suivants : (□ $\alpha 1$) goethite bien cristallisée, (▲ $\alpha 2$) goethite mal cristallisée, (◇ γ) lépidocrocite, (□ δ) feroxyhyte, (▽ β) akaganéite, (○ F) ferrihydrite, (● m) maghémite, (■ H) hématite, (▲ Ec) ExRvc-Fe(III), (□ Es) ExRVs-Fe(III) et (▷ M) magnétite (les données ont été moyennées sur 3 réductions) d'après Antony [102].	47
figure 10 : Solubilités de la goethite, de la lépidocrocite et de la ferrihydrite en fonction du pH, d'après [55].	48
figure 11 : Solubilité de la goethite α -FeOOH en eau pure, en fonction du pH et pour différents potentiels imposés. D'après [87, 103].	50
figure 12 : Facteurs de réactivité électrochimique ρ des oxydes et oxyhydroxydes de fer (cf. paragraphe précédent) [99, 101] en fonction de leurs produits de solubilité [51]. Notations : G=goethite (bien cristallisée), L=lépidocrocite, A=akaganéite, F=ferrihydrite, Mh=maghémite, Mn=magnétite, H=hématite.	50
figure 13 : Alliage ferreux de la cathédrale d'Amiens : observations au microscope optique sur sections polies après attaques métallographiques (d'après Monnier <i>et al.</i> [6, 7]). a : Zone ferritique en clair, inclusions en noir et joints de grains. b : Zone ferrito-perlitique : ferrite aciculaire en clair, perlite fine en sombre caractéristiques d'un forgeage à haute température dans le domaine austénitique suivi d'un refroidissement à l'air.	53
figure 14 : Alliage ferreux de la cathédrale d'Amiens : observations au microscope optique sur sections polies après attaques métallographiques (d'après Monnier <i>et al.</i> [6, 7]). a : inclusions non métalliques de type fayalite-wüstite dans la matrice ferritique. b : variations de la teneur en phosphore, dites structures fantômes. Elles correspondent à des domaines de composition compris entre 0,1 et 0,6 % de phosphore.	53
figure 15 : Épaisseurs moyennes (avec écart-types) de couches de produits de corrosion (CPC) d'objets en fer en fonction de leur âge. Carrés blancs : objets en fer corrodés à moyen terme (3-100 ans) [22, 109-112, 114]. Triangles noirs : objets en fer corrodés au long terme (100-1600 ans) [28]. Losanges noirs : barres en alliage	

ferreux du chaînage de la cathédrale d'Amiens (500 ans) [7]. Triangle blanc : barre en fer de la cathédrale d'Orléans (250 ans) [107]. Losange blanc : tirant en alliage ferreux de la cathédrale de Bourges (800 ans) [30].	54
figure 16 : Une des coupes transverses d'une CPC du chaînage de la cathédrale d'Amiens obtenues en microtomographie des rayons X, présentant la répartition des fissures microscopiques (en gris) sur une section (en noir) [7].	56
figure 17 : Structure en deux sous-couches et répartition des phases (cartographies EDS et micro-spectroscopie Raman) constituant une couche de produits de corrosion (CPC) formée sur un coupon de fer après 820 cycles de corrosion accélérée (= environ 2,3 ans réels), d'après Burger <i>et al.</i> [125]. L'abréviation SC correspond à la locution "Sous-Couche"	59
figure 18 : Exemple de spectre d'absorption au seuil K du fer sur une marbrure claire d'une couche de produits de corrosion d'une barre de chaînage de la cathédrale de Metz et comparaison avec les spectres des phases pures de référence. D'après [7].	60
figure 19 : Couche de produits de corrosion (CPC) d'une barre de chaînage de la cathédrale d'Amiens : cartographies qualitatives de répartition des phases goethite, lépidocrocite, akaganéite, maghémite et/ou ferrihydrite/feroxyhyte réalisées en micro-spectrométrie Raman et micrographie optique associée. D'après Monnier [6].	61
figure 20 : Couches de produits de corrosion de barres de chaînage de la cathédrale d'Amiens [6] et d'un tirant en fer de la cathédrale de Bourges [30] : résultats moyens de semi-quantification sur plusieurs cartographies en micro-spectroscopie Raman. *: la magnétite (Mn) détectée correspond à des résidus de calamine (cf.Chap.1-D.2.c). Notations : G=goethite, L=lépidocrocite, A=akaganéite, F=ferrihydrite, Mh=maghémite, Mn=magnétite.	61
figure 21 : Profils du calcium, du soufre, du chlore et du silicium, de l'interface métal/CPC à l'interface CPC/milieu extérieur, obtenus au MEB en EDS sur une couche de produits de corrosion d'une barre de chaînage de la cathédrale d'Amiens. D'après Monnier <i>et al.</i> [7].	62
figure 22 : Spectres micro-XANES au seuil K du phosphore : apatite (phosphate de Ca), strengite (phosphate de Fe), ferrihydrite (F) co-précipitée avec des phosphates (P), F avec P adsorbé sur sa surface, et marbrure de F de la couche de produits de corrosion d'une barre de chaînage de la cathédrale d'Amiens. Les régions entourées en orange sur les spectres de l'apatite et de la strengite sont celles que l'on ne retrouve pas sur le spectre de la marbrure. D'après Monnier <i>et al.</i> [126].	63
figure 23 : Profils EPMA de distribution du phosphore (en wt%), à partir du métal et jusqu'à l'interface avec l'extérieur, obtenus dans les couches de produits de corrosion de 2 échantillons d'alliages ferreux multiséculaires. d : distance avec l'interface métal/CPC. D'après Dillmann <i>et al.</i> [28].	64
figure 24 : Facteurs de réactivité en fonction des inverses des indices de stabilité pour des couches de produits de corrosion (CPC) du chaînage d'Amiens (Am) et pour une CPC d'un tirant de la cathédrale de Bourges (Bg). Comparaison avec les points correspondant aux phases pures (G=goethite (bien cristallisée) ; L=lépidocrocite ; A=akaganéite ; F=ferrihydrite ; Mh=maghémite ; Mn=magnétite). D'après Bouchar <i>et al.</i> [30].	67
figure 25 : Profils μ NRA d'oxygène 18 lié aux phases précipitées dans les CPC lors de la remise en corrosion dans un montage simulant des cycles atmosphériques accélérés sous atmosphère marquée (dioxygène 18). 1 : cas de la présence d'une marbrure de ferrihydrite (réductible) connectée au métal (échantillon d'une barre de chaînage de la cathédrale d'Amiens, Monnier <i>et al.</i> [134]) ; 2 : cas de l'absence de phase réductible ou conductrice (échantillon d'une barre de chaînage de la cathédrale d'Amiens, Monnier <i>et al.</i> [134]) ; 3 : cas de la présence d'une marbrure de magnétite (conductrice) connectée au métal (échantillon d'alliage ferreux corrodé pendant 50 ans dans un liant, Burger <i>et al.</i> [133]).	69
figure 26 : Évolutions de l'épaisseur de l'électrolyte en surface de la couche de produits de corrosion, et des consommations de fer et d'oxygène au cours d'un cycle de corrosion, selon Stratmann [138].	71
figure 27 : Schématisation des étapes du cycle de corrosion dans une zone d'une couche de produits de corrosion (CPC) atmosphérique multiséculaire présentant une marbrure de phase réactive connectée au métal. D'après Monnier [6].	75

figure 28 : Schématisation des étapes du cycle de corrosion dans une zone d'une couche de produits de corrosion (CPC) atmosphérique multiséculaire ne présentant pas de marbrure de phase réactive connectée au métal. D'après Monnier [6].	77
figure 29 : a : Cathédrale Saint-Étienne de Metz (source : wikipédia). b : agrafes de renfort en alliage ferreux, encore en place à l'extérieur de la tour de la Mutte.	82
figure 30 : a : photographie de l'une des agrafes en alliage ferreux de la cathédrale de Metz étudiées. b : photographie de la surface corrodée sous atmosphère de l'agrafe.	82
figure 31 : Relevés météorologiques de la station de Metz-Frescaty (normales 1981-2010).	83
figure 32 : Cycles journaliers d'humidité relative (HR) et de température de l'atmosphère à Metz sur 5 jours (journées du 04/05/2015 au 07/05/2015, source : weather.com).	83
figure 33 : Excréments animaux sur une agrafe de la tour de la Mutte de la cathédrale de Metz	84
figure 34 : Tableau synoptique de la démarche de caractérisation des couches de produits de corrosion (CPC).	87
figure 35 : Tableau synoptique de la démarche d'étude des propriétés des CPC.	88
figure 36 : Sections polies d'échantillons corrodés d'agrafes de la cathédrale de Metz dans un plot de résine.	89
figure 37 : Diagramme d'équilibre fer-carbone restreint aux aciers (pourcentage de carbone inférieur à 2 %) (source : wikipedia).	90
figure 38 : Structures fantômes du phosphore révélées par le réactif Oberhoffer sur un alliage ferreux phosphoreux.	91
figure 39 : Exemple de micrographie optique d'une CPC d'une agrafe de la cathédrale de Metz.	92
figure 40 : Spectres EDS moyens sur deux zones de 2 µm x 2 µm dans la CPC d'un échantillon d'agrafe de Metz. a : le phosphore est détecté, quantifié à 0,5 wt%. b : le phosphore est détecté, quantifié à 0,2 wt%. C'est la limite de détection. c : le phosphore n'est pas détecté.	94
figure 41 : Montage de micro-diffraction de rayons X en incidence rasante, anode tournante, et échantillon (sous forme de section transversale polie), adapté d'après [152].	95
figure 42 : diffractogrammes de phases pures de synthèse analysées au LAPA [6]. Goethite, lépidocrocite, ferrihydrites, feroxyhyte : synthèse LAMBE. Akaganéite : synthèse LAPA. Magnétite, maghémite : poudres commerciales (Alfa Aesar).	97
figure 43 : Cartographie en micro-spectroscopie Raman dans l'interface Wire 3.2.	98
figure 44 : Spectres Raman de référence de phases pures de synthèse, utilisés pour l'identification des phases en présence et pour la quantification des spectres des cartographies. Acquisitions : Monnier [6, 123]. Goethite, lépidocrocite, ferrihydrite, feroxyhyte : synthèse LAMBE. Akaganéite : synthèse LAPA. Magnétite, maghémite : poudres commerciales (Alfa Aesar).	99
figure 45 : Exemple de modélisation par le logiciel Fityk : spectre de référence de la goethite, spectre modèle obtenu, et composantes du spectre modèle (7 lorentziennes et 1 droite).	100
figure 46 : Tableau synoptique de la méthode de semi-quantification des cartographies en micro-spectroscopie Raman. * : d'après Monnier <i>et al.</i> [123].	101
figure 47 : Exemple de traitement semi-quantitatif d'un spectre Raman (acquis sur une CPC d'une agrafe de la cathédrale de Metz), grâce à la modélisation du spectre, par le programme de semi-quantification du LAPA. Notations : G=goethite, L=lépidocrocite, A=akaganéite, F=ferrihydrite, Mh=maghémite, Mn=magnétite.	102
figure 48 : Schéma de confection d'une cellule. Étape (1) : l'échantillon corrodé est maintenu dans le moule (suggéré par les pointillés) de la cellule par un "étai" constitué d'une "colonne" en latex qui appuie sur la couche de produits de corrosion (CPC) et la protège de la résine. Étape (2) : la résine polyuréthane à prise rapide est coulée dans le moule. Étape (3) : un couvercle en résine est collé sur la cellule. Étape (4) : découpe de la cellule pour obtenir une coupe transversale de l'échantillon. La coupe est ensuite polie. Étape (5) : mise en place de l'adhésif transparent étanche pour fermer la cellule. Les analyses peuvent être faites sur la coupe transversale de la CPC.	103

figure 49 : Spectre Raman du film adhésif collé sur le métal (pas de signal spécifique au métal entre 200 et 850 cm^{-1}) d'un échantillon.	105
figure 50 : Cellule d'analyse insérée dans le montage permettant une circulation d'électrolyte (éventuellement désaéré par bullage de diazote gazeux) en surface de la couche de produits de corrosion (CPC).	105
figure 51 : a : Photographie du montage réalisé pour le suivi du transport d'ions bromures "marqueurs" dans la couche de produits de corrosion (CPC) d'un échantillon inséré dans une cellule d'analyse <i>in situ</i> . b : Schéma de la section transverse de la CPC avec repérage de la zone d'analyse par micro-fluorescence X.	106
figure 52 : a : Photographie du montage expérimental pour le test de réduction suivi par micro-spectroscopie Raman ; b : Détail de la cellule expérimentale dans laquelle l'échantillon est inséré. *: région de la zone cartographiée repérée sur la figure 57.	109
figure 53 : Micrographie optique de la région de la couche de produits de corrosion (CPC) avec la zone dont l'évolution a été suivie par acquisitions de cartographies en micro-spectroscopie Raman pendant le test de comportement en milieu aqueux désaéré. Cette zone est repérée par le rectangle noir. La partie des cartographies prise en compte dans la quantification des phases est entourée par un trait rouge en pointillés.	110
figure 54 : a : Photographie de la cellule du montage de remise en corrosion, dans laquelle sont placés les échantillons en résine. b : Photographie des échantillons en résine. c : capteurs d'humidité et de température de la cellule. (photos : JP.Gallien, LAPA).	111
figure 55 : Photographie du montage de remise en corrosion au LAPA.	112
figure 56 : Schéma du montage de remise en corrosion (d'après JP.Gallien, LAPA).	113
figure 57 : Exemple de relevés d'humidité relative et de température dans la cellule sur 8 heures.	114
figure 58 : 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° [164].	115
figure 59 : a : Spectre expérimental et spectre simulé acquis sur la CPC d'un échantillon corrodé d'une agrafe de Metz, non exposé au dioxygène 18. b : Région RBS des spectres, avec contributions du fer et de l'oxygène au spectre simulé.	116
figure 60 : Spectre expérimental et spectre simulé acquis sur la CPC d'un échantillon d'acier, enrichie à plus de 90 % en ^{18}O . Le petit décalage sur la position de la résonance laisse penser que l'énergie réelle des protons incidents est très légèrement supérieure à l'énergie nominale.	117
figure 61 : en haut à gauche : repérage des zones à différents teneurs en carbone après attaque par le Nital sur une section polie ; a : micrographie optique d'une zone ferritique ; b : micrographie optique d'une zone ferrito-perlitique ; c : micrographie optique montrant des inclusions non métalliques dans une zone ferritique.	123
figure 62 : Micrographies optiques de 2 zones après attaque Oberhoffer sur une section polie montrant les structures fantômes (en blanc et gris) dues à la présence de phosphore dans le métal. Les micrographies a et b présentent des zones plus ou moins hétérogènes.	123
figure 63 : a : Micrographie optique d'une couche de produits de corrosion sur une section polie ; b. et c : zooms sur deux régions de la micrographie a ; CPC : couche de produits de corrosion ; 1 : couche intermédiaire discontinue (couche de produits de corrosion à chaud) ; 2 : inclusions non métalliques dans le métal ; 3 : inclusions non métalliques dans la CPC.	126
figure 64 : Mesures de l'épaisseur de la couche de produits de corrosion présentée sur la figure 63a parallèlement à l'interface avec le substrat métallique (axe x) ; m : moyenne des mesures ; σ : écart-type des mesures.	127
figure 65 : Images de couches de produits de corrosion réalisées au MEB en électrons rétrodiffusés ; 1 : sous-couche de corrosion externe ; 2 : sous-couche de corrosion interne ; 3 : couche intermédiaire discontinue (couche de produits de corrosion à chaud) ; 4 et 5 : fissures de différentes tailles ; 6, 7 et 8 : pores de différentes tailles ; 9 : inclusion non métallique dans le métal ; 10 : inclusions non métalliques dans la couche de produits de corrosion.	128

figure 66 : a : Image d'une couche de produits de corrosion au MEB en électrons rétrodiffusés ; b : Cartographie EDS du calcium correspondante ; c : superposition des images a et b. On observe nettement les fissures dans lesquelles le calcium a pénétré. Les traits rouges indiquent les fissures dépourvues de calcium, correspondant aux fissures dues à la préparation de la section polie.	129
figure 67 : Image au MEB en électrons rétrodiffusés d'une couche de produits de corrosion présentant des résidus de couche de corrosion à chaud ; zone 1 : zone dont la composition élémentaire moyenne en EDS est donnée dans le tableau 12.	131
figure 68 : Ensemble de 3 spectres obtenus en micro-spectroscopie Raman sur des résidus de sous-couche intermédiaire. Ces spectres sont représentatifs de l'ensemble des phases détectées dans ces résidus.	133
figure 69 : Cartographies quantitatives obtenues en micro-spectroscopie Raman sur une couche de produits de corrosion, dans une zone présentant des résidus de sous-couche intermédiaire : micrographie optique de la zone cartographiée, schéma de la zone, et cartographies des différentes phases détectées.	134
figure 70 : Spectres obtenus en micro-spectroscopie Raman sur la matrice et les nodules constituant les inclusions piégées dans la couche de produits de corrosion ; comparaison avec les spectres de référence des phases correspondantes : fayalite, goethite et wüstite.	135
figure 71 : Image au MEB en électrons rétrodiffusés présentant des inclusions piégées dans la couche de produits de corrosion ; zones 1 et 2 : zones dont les compositions élémentaires moyennes en EDS sont données dans le tableau 13 (zone 1 : matrice d'une inclusion ; zone 2 : nodule d'une inclusion).	136
figure 72 : Image d'une couche de produits de corrosion au MEB en électrons secondaires, et cartographies EDS correspondantes des éléments détectés ; les cartographies sont représentées avec des échelles de couleurs relatives ; trait en pointillés : limite entre sous-couche interne et sous-couche externe.	138
figure 73 : Image au MEB en électrons secondaires et cartographies EDS correspondantes du fer, du silicium et du phosphore, d'une zone d'une couche de produits de corrosion présentant des inclusions plus ou moins dégradées ; les cartographies sont représentées avec des échelles de couleurs relatives.	140
figure 74 : Image au MEB en électrons secondaires sur une zone de la CPC (image a), cartographie EDS du phosphore correspondante (image b), et cartographie EDS du phosphore sur la zone de la sous-couche interne repérée par le rectangle blanc sur les images a et b (image c); les cartographies EDS sont représentées avec des échelles de couleurs relatives. Zones 1 et 2 : zones correspondant aux spectres de la figure 75.	141
figure 75 : Spectres EDS correspondant aux zones 1 et 2 repérées sur la figure 74 ; a : spectre de la zone 1 ; b : spectre de la zone 2. Le phosphore est détecté dans la zone 1 (quantifié à 0,51 wt%) mais pas dans la zone 2.	142
figure 76 : Diffractogramme de rayons X obtenu en incidence rasante sur la coupe (section polie) d'une couche de produits de corrosion d'une agrafe de la cathédrale de Metz. Fiches PDF des phases détectées : lépidocrocite syn (00-044-1415), goethite syn (00-029-0713), magnétite syn (00-019-0629), maghémite syn (00-039-1346), ferrihydrite syn (00-029-0712), feroxyhyte (13-0087).	143
figure 77 : Ensemble de spectres ponctuels obtenus en micro-spectroscopie Raman sur des couches de produits de corrosion des agrafes de la cathédrale de Metz étudiées. Chaque spectre est présenté avec les spectres de référence des phases qui lui correspondent. Spectre 1 : goethite ; spectre 2 : mélange goethite/lépidocrocite ; spectre 3 : mélange akaganéite/lépidocrocite ; spectre 4 : ferrihydrite.	144
figure 78 : Cartographies quantitatives obtenues en micro-spectroscopie Raman sur une couche de produits de corrosion constituée de goethite, ferrihydrite et lépidocrocite. Le trait en pointillé matérialise le niveau moyen de la limite entre sous-couches interne (a) et externe (b).	147
figure 79 : Image au MEB en électrons secondaires dans une zone de la sous-couche externe (image a), cartographie EDS correspondante du phosphore (image b, échelle de couleur relative), et cartographies quantitatives obtenues en micro-spectroscopie Raman sur la même zone (images c, d, e et f). La zone entourée d'un trait blanc correspond à la région la plus riche en phosphore.	149
figure 80 : Cartographies EDS et Raman superposables obtenues sur la zone de la sous-couche interne repérée par un rectangle blanc. a : micrographie optique de l'ensemble de la couche de produits de corrosion dans la région étudiée (trait en pointillés : limite entre sous-couche externe et interne) ; b : cartographie EDS du phosphore correspondant à la micrographie a (échelle de couleur relative) ; c : cartographies obtenues en	

micro-spectroscopie Raman sur la zone repérée sur la micrographie a pour chaque phase détectée (points de $6\mu\text{m} \times 6\mu\text{m}$; la quantification en chaque point est obtenue en moyennant les quantifications réalisées à partir de 9 spectres de la cartographie originale) ; d : cartographie du phosphore superposable aux cartographies Raman (points de $6\mu\text{m} \times 6\mu\text{m}$ correspondant à un ensemble de pixels de la cartographie originale ; la quantification en chaque point est réalisée sur le spectre somme des pixels correspondants) ; e : schéma montrant à la fois les régions riches en phosphore et les régions riches en lépidocrocite dans la zone cartographiée.....	151
figure 81 : Graphiques de corrélation entre la teneur massique en phosphore (abscisses) et les quantités relatives en % des différentes phases (ordonnées), pour l'ensemble des points des cartographies EDS et Raman de la figure 80. Les groupes de points encadrés z1 et z2 correspondent globalement aux régions z1 et z2 repérées sur la figure 80.	152
figure 82 : Schéma récapitulatif des caractéristiques principales des couches de produits de corrosion des agrafes en alliage ferreux de la cathédrale de Metz ; * : le + et le - indiquent les porosités relatives des sous-couches l'une par rapport à l'autre.....	153
figure 83 : Micrographie optique de la couche de produits de corrosion (CPC) de l'échantillon 1 autour de la zone sondée en micro-fluorescence X. La taille de la zone sondée est de $30\mu\text{m} \times 50\mu\text{m}$. z_0 désigne la profondeur moyenne de la zone sondée par rapport à l'interface CPC/solution circulante.	155
figure 84 : Courbe de l'intensité du spectre de fluorescence intégrée sur la région correspondant au pic $K\alpha$ du brome (I(Br)) en fonction du temps. La zone sondée est celle représentée sur la figure 83 (échantillon 1). Phase 1 : mesure du bruit de fond de I(Br) sur la couche de produits de corrosion (CPC) lorsque la solution circulante est de l'eau pure. Phase 2 : la solution circulante est la solution de KBr ; on observe une 1 ^{ère} phase de pénétration du brome dans la CPC avec une montée instantanée de I(Br) et un pseudo-plateau de durée Δt_1 , puis une 2 ^{ème} phase de pénétration du brome dans la CPC avec une montée de I(Br) lente, de durée Δt_2 , et l'atteinte d'une nouvelle valeur moyenne maximale de I(Br) ; l'interruption de la courbe est due à un problème technique. Phase 3 : la solution de KBr est remplacée par de l'eau pure ; la CPC se vide rapidement du brome. Les paramètres Δt_1 , Δt_2 , ΔI_1 et ΔI_2 sont donnés dans le tableau 17 pour les 3 échantillons sur lesquels des expériences de transport ont été menées.	156
figure 85 : Cartographie et profil EDS du brome sur la couche de produits de corrosion de l'échantillon 2 à la fin de la phase 2 de l'expérience de transport (figure 84). a : image en électrons secondaires ; b : cartographie EDS correspondante du brome avec repérage du profil EDS ; c : profil EDS (points de dimensions $10\mu\text{m} \times 6\mu\text{m}$)...	158
figure 86 : Schémas correspondant aux modèles de diffusion testés sur les courbes $I(\text{Br}) = f(t)$ (phases de vidage) des échantillons 1 et 3.....	164
figure 87 : Résultats de modélisation des courbes de suivi de transport des ions bromures dans les couches de produits de corrosion (CPC) des échantillons 1 et 3. Trois modèles de diffusion ont été testés pour chaque échantillon. Pour chaque couple échantillon/modèle, l'ajustement de la courbe-modèle (en rouge) sur la courbe expérimentale (en gris) permet de déterminer un coefficient de diffusion apparent de la CPC.	165
figure 88 : a : Montage expérimental pour le test de réduction suivi par micro-spectroscopie Raman ; b : détail de la cellule expérimentale dans laquelle l'échantillon est inséré ; * : région de la zone de la CPC cartographiée en micro-spectroscopie Raman et présentée en figure 89.....	168
figure 89 : Micrographie optique de la région de la couche de produits de corrosion (CPC) avec la zone dont l'évolution a été suivie par acquisitions de cartographies en micro-spectroscopie Raman pendant le test de comportement en milieu aqueux désaéré. Cette zone est repérée par le rectangle noir. La partie des cartographies prise en compte dans la quantification des phases est entourée par un trait rouge en pointillés.	168
figure 90 : Cartographies quantitatives, obtenues en micro-spectroscopie Raman, des phases de corrosion présentes dans la zone entourée par un trait rouge en pointillés sur la figure 89. Les cartographies successives ont été réalisées : avant le test ($t = 0$), après 1, 2, 6 et 9 jours de circulation d'eau désaérée, et après réexposition à l'air ambiant pendant 1 jour (ré-oxydation). Les phases détectées au cours du test expérimental sont la ferrihydrite (FeOOH , $1,4\text{H}_2\text{O}$), la goethite ($\alpha\text{-FeOOH}$), et la lépidocrocite ($\gamma\text{-FeOOH}$). Les résultats de quantification moyenne globale des cartographies sont donnés par le graphe de la figure 91. Les régions entourées par un trait blanc en pointillés correspondent à celles où la ferrihydrite a disparu après 9 jours de	

circulation d'eau désaérée. Les spectres correspondant au point P pour 1 et 9 jours sont présentés en figure 92. L'erreur maximale sur les pourcentages calculés en chaque point est estimée inférieure à 8 %.	170
figure 91 : Résultats de quantification moyenne globale (en %) des phases détectées dans la zone repérée par un rectangle noir sur la figure 89, à partir des cartographies présentées en figure 90. t = 0 correspond à la cartographie acquise la mise en circulation de l'eau désaérée dans le montage expérimental. t = 10 jours correspond à la cartographie acquise après arrêt de la circulation d'eau désaérée et exposition à l'air ambiant pendant 1 jour.	171
figure 92 : Spectres obtenus en micro-spectroscopie Raman sur le point P repéré sur la figure 90, après 1 et 9 jours de circulation d'eau désaérée. Ces spectres correspondent à des mélanges de phases dont les spectres de référence sont également présentés (ferrihydrite, goethite, et magnétite d'après [123] ; Fe(OH) ₂ d'après [174] ; film adhésif). L'échantillon est recouvert de film adhésif pour fermer la cellule expérimentale, d'où sa contribution aux spectres du point P. Cette contribution est prise en compte seulement dans la modélisation des spectres, pas dans les quantifications relatives des 2 spectres au point P.	172
figure 93 : Schéma du principe de détection de l'oxygène 18 dans les couches de produits de corrosion (CPC).	173
figure 94 : Micrographies optiques des 4 zones analysées en microsonde nucléaire (réaction nucléaire de ¹⁸ O) et en micro-spectroscopie Raman. Les profils d'enrichissement en oxygène 18, présentés en figure 96, sont repérés par : les flèches qui donnent les directions et origines des profils, et les rectangles en pointillés qui correspondent aux points des profils. Les régions cartographiées en micro-spectroscopie Raman (zones 1*/2*/3*/4*) sont matérialisées par les rectangles en traits continus rouges ; les cartographies des phases sont présentées en figure 96.	175
figure 95 : Cartographies — obtenues en micro-spectroscopie Raman — des phases constituant les zones repérées sur la figure 94 par des rectangles en traits continus rouges (zones 1*/2*/3*/4*).	176
figure 96 : Profils d'enrichissement en oxygène 18 (delta 18O), repérés sur les micrographies de la figure 94.	178
figure 97 : a : enrichissement moyen en ¹⁸ O en fonction du pourcentage moyen de ferrihydrite (%F) pour les 4 zones analysées. b : enrichissement moyen en ¹⁸ O en fonction du pourcentage moyen de ferrihydrite connectée (%F _{conn} , donné pour SR=75 %) pour les 4 mêmes zones. Les numéros 1 à 4 désignent ceux des zones correspondant à chaque point des courbes (cf. données tableau 19, tableau 20).	180
figure 98 : Schéma de cartographie simplifiée définissant un point réactif connecté dans une couche de produits de corrosion (CPC). Un point de la CPC sur une cartographie en micro-spectroscopie Raman est considéré comme réactif si son pourcentage de ferrihydrite (%F) est supérieur à un 'seuil de réactivité' fixé SR. Un point réactif de la CPC est considéré comme connecté s'il est en contact, par une arête ou un coin, avec un point du métal ou avec un point de la CPC lui-même réactif connecté.	181
figure 99 : Pourcentage moyen de ferrihydrite connectée (%F _{conn}) en fonction de la valeur du seuil de réactivité SR, dans les couches de produits de corrosion des zones 1*/2*/3*/4* repérées sur la figure 94. La valeur de seuil de réactivité choisie pour comparer les valeurs de %F _{conn} en fonction des zones est SR=75 % (cf. tableau 20, figure 97).	182
figure 100 : Comparaison des localisations et des orientations des objets en fer des 3 cathédrales. a : barres du chaînage en alliage ferreux de la cathédrale d'Amiens (a) (photos d'après [6]). b : tirant en alliage ferreux de la cathédrale de Bourges (photo aérienne : source internet). c : agrafes en alliage ferreux de la cathédrale de Metz (photo aérienne : source internet).	186
figure 101 : Carte des vents dominants pour la France (source : www.alertes-meteo.com). Les longueurs des segments colorés sur les roses des vents donnent la force moyenne de ces vents. Les villes des 3 cathédrales sont repérées par des rectangles rouges.	187
figure 102 : Épaisseurs moyennes (avec écart-types) de couches de produits de corrosion (CPC) atmosphériques d'objets en fer en fonction de leur âge. Carrés blancs : objets en fer corrodés à moyen terme (3-100 ans) [22, 109-112, 114]. Triangles noirs : objets en fer corrodés au long terme (100-1600 ans) [28]. Losanges noirs : barres en alliage ferreux du chaînage de la cathédrale d'Amiens (500 ans) [7]. Triangle blanc : barre en fer de la cathédrale d'Orléans (250 ans) [107]. Losange blanc : tirant en alliage ferreux de la cathédrale de Bourges (800 ans) [30]. Carré rouge : agrafe en fer de la cathédrale de Metz (500 ans).	189

figure 103 : a : Micrographie optique d'une couche de produits de corrosion (CPC) d'une barre du chaînage en alliage ferreux de la cathédrale d'Amiens ; les marbrures de ferrihydrite apparaissent en clair dans la CPC. b : Micrographie optique d'une CPC d'une agrafe en fer de la cathédrale de Metz ; pas de marbrures visibles....	192
figure 104 : Schémas comparatifs des couches de produits de corrosion des barres du chaînage en alliage ferreux de la cathédrale d'Amiens (d'après [7]) (a) avec celles des agrafes en alliage ferreux de la cathédrale de Metz (b). F : ferrihydrite, Mh : maghémite, G : goethite, L : lépidocrocite, A : akaganéite.	192
figure 105 : Comparaison de la structure en deux sous-couches et de la répartition des phases (cartographies en micro-spectroscopie Raman) constituant les couches de produits de corrosion (CPC) de deux systèmes. a : CPC formée sur un coupon de fer après 820 cycles de corrosion accélérée, d'après Burger <i>et al.</i> [125] ; b : CPC d'une agrafe de la cathédrale de Metz (500 ans). L'abréviation SC correspond à la locution "Sous-Couche"...	197
figure 106 : Teneur en ferrihydrite (%F, évalué sur des cartographies en micro-spectroscopie Raman) en fonction de l'âge des échantillons. Losange : couche de produits de corrosion (CPC) de coupons en fer en enceinte climatique sur 820 cycles accélérés (équivalent à 2,3 ans), d'après Burger <i>et al.</i> ; Carré : CPC d'une barre de chaînage en alliage ferreux de la cathédrale d'Amiens, d'après Monnier <i>et al.</i> ; Triangle : CPC d'un tirant en alliage ferreux de la cathédrale de Bourges, d'après Bouchar <i>et al.</i> ; Rond : CPC des agrafes de la cathédrale de Metz.	198
figure 107 : Quantification - par cartographies en micro-spectroscopie Raman - des phases constituant les couches de produits de corrosion (CPC) atmosphériques d'objets en fer provenant de 3 cathédrales (agrafes de la cathédrale de Metz, barres du chaînage de la cathédrale d'Amiens (d'après [7]), et tirant de la cathédrale de Bourges (d'après [30])) et comparaison avec les CPC des coupons en fer de Burger <i>et al.</i> [125] soumis à des cycles atmosphériques en chambre climatique. Les oxydes constituant les résidus de couches de corrosion à chaud - magnétite, hématite, wüstite - ne sont pas pris en compte ; la teneur moyenne en maghémite est nulle ou quasi-nulle dans tous les cas. Les barres en gris indiquent la teneur totale en phases réactives, à savoir ferrihydrite, lépidocrocite et akaganéite. F : ferrihydrite, G : goethite, L : lépidocrocite, A : akaganéite. Les écarts-types sont de l'ordre de 5 %.	201
figure 108 : Indices de réactivité r ($r = 1/s$, cf. Chap.1-D.3.b) calculés pour les couches de produits de corrosion (CPC) des barres en alliage ferreux des 3 cathédrales (Amiens d'après [132] ; Bourges d'après [30]), et comparaison avec : d'une part les indices de réactivité des CPC des coupons en fer de Burger <i>et al.</i> [125] soumis à des cycles atmosphériques en chambre climatique, et d'autre part les facteurs de réactivité électrochimique (cf. Chap.1-C.7) des différentes phases pures constituant les produits de corrosion (d'après [8, 132]).	202
figure 109 : Localisation des sites de réduction du dioxygène dans des zones de couches de produits de corrosion (CPC) contenant des phases réductibles (ferrihydrite) ou conductrices (magnétite) connectées au métal. Résultats obtenus par remise en corrosion d'échantillons de fer corrodé sous cycles atmosphériques simulés utilisant $^{18}\text{O}_2$. a : Monnier <i>et al.</i> [6, 134] ; b : Burger <i>et al.</i> [133] ; c et d : étude ci-présente (cf. Chap.3-D.2). Notations : d, distance à l'interface métallique ; M/CPC, interface métal/CPC ; CPC/E, interface CPC/milieu extérieur ; G, goethite ; F, ferrihydrite ; Mn, magnétite ; L, lépidocrocite ; m, métal ; r, résine.	213
figure 110 : Proposition d'explication au profil de $\delta^{18}\text{O}$ obtenus dans le cas 1-c2 présenté en figure 109 : influence d'une fissure à proximité, mais en-dehors de la zone analysée. Notations : G, goethite ; F, ferrihydrite ; L, lépidocrocite ; m, métal ; r, résine.	215
figure 111 : Schéma d'une couche de produits de corrosion (CPC), avec repérage des "sources" de $\text{O}_{2(d)}$ et de $\text{Fe}^{2+}_{(aq)}$. Notations : z = profondeur dans la CPC à partir de l'interface avec le milieu extérieur ; p = porosité ; C = concentration ; M = mol/L.	219
figure 112 : Diagramme de Pourbaix du système fer-eau à 25°C, avec $[\text{Fe}]_{\text{tot}} = 3.10^{-4}$ mol/L. Les domaines de stabilité de la goethite et de la lépidocrocite ont été masqués pour faire apparaître celui de la ferrihydrite...	220
figure 113 : Résultats de simulation du processus de diffusion-réaction de $\text{O}_{2(d)}$ et de $\text{Fe}^{2+}_{(aq)}$ dans une couche de produits de corrosion (CPC), programmée avec le logiciel Netlogo [193]. Les "sources" d' $\text{O}_{2(d)}$ et de $\text{Fe}^{2+}_{(aq)}$ sont respectivement l'eau et l'interface métal/CPC ($z=e$). On considère qu'une molécule d' $\text{O}_{2(d)}$ (points noirs) réagit instantanément avec un ion $\text{Fe}^{2+}_{(aq)}$ (point vert) lors de leur rencontre sur un même site. Les sites de réduction de l'oxygène sont matérialisés par des carrés rouges. Dans les 2 cas présentés, les molécules d' $\text{O}_{2(d)}$ et les ions $\text{Fe}^{2+}_{(aq)}$ avancent à la même vitesse dans la CPC (équivalent à des coefficients de diffusion D identiques). En revanche, les concentrations des "sources" d' $\text{O}_{2(d)}$ et de $\text{Fe}^{2+}_{(aq)}$ sont égales dans le cas (a) et différents dans les cas (b), (c) et (d).	222

figure 114 : Réduction progressive de la ferrihydrite connectée au métal en "ferrihydrite réduite" supposée conductrice.	223
figure 115 : Cycle journalier d'humidité relative (HR) de l'atmosphère à Metz (journée du 04/05/2015 au 05/05/2015, source : weather.com).	225
figure 116 : Arrivée de l'électrolyte avec le dioxygène dissout dans un pore de la couche de produits de corrosion (CPC) au niveau de l'interface métal/CPC.	226
figure 117 : Début de réduction de la ferrihydrite connectée au métal, dans un pore de la couche de produits de corrosion (CPC) au niveau de l'interface métal/CPC. Les espèces Fe(II) sont réoxydées par le dioxygène dissout. (a) : Cas de la réduction en ions $Fe^{2+}_{(aq)}$; (b) : Cas de la réduction en "ferrihydrite réduite"	227
figure 118 : Réduction de la ferrihydrite connectée au métal, en ions $Fe^{2+}_{(aq)}$ et en "ferrihydrite réduite", et migration du front de réaction Fe^{2+} /dioxygène vers l'interface CPC/milieu extérieur.	228
figure 119 : Phase de séchage de la couche de produits de corrosion (CPC). Réduction du dioxygène et précipitation de phases Fe(III) dans l'ensemble de la CPC.	230
figure 120 : Couche de produits de corrosion (CPC) à la fin de la phase de séchage.	231
figure 121 : Micrographie de la zone sondée sur l'échantillon 3, et courbe correspondante de l'intensité du spectre de fluorescence intégrée sur la région correspondant au pic $K\alpha$ du brome (I(Br)) en fonction du temps. Phase 1 : mesure du bruit de fond de I(Br) sur la couche de produits de corrosion (CPC) lorsque la solution circulante est de l'eau pure. Phase 2 : la solution circulante est la solution de KBr ; on observe une 1 ^{ère} phase de pénétration du brome dans la CPC avec une montée instantanée de I(Br) et un pseudo-plateau de durée Δt_1 , puis une 2 ^{ème} phase de pénétration du brome dans la CPC avec une montée de I(Br) lente, de durée Δt_2 , et l'atteinte d'une nouvelle valeur moyenne maximale de I(Br). Les paramètres Δt_1 , Δt_2 , ΔI_1 et ΔI_2 sont donnés dans le tableau 17 (cf. Chap.3-C.1).	267
figure 122 : Micrographie de la zone sondée sur l'échantillon 3, et courbe correspondante de l'intensité du spectre de fluorescence intégrée sur la région correspondant au pic $K\alpha$ du brome (I(Br)) en fonction du temps. Phase 1 : mesure du bruit de fond de I(Br) sur la couche de produits de corrosion (CPC) lorsque la solution circulante est de l'eau pure. Phase 2 : la solution circulante est la solution de KBr ; on observe une 1 ^{ère} phase de pénétration du brome dans la CPC avec une montée instantanée de I(Br) et un pseudo-plateau de durée Δt_1 , puis une 2 ^{ème} phase de pénétration du brome dans la CPC avec une montée de I(Br) lente, de durée Δt_2 , et l'atteinte d'une nouvelle valeur moyenne maximale de I(Br). Les interruptions de la courbe sont dues à un problème technique. Phase 3 : la solution de KBr est remplacée par de l'eau pure ; la CPC se vide rapidement du brome. Les paramètres Δt_1 , Δt_2 , ΔI_1 et ΔI_2 sont donnés dans le tableau 17 (cf. Chap.3-C.1).	268

Table des tableaux

tableau 1 : Composés oxydés du fer : formules, degrés d'oxydation (d.o.) et coordination du fer.	34
tableau 2 : Principales propriétés des composés oxydés du fer lorsqu'elles sont connues (masse volumique, surface spécifique, point de zéro charge, résistivité, solubilité calculée à 25°C dans de l'eau pure à pH = 7, à partir des données de produits de solubilité K_s). D'après [55, 81, 84-89]. *: synthèse des données de la littérature par Cornell et Schwertmann [55]. **: selon Stratmann [84].	43
tableau 3 : Facteurs de réactivité en réduction des différents oxydes et oxyhydroxydes de fer, d'après Antony [102].	47
tableau 4 : Produits de réduction de poudres de lépidocrocite et de ferrihydrite, à potentiel ou courant imposés, et pour des pH de 7,5 et 9 (solution NaCl, 0,1 mol/L). Les produits de réduction ont été détectés par	

diffraction et/ou absorption de rayons X [6, 9]. Les tirets dans les cases vides correspondent à des cas non étudiés.....	48
tableau 5 : Produits de solubilité des oxydes de fer. Synthèse des données de la littérature par Cornell et Schwertmann [55]......	49
tableau 6 : Résultats des mesures de porosité de Dillmann <i>et al.</i> [28] sur les CPC atmosphériques de deux échantillons d'alliages ferreux anciens.	55
tableau 7 : Valeurs de coefficients de diffusion déterminés pour des couches de produits de corrosion (CPC) formées sur le long terme, dans différents contextes de corrosion (dans le sol ou dans un liant). Notations : G, goethite ; L : lépidocrocite ; A : akaganéite ; Mn, magnétite ; Mh : maghémite.	65
tableau 8 : Numéros des fiches PDF de référence utilisées.	95
tableau 9 : Tableau récapitulatif des conditions et des principales caractéristiques des tests de transport d'espèces dissoutes.....	108
tableau 10 : Tableau récapitulatif des conditions et des principales caractéristiques du test de réduction.....	110
tableau 11 : Composition élémentaire moyenne des inclusions non métalliques, obtenue par quantification EDS d'un grand nombre d'inclusions à partir de cartographies au MEB en EDS réalisées sur la section polie présentée en figure 61. La moyenne a été calculée en rapportant les quantifications à la surface de chaque inclusion.	124
tableau 12 : Composition élémentaire massique moyenne dans la zone 1 (résidu de couche de produits de corrosion à chaud) repérée sur la figure 67 ; limite de quantification EDS : 0,5 wt%.....	131
tableau 13 : Composition élémentaire massique moyenne dans les zones 1 et 2 (respectivement dans la matrice et dans un nodule d'une inclusion) repérées sur la figure 71 ; limite de quantification : 0,5 wt%.....	136
tableau 14 : Compositions élémentaires moyennes des sous-couches externe et interne délimitées par le trait en pointillés sur la figure 72; *: le pourcentage d'éléments mineurs correspond à la somme des pourcentages des éléments détectés autres que le fer et l'oxygène ; limite de quantification EDS : 0,5 wt%.	137
tableau 15 : Résultats de quantification des phases constitutives des couches de produits de corrosion à partir de 3 cartographies spectrales obtenues en micro-spectroscopie Raman. G : goethite ; L : lépidocrocite ; A : akaganéite ; Mh : maghémite ; Mn : magnétite ; W : wüstite ; H : hématite ; F : ferrihydrite; *: le programme de quantification ne permet pas de distinguer la magnétite de la wüstite.	145
tableau 16 : Résultats de quantification des phases dans les zones a (sous-couche interne) et b (sous-couche externe) définies sur le schéma de la figure 78. Les rapports des pourcentages des sous-couches interne et externe ont été calculés pour chaque phase.	147
tableau 17 : Paramètres Δt_1 , Δt_2 , ΔI_1 et ΔI_2 , définis en figure 84, pour les 3 échantillons sur lesquels des expériences de transport ont été menées. *: valeurs obtenues par interpolation de la valeur moyenne maximale de $I(\text{Br})$ atteinte en phase 2 ; **: valeurs obtenues par extrapolation ; ***: échantillon examiné au MEB en EDS.	158
tableau 18 : Calcul des coefficients de diffusion en fonction de la taille des sphères pour le modèle de diffusion sphérique des courbes de suivi de transport des ions bromures (cf. figure 87).	164
tableau 19 : Enrichissement moyen $\delta^{18}\text{O}$ des couches de produits de corrosion (CPC) en ^{18}O , dans les zones 1 à 4 dont les micrographies sont présentées en figure 94.	177
tableau 20 : Composition moyenne et pourcentage de ferrihydrite connectée au métal % F_{conn} (pour SR=75 %) dans les couches de produits de corrosion des zones 1*/2*/3*/4* repérées sur la figure 94 (G : goethite, F : ferrihydrite, L : lépidocrocite, A : akaganéite).	179
tableau 21 : Teneurs moyennes en chore (wt%) et en akaganéite $\text{FeO}(\text{OH})_x\text{Cl}_{1-x}$ (%) dans les couches de produits de corrosion (CPC) des barres des cathédrales de Metz, d'Amiens et de Bourges.	188
tableau 22 : Comparaison des caractéristiques des CPC atmosphériques des barres du chaînage en alliage ferreux de la cathédrale d'Amiens, du tirant en alliage ferreux de la cathédrale de Bourges, et des agrafes en alliage ferreux de la cathédrale de Metz. G : goethite, L : lépidocrocite, F : ferrihydrite, A : akaganéite.	

L'abréviation SC correspond à la locution "Sous-Couche". Remarque : la présence de phosphore dans la sous-couche interne n'a pas été étudiée pour le tirant de la cathédrale de Bourges..... 193

tableau 23 : Phases majoritaires constituant les sous-couches interne et externe et la sous-couche à chaud des CPC atmosphériques sur le long terme décrites dans la littérature, et comparaison avec les phases détectées dans les CPC des agrafes en alliage ferreux de la cathédrale de Metz. G : goethite, L : lépidocrocite, Mn : magnétite, Mh : maghémite, Fx : feroxyhyte, F : ferrihydrite, A : akaganéite, H : hématite, W : wüstite. *: cf. Chap.1-D.2.d.iii..... 195

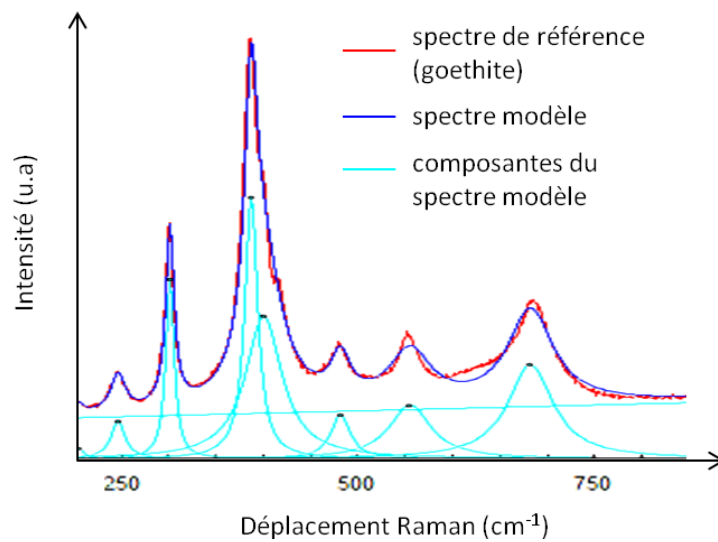
tableau 24 : Coefficients de diffusion de différents espèces solubles dans des solutions aqueuses infiniment diluées à 25°C..... 204

tableau 25 : Valeurs de coefficients de diffusion déterminés pour des couches de produits de corrosion (CPC) formées sur le long terme, dans différents contextes de corrosion. Notations : F, ferrihydrite ; G, goethite ; L : lépidocrocite ; A : akaganéite ; Mn, magnétite ; Mh : maghémite. 205

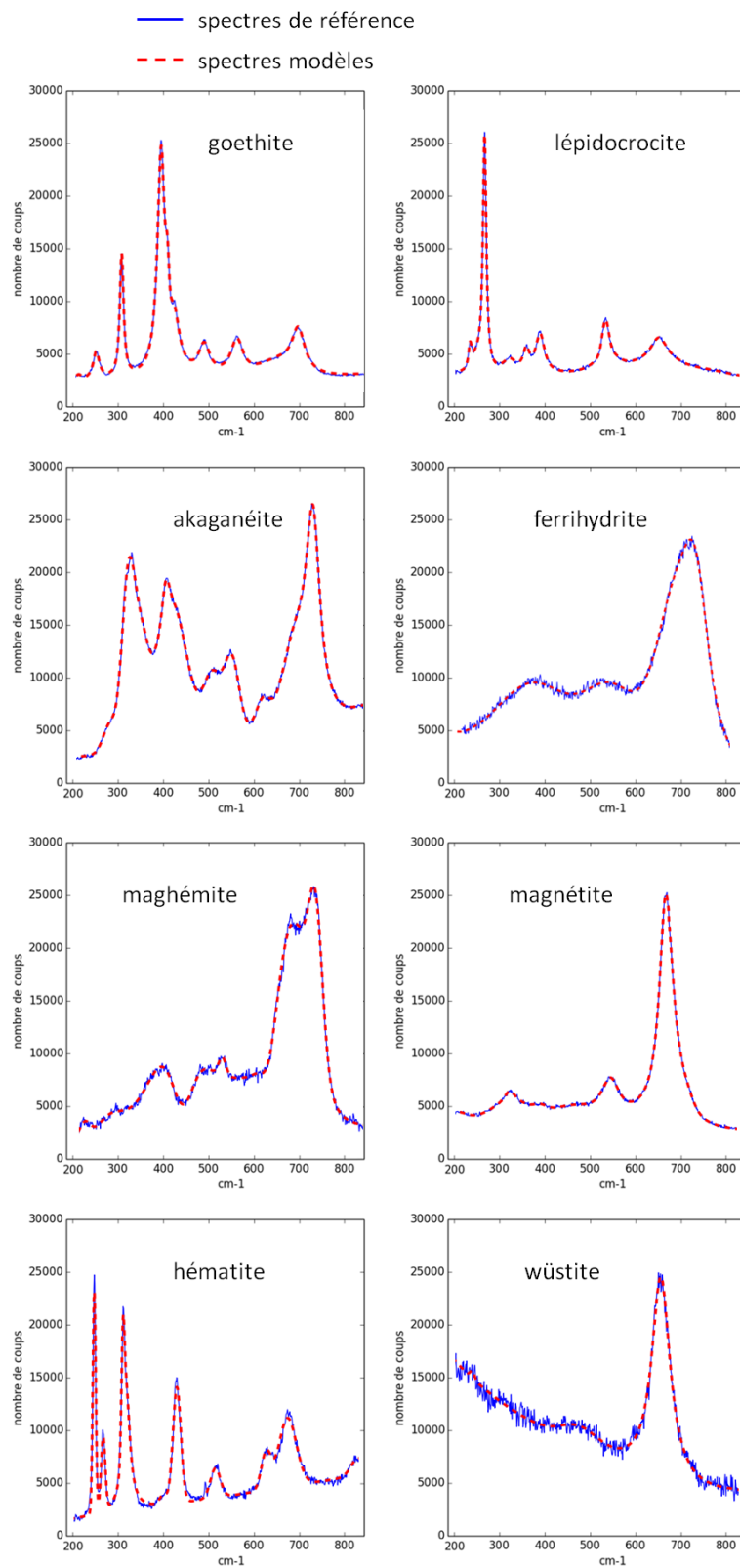
Annexes

Annexe 1 : Spectres Raman de référence modélisés par le logiciel Fityk pour le programme de semi-quantification de cartographies en μ SR

Exemple de modélisation par le logiciel Fityk [158] : spectre de référence de la goethite, spectre modèle obtenu, et composantes du spectre modèle (7 lorentziennes et 1 droite).



Résultats de modélisations par le logiciel Fityk pour les autres spectres de référence :



Annexe 2 : Courbes de transport des échantillons 2 et 3

cf. Chapitre 3, §C.1

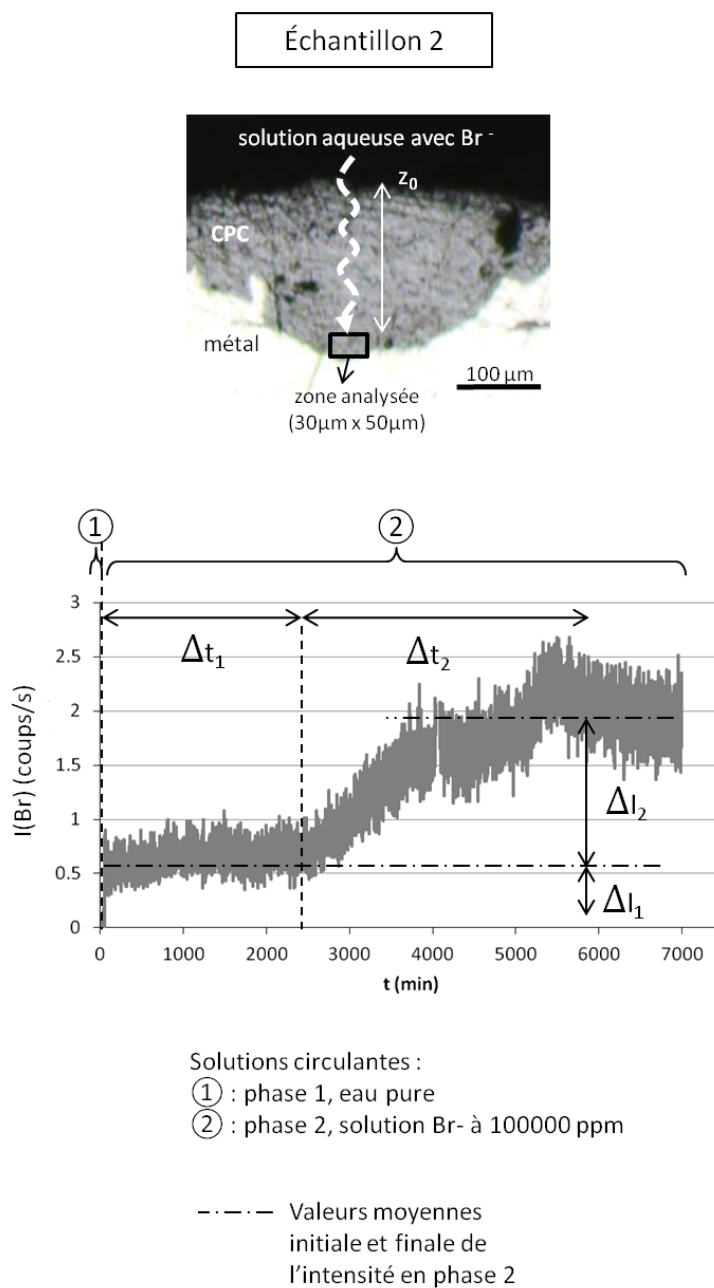


figure 121 : Micrographie de la zone sondée sur l'échantillon 3, et courbe correspondante de l'intensité du spectre de fluorescence intégrée sur la région correspondant au pic $K\alpha$ du brome ($I(\text{Br})$) en fonction du temps. Phase 1 : mesure du bruit de fond de $I(\text{Br})$ sur la couche de produits de corrosion (CPC) lorsque la solution circulante est de l'eau pure. Phase 2 : la solution circulante est la solution de KBr ; on observe une 1^{ère} phase de pénétration du brome dans la CPC avec une montée instantanée de $I(\text{Br})$ et un pseudo-plateau de durée Δt_1 , puis une 2^{ème} phase de pénétration du brome dans la CPC avec une montée de $I(\text{Br})$ lente, de durée Δt_2 , et l'atteinte d'une nouvelle valeur moyenne maximale de $I(\text{Br})$. Les paramètres Δt_1 , Δt_2 , ΔI_1 et ΔI_2 sont donnés dans le tableau 17 (cf. Chap.3-C.1).

Annexe 3 : Code du programme Netlogo de diffusion

cf. Chapitre 4, §C.1

Logiciel Netlogo : Wilensky, U., <http://ccl.northwestern.edu/netlogo/>. Center for Connected Learning and Computer-Based Modeling, Northwestern University, Evanston, IL., 1999.

```
breed [molecules molecule]

globals [
  water-patches ;; agentset of all water patches (H2O)
  layer-patches ;; agentset of all corrosion product layer (CPL) patches
  metal-patches ;; agentset of all metal patches (Fe)
]

to setup ;; BUTTON "Setup": initialization
  clear-all ;; molecules shape
  set-default-shape molecules "dot" ;; see procedure below
  setup-environment ;; generates n=O2-number-water O2 molecules in water
  create-molecules O2-number-water ;; O2 molecules color
  [ set color black ;; distributes randomly the O2 molecules in water
    move-to one-of water-patches ]
  create-molecules FeII-number ;; generates n=FeII-number Fe2+ ions at the interface metal/CPL
  [ set color green - 2 ;; Fe2+ ions color
    move-to one-of metal-patches ]
  reset-ticks ;; tick counter reset (time)
end

to setup-environment ;; CREATES METAL, CPL, WATER
  ask patches [
    if pcolor = max-pcolor or pcolor = min-pcolor [
      set pcolor black ] ;; top of the water film
    if pcolor <= Metal-thickness [
      set pcolor grey - 1 ] ;; creates metal zone (Fe)
    if (pcolor > Metal-thickness)
      and (pcolor <= (Metal-thickness + Layer-thickness)) [
      set pcolor brown + 2 ] ;; creates CPL zone
    if (pcolor > (Metal-thickness + Layer-thickness))
      and (pcolor < max-pcolor) [ set pcolor cyan ] ;; creates water zone
  ]
  set water-patches patches with [pcolor = cyan]
  set layer-patches patches with [pcolor = brown + 2]
  set metal-patches patches with [pcolor = grey - 1]
end

to go ;; BUTTON "Go"
  diffusion ;; see procedure below
  tick ;; increases the tick counter by 1 each time through
end

to diffusion ;; diffusion (Brownian movement) of O2 and Fe2+,
  ;; and reactions (oxydo-reductions and precipitations) between O2 and Fe2+

  ask turtles [

    if color = green - 2 [ ;; CASE of Fe2+ ions

      if pcolor = grey - 1 [ ;; IF Fe2+ is at the interface metal/CPL
        right random 360 ;; rotation of Fe2+ to choose the direction

        if [pcolor] of patch-ahead 1 = grey - 1 [forward 1] ;; 1st case: Fe2+ movement if patch ahead is metal

        if ([pcolor] of patch-ahead 1 = black) [ ;; 2nd case: Fe2+ bounces at the ground of the metal
          set heading (180 - heading)
          forward 1

        if ([pcolor] of patch-ahead 1 = brown + 2) [ ;; 3rd case: Fe2+ is going into the CPL
          forward 1
          hatch 1 [move-to one-of metal-patches] ;; to keep Fe2+ number constant
        ]
      ]
    ]
  ]
end
```

```

if (pcolor = brown + 2) or (pcolor = red) [
    right random 360
    if [pcolor] of patch-ahead 1 = cyan [
        if random-float 1 < 1-diff-FeII [
            forward 1
            die]]
    if ([pcolor] of patch-ahead 1 = brown + 2)
        or ([pcolor] of patch-ahead 1 = red) [
        ifelse any? molecules-here with [color = black]
        [set pcolor red
         die]
        [if random-float 1 < 1-diff-FeII [forward 1]]]
    if [pcolor] of patch-ahead 1 = grey - 1 [
        if random-float 1 < 1-diff-FeII [
            set heading (180 - heading)
            forward 1]]
]
]

if color = black [
    ;; CASE of O2 molecules
    if pcolor = cyan [
        right random 360
        if [pcolor] of patch-ahead 1 = cyan [forward 1]
        if ([pcolor] of patch-ahead 1 = black) [
            set heading (180 - heading)
            forward 1]
        if ([pcolor] of patch-ahead 1 = brown + 2)
            or ([pcolor] of patch-ahead 1 = red) [
            forward 1
            hatch 1 [move-to one-of water-patches]]
    ]

if (pcolor = brown + 2) or (pcolor = red) [
    right random 360
    if [pcolor] of patch-ahead 1 = cyan [
        ifelse any? molecules-here with [color = green - 2]
        [set pcolor red
         die]
        [if random-float 1 < 1-diff-O2 [
            forward 1
            ask one-of molecules with [[pcolor] of patch-here = cyan] [die]
            ]]]
    if ([pcolor] of patch-ahead 1 = brown + 2)
        or ([pcolor] of patch-ahead 1 = red) [
        ifelse any? molecules-here with [color = green - 2]
        [set pcolor red
         die]
        [if random-float 1 < 1-diff-O2 [
            forward 1 ]]]]
    if [pcolor] of patch-ahead 1 = grey - 1 [
        set heading (180 - heading)
        if random-float 1 < 1-diff-O2 [forward 1]]
]
]
end

```

Annexe 4 : Article Bouchar *et al.*, 2013, Corrosion Science

Bouchar, M., *et al.* (2013). "The complex corrosion system of a medieval iron rebar from the Bourges' Cathedral. Characterization and reactivity studies." Corrosion Science **76**(0): 361-372.

cf. : pages suivantes

Annexe 5 : Article Bouchar *et al.*, 2013, Proceedings of METAL2013 Conference, Edinburgh

Bouchar, M., *et al.* (2013). "Atmospheric corrosion of iron-based reinforcement of gothic cathedrals - Overview of possible corrosion systems and influence of the structure and composition of the corrosion layers on the corrosion diagnosis." Proceedings of the Interim Meeting of the Metal Working Group METAL 2013, Edinburgh, Scotland.

cf. : pages suivantes



The complex corrosion system of a medieval iron rebar from the Bourges' Cathedral. Characterization and reactivity studies

M. Bouchar*, E. Foy, D. Neff, P. Dillmann

SIS2M/LAPA, UMR 3299 CNRS – CEA, Bât. 637, CEA Saclay, 91191 Gif/Yvette Cedex, France

ARTICLE INFO

Article history:

Received 7 January 2013

Accepted 3 July 2013

Available online 11 July 2013

Keywords:

- A. Iron
- B. Raman spectroscopy
- B. SEM
- B. Galvanostatic
- C. Atmospheric corrosion
- C. Rust

ABSTRACT

Iron reinforcements used in many medieval monuments are submitted to centuries of corrosion, and a reliable prediction of long term corrosion is needed for their conservation and restoration. This study focuses on an iron rebar from the Bourges' Cathedral (France). The corrosion product layers formed on the rebar have been investigated through SEM–EDS, Raman microspectroscopy and electrochemical measurements. Electrochemical reductions and composition results show reactive (oxyhydr)oxides-rich corrosion systems. As the location of these phases could influence the reactivity, these macroscopic results should be considered in the light of microscopic observations to propose corrosion mechanism hypotheses.

© 2013 Elsevier Ltd. All rights reserved.

1. Introduction

Numerous medieval monuments were reinforced by iron tie rods or clamps since they were built [1,2]. These metallic artefacts—either directly exposed to the atmosphere or embedded in mortars—are submitted to long term corrosion. Therefore, the prediction of the very long term corrosion behaviour of heritage iron alloys is crucial in order to take suitable conservation decisions based on reliable diagnosis [3]. A fine study of the nature and location of microscopic corrosion phases should be undertaken in order to determine the reactivity of the corrosion system [4].

The present paper deals with the characterization and the study of the electrochemical reactivity of complex corrosion product layers, performed on an iron rebar from the attic of the Bourges' Cathedral (13th century). One of the rebar's sides was exposed to indoor atmosphere, whereas the three others were submitted to corrosion in a sealing mortar. In both media, the centuries-old corrosion product layers are several tens to several hundreds of micrometres thick. The typical microstructure of long term corrosion product layers has been defined in previous studies [3,5–13]. It consists of a matrix of oxyhydroxides, more precisely of goethite α -FeOOH with local spots of lepidocrocite γ -FeOOH and akaganeite β -FeO(OH_xCl_{1-x}). This matrix is crossed by marblings—lighter-coloured under optical microscope—made of low crystallinity phases, which nature depends on the medium. These reactive phases are

ferrihydrate/maghemite (5Fe₂O₃·9H₂O and γ -Fe₂O₃, respectively) for atmospheric corrosion, and maghemite/magnetite (γ -Fe₂O₃ and Fe₃O₄, respectively) for century old iron in hydraulic binders.

During long term corrosion, two cathodic reactions are likely to occur: the reduction of oxygen ($\frac{1}{2}\text{O}_2 + \text{H}_2\text{O} + 2\text{e}^- \rightarrow 2\text{HO}^-$) and the reduction of ferric phases in electrochemical contact with the metal ($\text{Fe}^{3+} + \text{e}^- \rightarrow \text{Fe}^{2+}$) [14–20]. It has been established that the corrosion mechanisms rest on successive wet–dry cycles divided into three stages—wetting, wet stage and drying—and that the predominant cathodic reaction could change during the cycles. The wetting stage corresponds to an increase of the electrolyte thickness. During this stage, the reduction of oxygen is limited by the transport of gaseous oxygen through the pores, and the main reaction is assumed to be the reduction of ferric phases. During the wet stage, the electrolyte thickness is stable (about several tens of micrometers) and the main reaction corresponds to the reduction of oxygen dissolved in aqueous solution inside pores of the rust. Considering these hypotheses, the corrosion mechanisms are obviously influenced by the nature and the location of the corrosion phases. Previous electrochemical studies on reference samples showed that the most reactive phases of iron corrosion systems are ferrihydrate, akaganeite and lepidocrocite [21–25]. Therefore, a fine characterization of corrosion products formed on iron substrates is necessary to understand corrosion mechanisms.

Considering this short review, it appears that the understanding of a centuries-old corrosion system needs a complete and extensive study of the nature and distribution of the phases in the corrosion system and their reactivity. In the last years, various studies proposed several approaches to solve both of these issues.

* Corresponding author. Tel.: +33 1 69 08 14 71; fax: +33 1 69 08 69 23.
E-mail address: marie.bouchar@cea.fr (M. Bouchar).

Regarding the first issue, physico-chemical analytical methods were coupled at a microscopic scale to reach the local composition and structure of the ancient corrosion product layers [3,5–8,10,12]. Regarding the second one, specific electrochemical tests were developed to understand their reactivity [4,24]. Finally, considering these both approaches, some authors try to propose a diagnostic method to evaluate the reactivity of a given layer [4]. The aim of the present paper is to apply a complete methodology (coupling physico-chemical characterization and reactivity studies) on a new set of samples coming from another ancient monument—the Bourges' Cathedral—in which iron rebars dating from the 13th century were sampled. The complementarity of the different analytical steps is demonstrated in a critical approach leading to new suggestions to improve further studies. Moreover, for the first time, this method is applied to a corrosion system embedded in mortar.

2. Material and methods

2.1. Samples

Samples were taken from a broken rebar in the attics of the sides of the Bourges' Cathedral (France) (Fig. 1). Architectural analyzes dated the 20 rebars that reinforce the cathedral back to the 13th century. Because it was broken, the architects responsible of the monument authorized the removal of a rebar from the cathedral and its laboratory study. Meteorological data collected daily by the Bourges' weather station (ICAO/IATA codes: LFLD BOU) over a few years (2009–2012) give an accurate estimate of the environmental conditions outside the cathedral. The relative humidity (RH) ranges between 60% and 90% and the temperature ranges between 0 °C and 25 °C. According to previous studies [26,27], it can be supposed that these amplitudes are lower inside the building. As the rebar was partially embedded in stone, one of its sides was exposed to indoor atmospheric corrosion (atmosphere-side), whereas the three others were submitted to corrosion in a sealing mortar (mortar-sides) (Fig. 2). The thickness of the sealing is a few millimeters at most. Rust powder was mechanically scratched on the atmosphere-side (powder sample p-A) and removed from the mortar on the opposite one (powder sample p-M) in order to

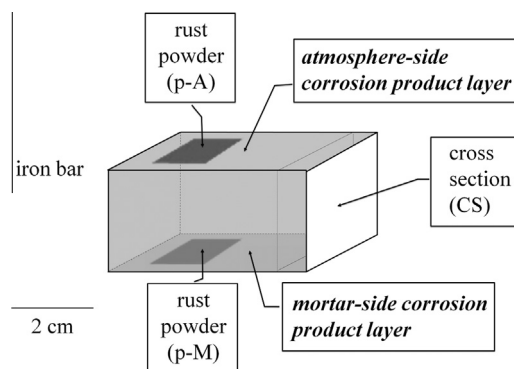


Fig. 2. Location of the analyzed samples on the rebar.

perform X-ray diffraction analyzes and electrochemical reduction experiments. In addition, a complete cross section of the rebar (sample CS) was cut in the middle, using a slow speed saw in order to avoid any heating-induced modification of the corrosion product structure. This sample was mounted in epoxy resin, and prepared by grinding (SiC, grade 80–4000) and polishing (diamond paste, 3 and 1 μm) under ethanol to avoid any phase modification through contact with water. This cross section has been investigated by optical microscopy (OM), Raman microspectroscopy (RM) and scanning electron microscopy coupled to energy dispersive spectroscopy (SEM–EDS). The metal of the rebar was studied by metallographic observations. It is mainly composed of low alloy steel (carbon content lower than 0.05 wt.%). SEM–EDS investigations conducted on the metal did not allow to detect any other element in the substrate, meaning that their content is lower than 0.5 wt.%. Specifically, phosphorous, which is sometimes present in ancient iron alloys [3,26], was not detected in significant amount here.

2.2. General methodology and analytical methods

Fig. 3 presents the general methodology applied to investigate the reactivity of the corrosion systems of an archaeological artifact. This methodology relies on parallel studies performed on scratched

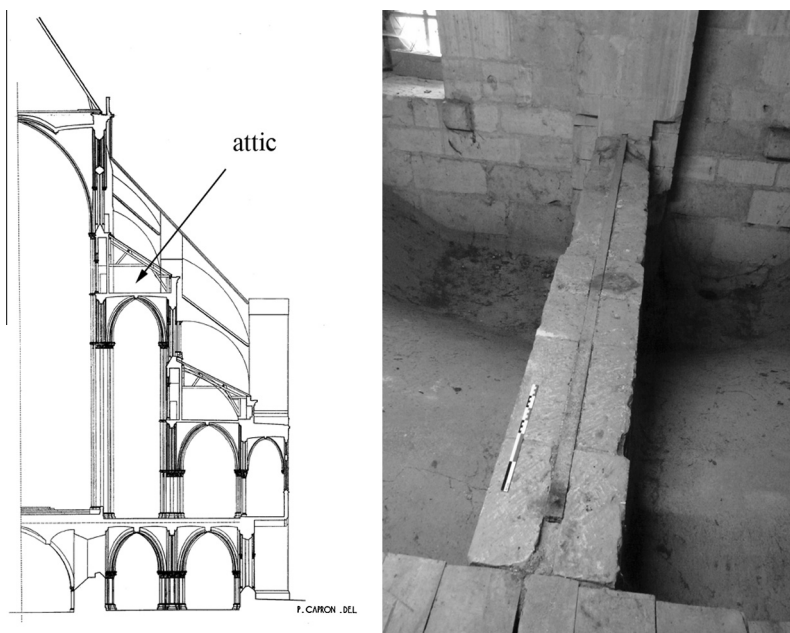


Fig. 1. The rebar in the attic of the Bourges' Cathedral before removal.

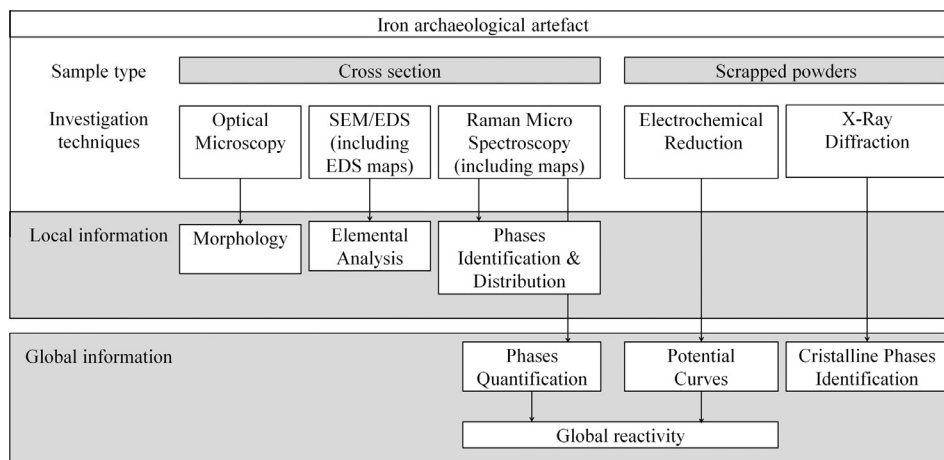


Fig. 3. General methodology.

rust powders and cross sections, giving respectively macroscopic and more local information. Thus, macroscopic reactivity results obtained by (i) quantification of corrosion products on a set of RM maps, and (ii) potential curves acquired during electrochemical galvanostatic reduction, are completed by local information about (i) the morphology of the corrosion product layers (OM observations), (ii) the distribution of chemical elements (SEM-EDS analyzes) and (iii) the distribution of the corrosion phases (RM analyzes) inside these layers.

2.3. Cross section study

First observations were carried out on the cross section CS using an Olympus optical microscope to determine the morphology and the thickness of the corrosion layers on the different sides of the rebar.

Then the chemical composition of the rust layers was analyzed on the cross section by EDS (SAMx IDFix software) coupled to a Scanning Electron Microscope (accelerating voltage of 15 kV). Maps of the different chemical elements present in the rust layers were also recorded to locate them at a microscopic scale. Before analysis, the samples were covered in a thin carbon layer (~ 20 nm) to avoid the charge effect induced by the electron beam.

In order to identify and locate the phases—including poorly crystallised ones as ferrihydrite—at a microscopic scale, RM investigations were performed on the cross section using a Renishaw InVia spectrometer equipped with a frequency doubled Nd:YAG laser at 532 nm. The laser was focused on the sample thanks to a microscope Leica LM/DM. With the $\times 50$ focus used for the acquisitions, the beam diameter is ~ 2 μm and the penetration length is ~ 2 μm . The spectral resolution given by the CCD detector is ~ 2 cm^{-1} . As some iron oxides are very sensitive to laser exposure, density filters are used to control the laser power on the sample under 100 μW .

Hyperspectral RM maps were also recorded on the sample to achieve a fine localization of the oxidized phases. The iron oxides and oxyhydroxides constituting the rust layer were quantified on hyperspectral maps with the CorATmos program developed by Monnier et al. [28]. This program, based on linear combination of reference “pure” spectra, fits each experimental spectrum between 200 and 800 cm^{-1} to obtain the proportion of the phases at each point of the map. In this study, a new set of reference “pure” spectra has been defined for each RM map using spectra from the map which could be considered as representative of “pure” phases. To do that, these spectra have been compared to the reference spectra of corrosion products used by Monnier et al. The new reference spectra are selected on a single map to be sure that they have all been recorded

in the same conditions and that their intensities can be compared for quantification. Examples of reference spectra extracted from the RM maps acquired on cross section CS are given in Fig. 4. The choice to define a new set of reference spectra for each map improves the quantification calculations of the CorrATmos program for two reasons. The first one is that this program models the baseline of the spectra by a simple linear function, which does not seem to be well adapted in our case. Moreover, the shape of the baseline depends on the phases and could help for the quantification. Thus, the selection of a new set of reference spectra for each map allows to avoid taking into account the component of the background which depends on the nature of the phase. The second reason is the possible shift of peaks from the reference spectra recorded by Monnier et al. This could be partly explained by differences in crystalline domain sizes but is not yet well understood [29].

2.4. Powder study

The macroscopic crystalline phase contained in each rust powder was determined by X-ray Diffraction (XRD) performed with a rotating anode X-ray generator. The beam was delivered by a Molybdenum anode ($\lambda K\alpha_1 = 0.70932$ Å). XRD patterns were collected by a 2D image plate detector. Classical $I = f(2\theta)$ powder XRD patterns were obtained after circular integration of the diffracted image using the FIT2D program.

The electrochemical reactivity of the rust powders was tested according to the experimental procedure proposed by Antony et al. [22]. Galvanostatic reduction experiments were performed with a current density of 25 μA per mg powder, in a three-electrode cell. A saturated calomel electrode was used as reference, and a platinum wire as counter electrode. The working electrode was made of approximately 10 mg of graphite powder (80 wt.%) mixed with sample powder (20 wt.%), compressed on a stainless steel grid with a 1.25 cm^2 area. The electrolyte was a deaerated 0.1 M NaCl solution, with pH buffered at 7.5 (0.05 M 1,4-piperazinediethanesulfonic acid (PIPES) solution, $\text{pK}_a \sim 6.8$) and temperature maintained at 25 °C. The iron mass fractions of corrosion products X_{Fe} were determined by SEM-EDS.

3. Results

3.1. Description of the corrosion systems on cross section

3.1.1. Atmosphere-side

OM observations, EDS analyzes and RM investigations on the cross section reveal that the corrosion product layer covering the

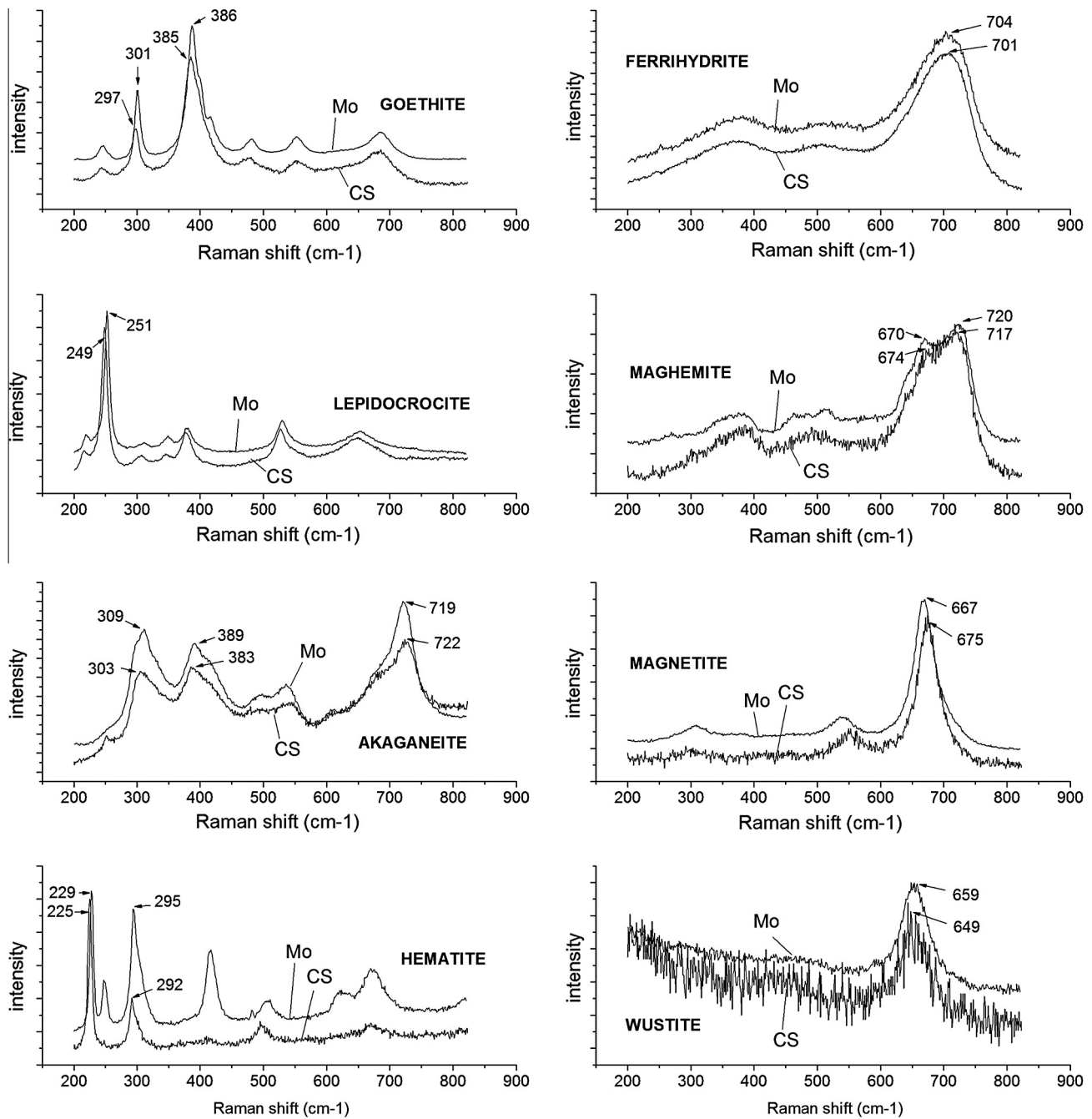


Fig. 4. Comparison between Raman microspectroscopy reference spectra used in the CorrATmos program by Monnier et al. (label Mo) [28] and examples of reference spectra chosen on cross section CS (label CS) to quantify the phases on Raman microspectroscopy maps.

atmosphere-side of the rebar presents a multilayered morphology. This morphology comprises at the most three sublayers parallel to the metal/rust interface and presenting different textures and colours under OM. Depending on the observed area on the cross section, only one or two of these three layers are present (Fig. 5a and b).

The non-continuous intermediate layer is easily distinguishable under OM (Fig. 5a). Its colour from light brown to white is rather different from the rest of the corrosion products which appear grey-coloured. Moreover, the thickness of this layer is about 30 μm and does not vary much whatever the thickness of the whole corrosion product layer is. This intermediate layer itself is also made up of one or two sublayers which, according to RM results, correspond to different mineralogical products (Fig. 6a).

The inner one appears light brown under OM and is composed of a mix of two oxides which are the ferrous oxide wustite and the mixed-valence iron oxide magnetite. The outer one, not always present, is white-coloured under OM and is made of hematite ferric oxide.

All along the atmosphere-side of the cross section, residues of the intermediate layer can be found above, under or inside the whole of the corrosion product layer. It seems that the corrosion products located above and under these residues are different in texture and colour under OM (Fig. 5a and b). Thus, the corrosion products located under and above the intermediate layer constitute inner and outer layers. EDS and RM investigations confirm that these two layers have different chemical and mineralogical characteristics, and show in addition that the separation between

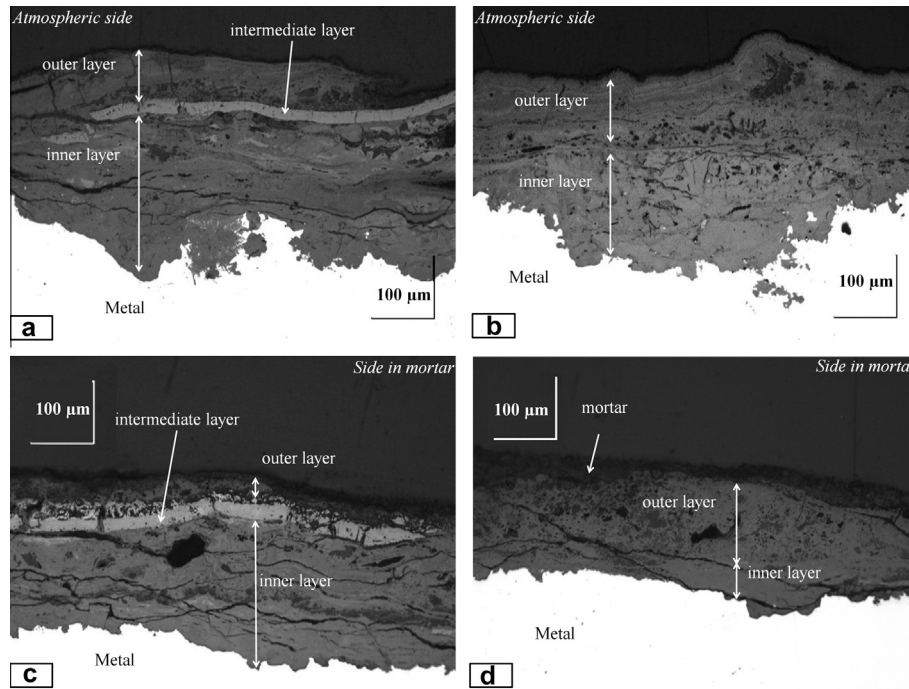


Fig. 5. OM views of the corrosion product layer on the cross section of the rebar. (a and b) Atmosphere-side. (c and d) Mortar-side.

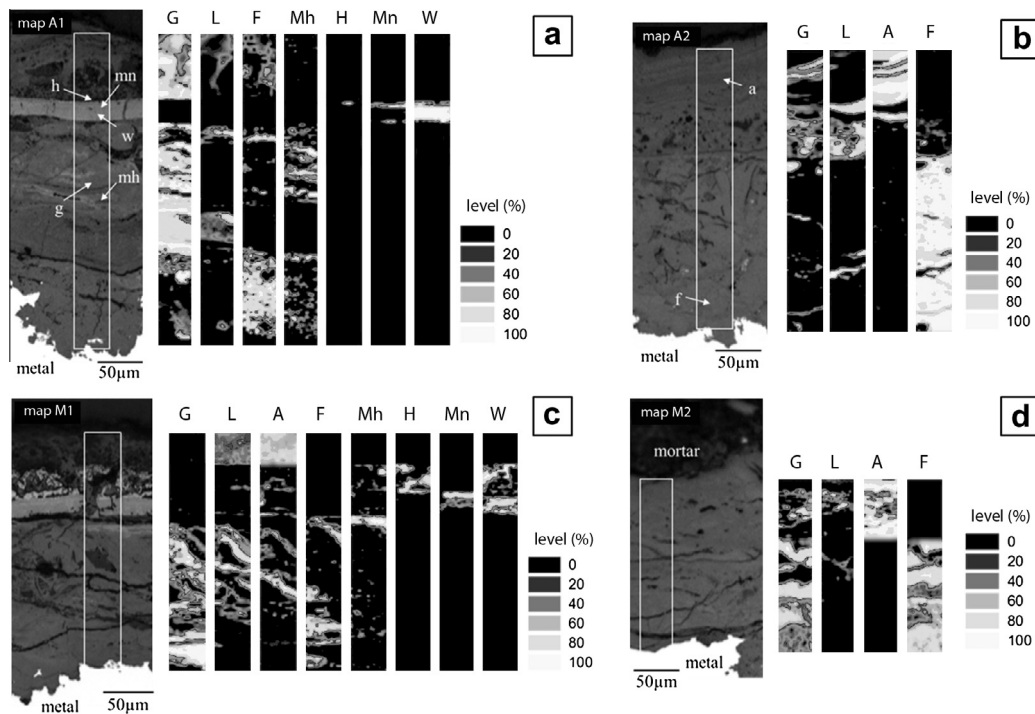


Fig. 6. Raman microspectroscopy maps acquired on the corrosion product layer of the cross section. (a and b) Atmosphere-side (maps A1 and A2). (c and d) Mortar-side (maps M1 and M2). Level results from the CorrATmos program. G: Goethite; L: lepidocrocite; A: akaganeite; F: ferrihydrite; Mh: maghemite; H: hematite; Mn: magnetite; W: wustite. g, l, a, f, mh, h, mn and w: respective localizations of goethite, lepidocrocite, akaganeite, ferrihydrite, maghemite, hematite, magnetite and wustite spectra presented in Fig. 4.

inner and outer layers is more or less visible even in places without intermediate layer residues.

RM maps presented in Fig. 6a and b (in areas with and without intermediate layer, respectively) show that, unlike the intermediate layer, the inner and outer layers are mainly composed of oxyhydroxides (FeOOH) and hydrated oxides ($x\text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot y\text{H}_2\text{O}$). The inner layer matrix is mostly made of goethite and ferrihydrite

mixed together, with ferrihydrite-rich zones often in contact with the metal. Localized zones of maghemite oxide are also observed. The outer layer does not have the same composition as the inner one. It comprises mainly oxyhydroxides (goethite, lepidocrocite and akaganeite) with just few traces of ferrihydrite. Moreover, numerous micrometric cracks, either perpendicular or parallel to the layers, are also observed (Figs. 5a and b and 6a and b). The

corrosion products surrounding the cracks are generally very rich in lepidocrocite and akaganeite, even in the inner layer. These RM maps were also acquired in areas chosen to underline the local heterogeneity of the rust layer. In spite of the common features described here above, the phase composition of the inner and outer layers varies. Specifically, maghemite is detected only in the inner layer on map A1 (Fig. 6a), and akaganeite is present only in the outer layer on map A2 (Fig. 6b).

The main elements detected by EDS in the corrosion product layer are iron and oxygen. In addition, other elements Ca, Mg, Al, Si, K, P and Cl are detected all under 1 wt.% except Ca with 3 wt.% in the outer layer (Fig. 7a; Table 1). They correspond certainly to exogenous products such as dust coming from the stone and the cement of the building walls or atmospheric dust-particles. Moreover, Pb is found at amounts of about 7 wt.% in the outer layer. No specific phase corresponding to this element is detected neither by RM on cross section CS nor by XRD on powder sample p-A. X-ray fluorescence measurements were performed with a portable device in the attic of the cathedral and revealed that Pb was present at low levels on each horizontal surface of the attic, indicating a pollution of all the attics. The origin of this lead pollution is not clear, but as Pb is detected at relatively low rates (7 wt.% Pb is equivalent to 1 at.% Pb), we assumed that it had no influence on the corrosion processes of the rebar. Nevertheless, the clear localization of the lead in the outer layer seems to suggest the higher porosity of this layer compared to the inner layer.

3.1.2. Mortar-side

The corrosion product layer covering the mortar-side presents a multilayered morphology very similar to the one observed on the atmosphere-side. As described hereabove, this morphology consists of three sublayers at most—outer, intermediate and inner layers. According to RM investigations, the mineralogical phases identified in each of these sublayers are the same as those identified on the atmosphere-side (Fig. 6c and d, in areas with and without intermediate layer, respectively). Here also the areas chosen to acquire RM maps M1 and M2 show the local composition heterogeneity of the rust layer. Moreover, minor elements Ca, Mg, Al, Si, K, P and Cl are once again detected by EDS in addition to major elements iron and oxygen (Fig. 7b; Table 2). However, there is no trace of lead in the corrosion product layer on this side of the rebar, confirming the hypothesis that the presence of this element in the atmosphere-side is due to pollution.

On the mortar-side of the rebar, the corrosion product layer is covered by an additional layer which contains less than 3 wt.%

iron. This layer, which thickness ranges from a few to several hundred micrometers, contains micrometric grains rich in Si (Fig. 7b). In addition, the Ca content in its matrix is high and reaches 25–40 wt.% (Table 2). This corresponds to a sealing mortar layer. In some places, this layer is divided into two distinct sublayers, the outer one containing also ~15 wt.% sulfur. Thus, the inner mortar layer is made of lime mortar, whereas the outer one is made of gypsum mortar. The presence of calcite, gypsum and quartz revealed by X-ray diffraction on powder sample p-M confirms the nature of these phases containing Ca in the matrix or Si in the grains. Therefore, it seems that the iron rebar from the Bourges' Cathedral would have been sealed two times successively with two different mortars.

3.1.3. Thickness measurements

Finally, the thickness of the corrosion product layer on both sides of the rebar—atmosphere and mortar—has been measured regularly all along the sides with a step of ~30 μm using OM micrographs. On the mortar-side, the outer limit of the corrosion layer was considered to be reached when the Fe content determined by EDS drops under 50%. Fig. 8 shows the results of these measurements and calculation results for average thicknesses and standard deviations. There is no noticeable difference between the average thickness values on the atmosphere-side and the mortar-side—200 and 170 μm , respectively. Moreover, the graphs and the standard deviation values—70 and 60 μm , respectively—show that the thickness is very heterogeneous along both sides.

3.2. Stability ratio calculation from phase quantification on the corrosion system in cross section

The identified corrosion phases were quantified on each side of the rebar using RM maps acquired on cross section CS. Each of these maps show the whole corrosion product layer from the metal/rust interface to the rust/atmosphere interface to take into account its in depth heterogeneous morphology. Moreover, the mapped surfaces have been chosen to be representative of the corrosion profiles described in the previous section. For the atmosphere-side this surface is constituted by the combination of maps A1 and A2 (Fig. 6a and b), whereas for the mortar-side it is the juxtaposition of maps M1 and M2 (Fig. 6c and d). Each of these two resulting maps of about 3000 spectra covers about $140 \times 140 \mu\text{m}^2$ in total. Quantification results are summarized by pie charts in Fig. 9. The corrosion product layer on atmosphere-side is very rich in ferrihydrite (43%) and goethite (32%). In comparison,

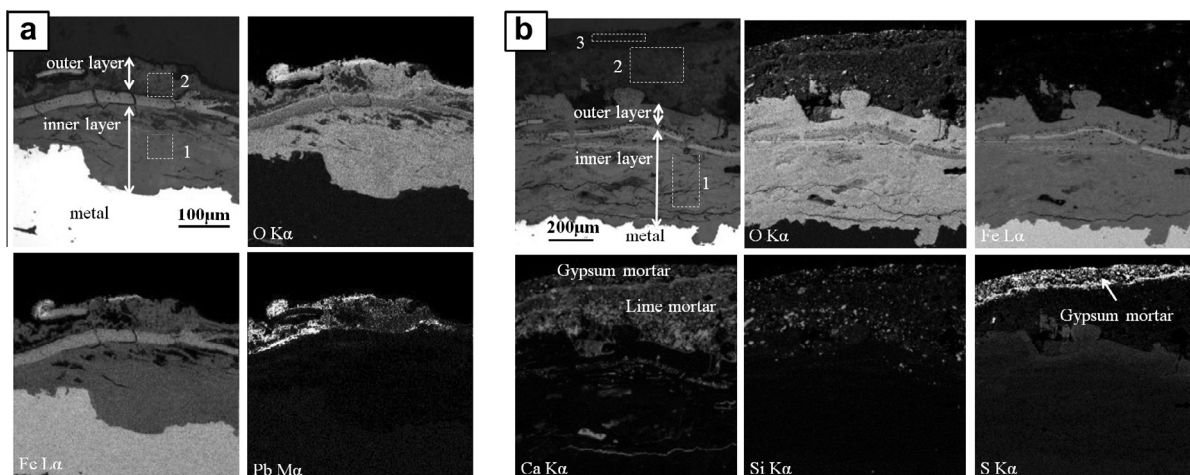


Fig. 7. EDS maps on the corrosion product layer of the cross section. (a) Atmosphere-side. (b) Mortar-side.

Table 1

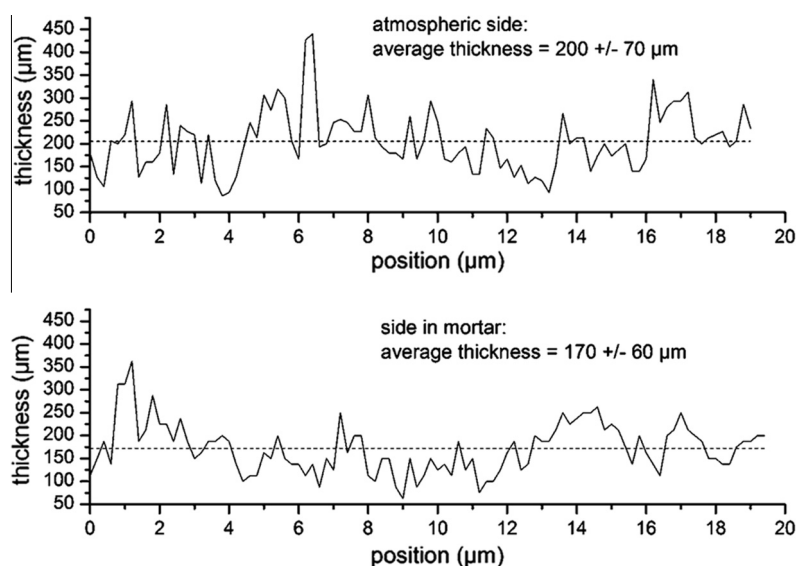
EDS quantification (wt.%) in zones 1 and 2 of the corrosion product layer presented in Fig. 7a (atmosphere-side). nd: not detected; <0.5: not quantified.

wt.%	O	Na	Mg	Al	Si	P	S	Cl	K	Ca	Fe	Pb
Zone 1	35.8	<0.5	<0.5	<0.5	<0.5	<0.5	nd	<0.5	nd	0.8	60.5	0.5
Zone 2	36.7	0.5	<0.5	<0.5	0.6	nd	nd	0.6	nd	3.2	50.3	7.0

Table 2

EDS quantification (wt.%) in zones 1, 2 and 3 of the corrosion product layer presented in Fig. 7b (mortar-side). nd: not detected; <0.5: not quantified.

wt.%	O	Na	Mg	Al	Si	P	S	Cl	K	Ca	Fe	Pb
Zone 1	32.4	nd	nd	nd	nd	nd	<0.5	nd	nd	1.5	64.6	nd
Zone 2	49.9	nd	<0.5	1.8	4.7	0.7	0.7	nd	0.6	38.1	2.8	nd
Zone 3	49.0	0.5	<0.5	1.7	5.0	0.8	15.1	nd	0.6	25.5	1.3	nd

**Fig. 8.** Thickness measurements, average and standard deviation values of the corrosion product layer on both atmosphere-side and mortar-side, on the cross section of the iron rebar (step: 30 μm).

the layer on the mortar-side contains less ferrihydrite (19%) but presents a high amount of akaganeite (22%). No Raman signal corresponding to mortar compounds (calcite, quartz) was detected between 200 and 800 cm^{-1} in the rust layer on mortar-side. Thus, it can be deduced at first sight that the presence of lime mortar did not affect significantly the estimation of the iron-containing phase proportions.

In order to compare the electrochemical stability of corrosion product layers considering their mineralogical composition, Monnier et al. proposed a stability ratio s given by the following formula [4]:

$$s = 100 / (1 \times \%F + 0.44 \times \%A + 0.42 \times \%L + 0.17 \times \%Mh + 0.02 \times \%G + 0.02 \times \%Mn)$$

Thus, the stability ratio s is the inverse of the sum of the phase rates (F: ferrihydrite, A: akaganeite, L: lepidocrocite, Mh: maghemite, G: goethite, Mn: magnetite) weighted by coefficients proportional to their specific electrochemical reactivity (Table 3). Ferrihydrite is considered as the most reactive phase with a coefficient of 1. Akaganeite, lepidocrocite and maghemite are also more or less reactive. The less reactive phases are goethite and magnetite with a coefficient of 0.02, and hematite with a quasi-null coefficient (less than 10^{-4} ; not taken into account in s formula). The wustite detected on the cross section corrosion products is not taken into account because this ferrous oxide is not susceptible to be

reduced into Fe ($E^\circ(\text{FeO}/\text{Fe}) = 1.9 \text{ V}$ at 298 K and pH7, much higher than $E^\circ(0.5\text{O}_2/\text{H}_2\text{O}) = 0.62 \text{ V}$ [30,31]). In the rest of this paper, we will consider the inverse of the stability ratio $1/s$ in order to think in terms of reactivity.

$1/s$ Values obtained from the phase quantifications are given in Fig. 12. The precision on the quantification value for each phase is $\pm 5\%$ for $1/s$ calculations. The results are approximately the same for both sides of the rebar. They correspond to a reactivity similar to the one of pure lepidocrocite. The value calculated for the atmospheric corrosion product layer ($1/s = 0.5$) is slightly higher than the one calculated for the corrosion product layer in the mortar ($1/s = 0.3$). This is due to the fact that the former contains a higher amount of reactive phases (59%)—and in particular of ferrihydrite, which is the most reactive phase—than the latter (52%).

3.3. Electrochemical behaviour of the powders

The crystalline composition of the powder samples scratched from the rebar has been checked by XRD. The detected corrosion products are iron oxyhydroxides goethite, lepidocrocite and akaganeite, and iron oxides magnetite/maghemite, hematite and wustite. As interreticular distances of magnetite and maghemite are very close, it is quite impossible to distinguish these two phases by XRD. Moreover, ferrihydrite is not detected because of its low crystalline structure. Nevertheless, these results are in accordance with RM investigations on the cross section CS.

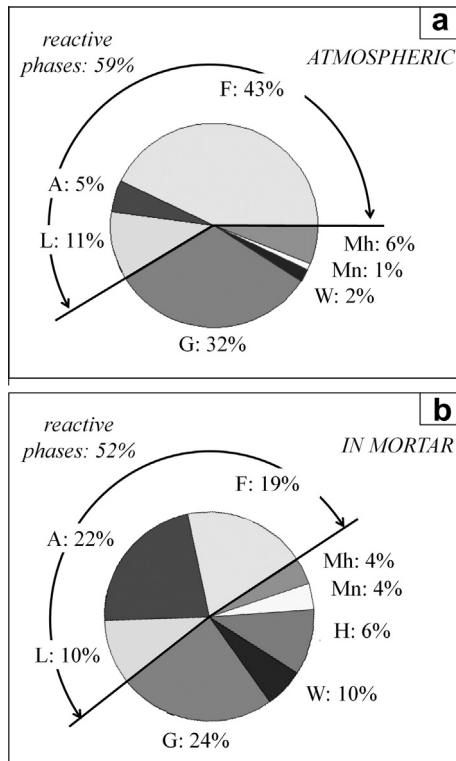


Fig. 9. Phase quantifications on Raman microspectroscopy maps combinations. (a) Atmosphere-side, combination of maps A1 and A2 (total surface area of 19,800 μm^2 , 3055 spectra). (b) Mortar-side, combination of maps M1 and M2 (total surface area of 22,100 μm^2 , 3029 spectra). G: Goethite; L: lepidocrocite; A: akaganeite; F: ferrihydrite; Mh: maghemite; H: hematite; Mn: magnetite; W: wustite.

Table 3

Reactivity factor ρ (equal to the inverse of the stability ratio $1/s$ by definition) for reference phases. Values obtained by electrochemical galvanostatic reductions performed by Antony et al. [24] and Monnier et al. [4].

Pure phases	$1/s = \rho$
Ferrihydrite	1.0
Akaganeite	0.44
Lepidocrocite	0.42
Maghemite	0.17
Goethite	0.02
Magnetite	0.02
Hematite	$\ll 0.01$

The reduction curves recorded during the galvanostatic reduction of powder samples p-A and p-M show the reduction ratio $\%Q_t$ versus the potential E_t (Fig. 10). The reduction ratio $\%Q_t$ is obtained from the time t (s) as follows:

$$\%Q_t = 100 \times (i_c \cdot t \cdot M_{Fe}) / (m \cdot F \cdot X_{Fe})$$

where i_c is the imposed current (A), M_{Fe} is the iron molecular weight (55.85 g/mol), m is the mass of rust powder in the working electrode pellet (g), F is Faraday constant (96,485 C/mol) and X_{Fe} is the iron weight percentage in the analyzed rust powder. X_{Fe} has been determined by EDS on the powder samples and is about 45 wt.% for both powders p-A and p-M. This value is lower than those measured on the cross section corrosion product layers because the powders contain significant amounts of dusts and mortar particles. In order to compare the reactivity of the powder samples, two parameters were determined thanks to the reduction curves. The first one is the final reduction rate $\%Q_\tau$, value of the reaction ratio $\%Q_t$ at the end of the rust reduction ($t = \tau$). In previous studies,

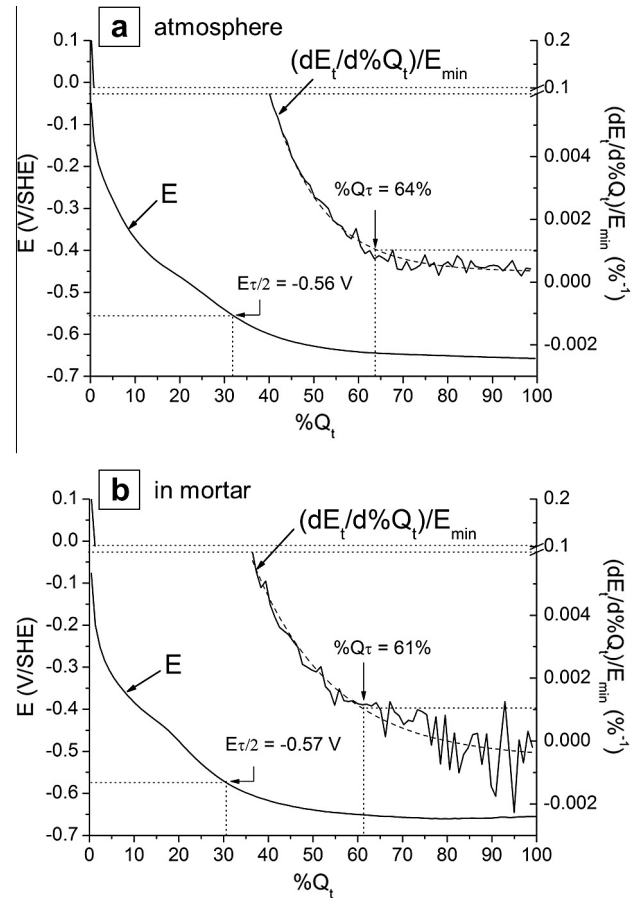


Fig. 10. Reduction curves and derivatives of rust powder samples of the rebar. Galvanostatic reduction with a current density of 25 μA per mg powder, in deaerated 0.1 M NaCl solution at 25 $^\circ\text{C}$, pH 7.5 (buffer: 0.05 M PIPES solution, $pK_a \sim 6.8$). (a) Powder from the atmosphere-side (p-A). (b) Powder from the mortar-side (p-M).

Antony et al. [24] and Monnier et al. [4] had settled the end of the rust reduction τ for the minimal value of E_t . However, the reduction curves of powders p-A and p-M do not show such a clear minimum. Therefore, we considered that the reduction of the rust finishes when E_t reaches a quasi-constant value, and we chose to settle τ as soon as its derivative reaches a minimum:

$$(1/E_{min}) \cdot (dE_t/d\%Q_t) < 0.1\%$$

E_{min} being the minimal value of E_t and 0.1% corresponding to the average amplitude of the signal noise. The second parameter extracted from the reduction curves is the half-reduction potential $E_{\tau/2}$, value of the potential at $t = \tau/2$.

To take into account both of these parameters, Monnier et al. defined an electrochemical reactivity factor ρ as follows [4]:

$$\rho = (\%Q_\tau \cdot \Delta E_{\tau/2}) / 9.40 \text{ with } \Delta E_{\tau/2} = E_{100\%} - E_{\tau/2}$$

$E_{100\%}$ is the potential value at $\%Q_t = 100\%$. The normalization factor of 9.40 corresponds to the value of $\%Q_\tau \cdot \Delta E_{\tau/2}$ for the most reactive phase, the ferrihydrite. The values of $\%Q_\tau$, $E_{\tau/2}$ and ρ are given in Table 4. For these calculations, the precision on $\%Q_\tau$ values determination is $\pm 5\%$. The rust powders p-A and p-M show a relatively high reactivity with ρ values ($\rho = 0.4$ and $\rho = 0.5$, respectively) close to the lepidocrocite/akaganeite one ($\rho = 0.42\text{--}0.44$).

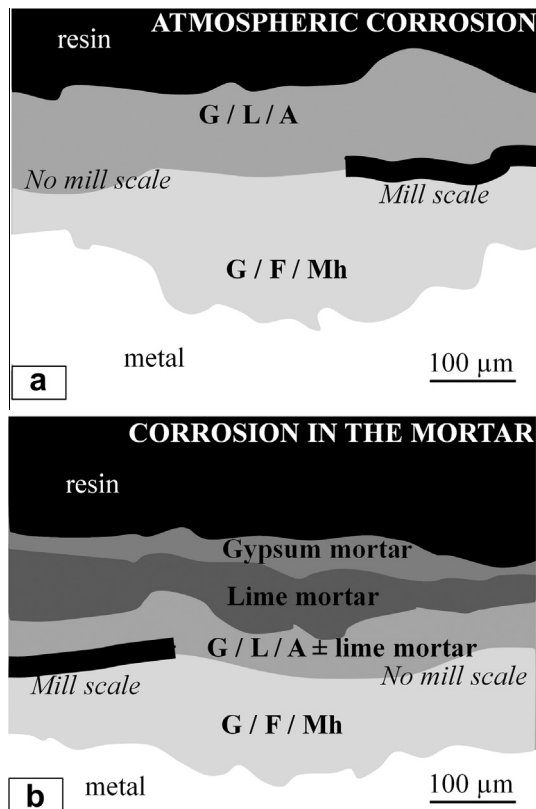


Fig. 11. Schematic profiles of the corrosion product layer of the iron rebar. (a) Atmosphere-side. (b) Mortar-side. G: Goethite; L: lepidocrocite; A: akaganeite; F: ferrihydrite; Mh: maghemite.

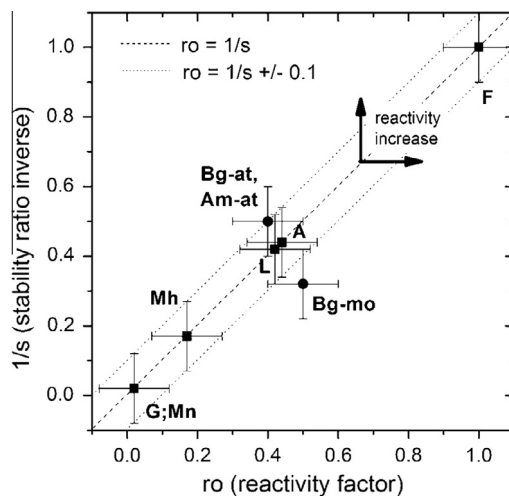


Fig. 12. Reactivity factor versus stability ratio inverse for corrosion systems of the rebar from Bourges' Cathedral (Bg-at: atmosphere-side; Bg-mo: mortar-side), for atmospheric corrosion systems of iron samples from Amiens' cathedral analyzed by Monnier et al. (Am-at) [4], and for reference corrosion phases (G: goethite; L: lepidocrocite; A: akaganeite; F: ferrihydrite; Mh: maghemite; Mn: magnetite) (Table 3).

4. Discussion

4.1. Corrosion layer morphology

Both corrosion layers on the atmosphere-side and on the mortar-side have a clear structure in two sublayers (Fig. 11), the outer

Table 4

Final reduction rate $\%Q_r$, half-reduction potential $E_{r/2}$ and reactivity factor ρ obtained from the reduction curves given in Fig. 10. Comparison with average ρ value obtained by Monnier et al. [4] on samples from the iron chain of the Amiens' cathedral.

Powder sample		$\%Q_r$	$E_{r/2}$ (V/SHE)	ρ
Bourges' rebar	Atmosphere-side	$61 \pm 5\%$	-0.59 to -0.56	0.4 ± 0.1
	Mortar-side	$64 \pm 5\%$	-0.58 to -0.54	0.5 ± 0.1
Amiens' chain	Atmosphere-side	–	–	0.4 ± 0.1

and the inner ones, which can be identified by simple observation of a cross section of the iron rebar under OM. These kind of structure has already been observed in previous study on archaeological corroded iron artefacts [3,6,7,10,12,32]. The limit between these outer and inner layers is obviously located in the continuation of the residues of an intermediate oxide layer composed of magnetite, wustite and hematite. These residues correspond undoubtedly to an oxide layer—known as a mill scale—formed during the hot manufacturing of the rebar, and thus constituting an initial corrosion layer [11,33–36]. The corrosion products developed under atmosphere or in mortar will then grow progressively on both sides of this mill scale that remains more or less transformed around the rebar.

The mineralogical composition of the atmospheric corrosion layer in agreement with those described in the literature, meaning a mix of goethite, lepidocrocite, akaganeite, ferrihydrite and maghemite. However, the corrosion product layer on the mortar-side contains similar phases as the one found on the atmosphere-side. This is different from most of the compositions reported in previous studies in case of corrosion in hydraulic binders [8–10,32]. In these corrosion media, the corrosion products are most often a mix of goethite, lepidocrocite, akaganeite, maghemite and magnetite. In our case, the corrosion product layer on the mortar-side of the rebar comprises ferrihydrite and does not contain any magnetite apart from mill scale residues. This difference could be simply due to the fact that the mortar sealing of the Bourges' rebar was not very thick. Consequently, the local corrosion conditions are more oxidative than those found in thick mortar coatings, and the formation of magnetite is not favoured [12,37].

Even though the structure in two sublayers can be identified almost systematically all along the rust layer on atmosphere-side and mortar-sides of the rebar, the mineralogical composition varies locally inside the inner and the outer sublayers. Specifically, Cl-containing oxyhydroxide akaganeite is observed in some locations on both atmosphere-side and mortar side rust layers. Considering that Bourges is 300 km far from the seacoast, the probability that chloride ions found in akaganeite originate from this source is low. Another source of chloride ions could be anthropogenic polluting compounds like de-icing salts or chlorofluorocarbons (CFCs) released in the atmosphere by industries [38–40]. Supposedly, the amounts of chloride ions provided by these possible sources are susceptible to vary over a more or less long period of time. In addition, the presence of local cracks and of (oxyhydr)oxides with different porosity in the rust layers may explain why akaganeite is found only in some locations. For the mortar-side of the rebar, the high amounts of akaganeite could be explained by the diffusion of solvated chloride ions in the water absorbed in mortar pores. These phenomena have been reported in many studies dealing with the chloride attack of reinforced concrete (for a detailed overview, see [41]). Especially, the noxiousness of chloride ions towards steel reinforcements could be enhanced in case of submission to wet–dry cycles. Indeed, during the wet stage, water with solvated chloride ions is absorbed by dry mortar. Then, during the dry stage, only pure water evaporates from the mortar/environment interface. Thus, interstitial water is enriched in chloride

near this interface, and chloride ions diffuse deeper into the mortar under the effect of the concentration gradient.

Composition results reveal that, on both sides of the rebar, the share of reactive phases—ferrihydrite, akaganeite and lepidocrocite—represents 50% to 60% of the whole of the corrosion products, the main difference between the two sides being that the atmospheric corrosion layer is richer in ferrihydrite whereas the one in the mortar contains more akaganeite. Considering this fact, these layers are expected to be quite reactive.

4.2. Reactivity of the corrosion layers

The macroscopic electrochemical reactivity of the corrosion product layers has been assessed by two different ways through the reactivity factor ρ (electrochemical reduction result) and the stability ratio s (mineralogical quantification result). Considering the experimental and measurement errors underlined in previous studies [24,27] and observed in this one, there is no noticeable difference of macroscopic electrochemical reactivity between corrosion products from the atmosphere-side and corrosion products from the mortar-side. This can obviously be explained by the similarity of the corrosion patterns observed for both environments.

In Fig. 12, ρ and $1/s$ results for the Bourges' rebar are compared to those obtained by Monnier et al. with iron samples taken on the reinforcement chain of the Amiens' Cathedral (15th century) being submitted to atmospheric corrosion [27] in similar RH and temperature conditions. Average values of ρ and $1/s$ for the Amiens' samples are the same as the values calculated for the atmosphere-side of the Bourges' rebar. Thus, the results of the present study confirm the relatively high reactivity of corrosion product layers on iron artefacts submitted for centuries to atmospheric corrosion, already observed by other authors [24,27].

The corrosion product layer on the mortar-side of the Bourges' rebar cannot be compared to any other one because it is the first time that ρ and $1/s$ values are simultaneously calculated on such a corrosion system. Fig. 12 shows that the agreement between ρ and $1/s$ values is not as good as for the atmosphere-side. The corresponding point is further from the line $\rho = 1/s$. The ρ value is a little higher than the one obtained for the atmosphere-side, whereas the value of $1/s$ is a slightly lower. This apparent contradiction could be due to parameters which are not taken into account in ρ and $1/s$ calculations and which are rather difficult to evaluate. Such parameters may be for example the crystalline state of some phases or the presence of aggressive pollutants inducing a variation of electrochemical reactivity compared to the reference phases [25,27]. Nevertheless, as for the atmosphere-side, the reactivity of the corrosion product layer on the mortar-side is high and comparable to the lepidocrocite/akaganeite one.

Some works performed several years ago [6,24,42] claimed that the reactivity of the rust is inversely proportional to its age (Fig. 13). Nevertheless the study was performed on a few number of samples coming from different buildings (i.e. with different R/H cycles and corrosion conditions). Recently, a systematic study performed by Monnier [27] on a high number of samples taken on the same monument—the Amiens' Cathedral—and dated from the same period reveals the potential variability of the reactivity of the rust, even in comparable conditions. The present study on the Bourges' rebar seems to confirm this observation and to rethink a simple relation law between the reactivity and the age of the corrosion systems. The values of $\%Q_r$ determined for the Bourges' rebar corrosion systems are much higher than the one reported by Antony et al. for a rust powder of the same age.

Other parameters such as the phase spatial distribution and the corrosion layer morphology at a microscopic scale are not considered in the calculation of ρ and s . However they might have a great influence on the reactivity of corrosion layers [4]. Indeed,

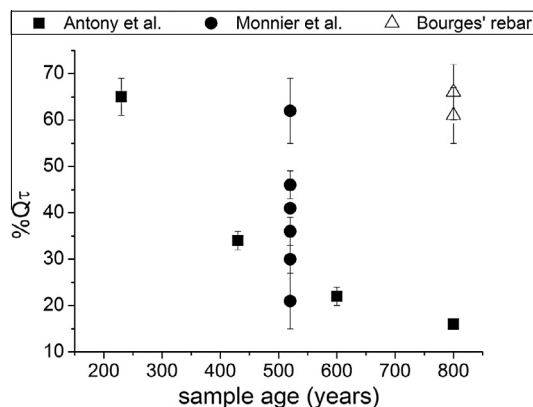


Fig. 13. Final reduction rate $\%Q_r$ versus sample age for the samples from the Bourges' rebar (atmosphere-side and mortar-side), for the samples from the Amiens' chain of Monnier et al. [4] and for the samples of Antony et al. [24].

considering the mechanisms proposed by Stratmann [18] and used by Hoerlé et al. in their model [43], reactive corrosion phases have to be connected to the metal to lead to the oxidation of said metal. Besides, the conductivity of these connected phases may also accelerate the corrosion process by decoupling anodic and cathodic reactions [44]. In the system observed in the present study, RM maps acquired on the cross section reveal that the corrosion products in contact with the metal/rust interface are very rich in ferrihydrite and that this phase is often in contact with the metal. Therefore, this highly reactive phase, directly in contact with the metal, is susceptible to be reduced, leading to an oxidation of the metal. Actually this could not always be the case. Furthermore, the influence of transport properties of the corrosion systems, as porosity characteristics, presence of microscopic cracks or crystallinity state of the corrosion phases, are not shown by ρ and s . Such properties must be taken into consideration because they determine the penetration of water, dissolved oxygen and ions (including aggressive exogenous ions) into the corrosion product layer and their access to the metal/rust interface. In the samples examined here, according to SEM-EDS results, the outer layer contains much more impurities—in particular Ca, S, Cl, Si, Al and Pb for the atmosphere-side of the rebar—than the inner one. Moreover the outer sublayer often appears darker and more heterogeneous under OM. These observations suggest that the transport of exogenous ions in the outer layer is quite easy, whereas their penetration into the inner layer matrix, and thus their access to the metal, is more difficult in absence of microscopic cracks. Regarding these cracks for example, it is easy to understand that a layer with many cracks should be more reactive than a layer of same composition without any. Therefore, the transport properties of the corrosion systems, as well as the spatial distribution of the corrosion phases at a microscopic scale, may have a strong influence on the growth of the corrosion product layers.

4.3. Corrosion layer formation mechanisms

As suggested in a previous study of Burger et al. [45], dealing with the corrosion of steel samples covered by a gold marker in climatic chamber, the differences of composition and transport properties between outer and inner layers reported in the present paper could result from two distinct formation mechanisms. The inner layer may stem from an internal growth of the corrosion layer from the initial surface of the metal, whereas the outer one may stem from an external growth. In this case, one could also wonder whether the mill scale might play the role of an initial surface marker.

OM observations and EDS analyzes on the cross section from the Bourges' rebar help to refine these hypotheses. The more heterogeneous aspect of the outer layer under OM and the presence of higher amounts of impurities compared to the inner layer could result from the dissolution of the inner layer and the recrystallisation of corrosion phases on the rust/atmosphere interface. In addition, the outer layer is richer in lepidocrocite than the inner layer. This is compatible with the preferential formation of lepidocrocite instead of goethite in more aerated conditions [5,21].

Moreover, RM maps show that the metal is often in contact with zones rich in ferrihydrite at the metal/rust interface. Considering that the growth of the inner layer is controlled by the diffusion of oxygen as mentioned above, it can be assumed that the newly-formed ferrihydrite precipitates at the metal/rust interface. Thus the reduction of this highly reactive phase during the wetting stage of the atmospheric cycle could be coupled to the oxidation of the metal. However, the other reactive phases—lepidocrocite and akaganeite—are rather located in the outer layer and rarely in direct contact with the metal. Therefore, if the hypotheses reported hereabove are right, one can legitimately wonder whether, in case of the Bourges' rebar, the lepidocrocite and the akaganeite of the outer layers have to be considered as reactive phases for the corrosion of the metallic iron. This underlines once again the importance of the coupling between macroscopic reactivity investigations and local observations of the corrosion product layers at a microscopic scale.

5. Conclusions

The corrosion layers observed on the rebar of the Bourges' Cathedral present a multi-layered structure. The outer and the inner layers—separated by mill scale residues—have different chemical and mineralogical composition as well as different transport properties, the outer layer being apparently more permeable to impurities than the inner one. The corrosion layers on the atmosphere-side and the mortar-side are quite similar in mineralogical composition. The conditions in this thin mortar sealing are obviously intermediate between atmospheric conditions and usual conditions found in hydraulic mortars.

The rebar corrosion layers present a relatively high reactivity due to their high content in ferrihydrite, lepidocrocite and akaganeite. In addition, the corrosion products in contact with the metal are particularly rich in ferrihydrite, which is susceptible to play the role of an oxidizing agent. This could also enhance the reactivity of the corrosion product layers.

All of these results suggest a corrosion mechanism based on an inward growth of the inner layer through the oxidation of the metal by the oxygen or by reactive corrosion products, and of an outward growth of the outer layer through the dissolution and recrystallisation of inner layer corrosion products.

Acknowledgements

The authors kindly thank M. Fénard and S. Perrin from the Laboratoire d'Etudes de la Corrosion Aqueuse (LECA, CEA Saclay, France) for their precious help in the monitoring of the electrochemical reductions.

References

- [1] J.-L. Taupin, *Le fer dans les cathédrales*, *Monumental* 13 (1996) 18–27.
- [2] P. Dillmann, From Soissons to Beauvais: the use of iron in some French cathedrals, in: J. Hosek, Henry Cleere, L. Mihok (Eds.), *The Archaeometallurgy of Iron – Recent Developments in Archaeological and Scientific Research*, Prague, 2011, pp. 173–196.
- [3] P. Dillmann, F. Mazaudier, S. Hoerle, Advances in understanding atmospheric corrosion of iron I – Rust characterisation of ancient ferrous artefacts exposed to indoor atmospheric corrosion, *Corrosion Science* 46 (2004) 1401–1429.
- [4] J. Monnier, P. Dillmann, L. Legrand, I. Guillot, Corrosion of iron from heritage buildings: proposal for degradation indexes based on rust layer composition and electrochemical reactivity, *Corrosion Engineering, Science and Technology* 45 (2010) 375–380.
- [5] T. Misawa, K. Hashimoto, S. Shimodaira, The mechanism of formation of iron oxide and oxyhydroxides in aqueous solutions at room temperature, *Corrosion Science* 14 (1974) 131–149.
- [6] M. Yamashita, H. Miyuki, Y. Matsuda, H. Nagano, T. Misawa, The long-term growth of the protective rust layer formed on weathering steel by atmospheric corrosion during a quarter of a century, *Corrosion Science* 36 (1994) 283–299.
- [7] M. Yamashita, T. Misawa, S.J. Oh, R. Balasubramanian, D.C. Cook, Mössbauer spectroscopic study of X-ray amorphous substance in the rust layer of weathering steel subjected to long term exposure in North America, *Corrosion Engineering* 49 (2000) 133–144.
- [8] K. Suda, S. Misra, K. Motohashi, Corrosion product of reinforcing bars embedded in concrete, *Corrosion Science* 35 (1993) 1543–1549.
- [9] S. Oh, D.C. Cook, H.E. Townsend, Characterization of iron oxides commonly formed as corrosion products on steel, *Hyperfine Interactions* 112 (1998) 59–66.
- [10] G.S. Duffo, W. Morris, I. Raspini, C. Saragovi, A study of steel rebars embedded in concrete during 65 years, *Corrosion Science* 46 (2004) 2143–2157.
- [11] D.C. Cook, Spectroscopic identification of protective and non-protective corrosion coatings on steel structures in marine environments, *Corrosion Science* 47 (2005) 2550–2570.
- [12] A. Demoulin, C. Trigance, D. Neff, E. Foy, P. Dillmann, V. L'Hostis, The evolution of the corrosion of iron in hydraulic binders analysed from 46- and 260-year-old buildings, *Corrosion Science* 52 (2010) 3168–3179.
- [13] S. Reguer, P. Dillmann, F. Mirambet, Buried iron archaeological artefacts: corrosion mechanisms related to the presence of Cl-containing phases, *Corrosion Science* 49 (2007) 2726–2744.
- [14] U.R. Evans, Electrochemical mechanism of atmospheric rusting, *Nature* 206 (1965) 980–982.
- [15] U.R. Evans, C.A.J. Taylor, Mechanism of atmospheric rusting, *Corrosion Science* 12 (1972) 227–246.
- [16] M. Stratmann, H. Streckel, On the atmospheric corrosion of metals which are covered with thin electrolyte layers – II. Experimental results, *Corrosion Science* 30 (1990) 697–714.
- [17] M. Stratmann, H. Streckel, On the atmospheric corrosion of metals which are covered with thin electrolyte layers—I. Verification of the experimental technique, *Corrosion Science* 30 (1990) 681–696.
- [18] M. Stratmann, The atmospheric corrosion of iron – a discussion of the physico-chemical fundamentals of this omnipresent corrosion process. Invited Review, *Berichte der Bunsengesellschaft für Physikalische Chemie* 94 (1990) 626–639.
- [19] M. Stratmann, J. Müller, The mechanism of the oxygen reduction on rust-covered metal substrates, *Corrosion Science* 36 (1994) 327–359.
- [20] C. Leygraf, T.E. Graedel, *Atmospheric Corrosion*, John Wiley & Sons, New-York, 2000.
- [21] R.M. Cornell, U. Schwertmann, *The Iron Oxides: Structure, Properties, Reactions, Occurrences and Uses*, second ed., Wiley-VCH, Weinheim, Germany, 2003.
- [22] H. Antony, L. Legrand, L. Maréchal, S. Perrin, P. Dillmann, A. Chaussé, Study of lepidocrocite electrochemical reduction in neutral and slightly alkaline solutions at 25 °C, *Electrochimica Acta* 51 (2005) 745–753.
- [23] V. Lair, H. Antony, L. Legrand, A. Chausse, Electrochemical reduction of ferric corrosion products and evaluation of galvanic coupling with iron, *Corrosion Science* 48 (2006) 2050–2063.
- [24] H. Antony, S. Perrin, P. Dillmann, L. Legrand, A. Chaussé, Electrochemical study of indoor atmospheric corrosion layers formed on ancient iron artefacts, *Electrochimica Acta* 52 (2007) 7754–7759.
- [25] A. Navrotsky, L. Mazeina, J. Majzlan, Size-driven structural and thermodynamic complexity in iron oxides, *Science* 319 (2008) 1635–1638.
- [26] J. Monnier, D. Neff, S. Réguer, P. Dillmann, L. Bellot-Gurlet, E. Leroy, E. Foy, L. Legrand, I. Guillot, A corrosion study of the ferrous medieval reinforcement of the Amiens cathedral. Phase characterisation and localisation by various microprobes techniques, *Corrosion Science* 52 (2010) 695–710.
- [27] J. Monnier, Corrosion atmosphérique sous abri d'alliages ferreux historiques – Caractérisation du système, mécanismes et apport à la modélisation, in: PhD thesis, Chemistry and Material Science, Université Paris Est, 2008, p. 319.
- [28] J. Monnier, L. Bellot-Gurlet, D. Baron, D. Neff, I. Guillot, P. Dillmann, A methodology for Raman structural quantification imaging and its application to iron indoor atmospheric corrosion products, *Journal of Raman Spectroscopy* (2011) 23–42.
- [29] G. Gouadec, P. Colombari, Raman spectroscopy of nanostructures and nanosized materials, *Journal of Raman Spectroscopy* 38 (2007) 598–603.
- [30] D.R. Stull, H. Prophet, JANAF thermochemical tables. No. NSRDS-NBS-37, in: NATIONAL STANDARD REFERENCE DATA SYSTEM, DTIC Document, 1971.
- [31] D.R. Lide, T.J. Bruno, *CRC Handbook of Chemistry and Physics*, CRC Press LLC, 2012.
- [32] S.J. Oh, D.C. Cook, H.E. Townsend, Atmospheric corrosion of different steels in marine, rural and industrial environments, *Corrosion Science* 41 (1999) 1687–1702.
- [33] R.K.S. Raman, Characterisation of 'rolled-in', 'fragmented' and 'red' scale formation during secondary processing of steels, *Engineering Failure Analysis* 13 (2006) 1044–1050.

- [34] E. Zitrou, J. Nikolaou, P.E. Tsakiridis, G.D. Papadimitriou, Atmospheric corrosion of steel reinforcing bars produced by various manufacturing processes, *Construction and Building Materials* 21 (2007) 1161–1169.
- [35] Y. Zhao, Y. Wu, W. Jin, Distribution of millscale on corroded steel bars and penetration of steel corrosion products in concrete, *Corrosion Science* 66 (2013) 160–168.
- [36] Y. Zhao, J. Yu, Y. Wu, W. Jin, Critical thickness of rust layer at inner and outer surface cracking of concrete cover in reinforced concrete structures, *Corrosion Science* 59 (2012) 316–323.
- [37] B. Beverskog, I. Puigdomenech, Revised pourbaix diagrams for iron at 25–300 °C, *Corrosion Science* 38 (1996) 2121–2135.
- [38] C.W. Spicer, Patterns of atmospheric nitrates, sulfate, and hydrogen chloride in the central Ohio River Valley over a one-year period, *Environment International* 12 (1986) 513–518.
- [39] A. Askey, S.B. Lyon, G.E. Thompson, J.B. Johnson, G.C. Wood, M. Cooke, P. Sage, The corrosion of iron and zinc by atmospheric hydrogen chloride, *Corrosion Science* 34 (1993) 233–247.
- [40] J.H. Seinfeld, S.N. Pandis, *Atmospheric chemistry and physics: from air pollution to climate change*, Wiley-Interscience, 2012.
- [41] A. Neville, Chloride attack of reinforced concrete: an overview, *Materials and Structures* 28 (1995) 63–70.
- [42] T. Kamimura, S. Hara, H. Miyuki, M. Yamashita, H. Uchida, Composition and protective ability of rust layer formed on weathering steel exposed to various environments, *Corrosion Science* 48 (2006) 2799–2812.
- [43] S. Hoerlé, F. Mazaudier, P. Dillmann, G. Santarini, Advances in understanding atmospheric corrosion of iron II – mechanistic modelling of wet-dry cycles, *Corrosion Science* 46 (2004) 1431–1465.
- [44] J. Monnier, E. Burger, P. Berger, D. Neff, I. Guillot, P. Dillmann, Localisation of oxygen reduction sites in the case of iron long term atmospheric corrosion, *Corrosion Science* 53 (2011) 2468–2473.
- [45] E. Burger, M. Fénart, S. Perrin, D. Neff, P. Dillmann, Use of the gold markers method to predict the mechanisms of iron atmospheric corrosion, *Corrosion Science* 53 (2011) 2122–2130.

ATMOSPHERIC CORROSION OF IRON-BASED REINFORCEMENT OF GOTHIC CATHEDRALS - OVERVIEW OF POSSIBLE CORROSION SYSTEMS AND INFLUENCE OF THE STRUCTURE AND COMPOSITION OF THE CORROSION LAYERS ON THE CORROSION DIAGNOSIS

M Bouchar*, P Dillmann, D Neff

¹S2M/LAPA
CEA Saclay CEA/CNRS
UMR 3299
CEA Saclay
LMC IRAMAT UMR5060 CNRS
Gif/Yvette
France

*Corresponding author: marie.bouchar@cea.fr

Abstract

The use of pieces of ferrous alloys to reinforce the mechanical structure of ancient monuments from the Roman period is assessed. The crucial role of these bars during the medieval time has been stressed by recent studies, especially for gothic cathedrals in the north of Europe. Numerous bars are still in place in many buildings and they have been submitted to atmospheric corrosion for centuries. Thus, the determination of their corrosion state is a key step before making any decision about the conservation/restoration strategy.

To evaluate the durability of ancient ferrous alloys, a fine understanding of the corrosion mechanisms is important. The degradation of iron rebars in atmosphere is due to a combination of parameters such as temperature, humidity, composition of the metal (presence of specific endogenous elements) and presence of pollutants (gas, solid particles, organic matter). This complexity leads to variability in corrosion patterns. The electrochemical and chemical properties of the corrosion product layer (CPL) may vary depending on the nature and distribution of the iron (oxyhydr) oxides and thus make the layer more or less protective. Moreover, some minor elements present in the system, sulphur, phosphorus, chloride or even lead, coming from the environment of a cathedral have a significant influence on the formation of rust layers.

This paper aims to give an overview of the different types of atmospheric corrosion pattern that can develop on ancient ferrous alloys used in gothic monuments. Samples collected from three French cathedrals (Bourges, 13th century; Metz, 13th to 19th centuries; Amiens, 15th century) are characterised using a combination of analytical tools at the (sub-) micrometre scale. Observations are made on the samples prepared on cross sections. Energy dispersive spectroscopy (EDS) is used to determine the morphology of CPLs and the distribution of polluting elements. Moreover micro-Raman spectroscopy is carried out on the same zones in order to identify the mineralogical phases. It appears that the CPL is divided into two parts. In the outer part various pollutant elements such as phosphorus, chloride and sulphur were detected by EDS at several weight percentages. Moreover, lead was detected in the case of Bourges samples. This part of the CPL looks generally quite porous and contains high amounts of lepidocrocite (γ -FeOOH) mixed with goethite (α -FeOOH) and akaganeite (β -FeO(OH) \cdot xCl $_{1-x}$); Chloride is usually associated with zones where the latter has precipitated. The inner part of the CPL seemed denser and presented lower concentrations of polluting elements. This part corresponds to mixes of phases as goethite, maghemite (γ -Fe $_2$ O $_3$) and less crystallized ferrihydrite (Fe $_2$ O $_3$ ·nH $_2$ O) in various proportions. These complementary analyses are compared between all the sites studied in order to determine the long-term influence of the pollutants on the atmospheric corrosion mechanisms of iron and on the CPL reactivity

Keywords

Steel, atmospheric corrosion, Raman spectroscopy, SEM/ EDS.

Research aims

- Identification and discussion of possible origins of selected minor elements and specific (oxyhydr)oxides inside the CPLs formed on three archaeological iron rebars subjected to atmospheric corrosion for several centuries in different French gothic cathedrals.
- Comparison between the samples.
- Study of the phosphorus distribution and of its influence on the CPL reactivity.

Introduction

Recent studies have underlined the crucial role of iron rebars and clamps used to reinforce the mechanical structure of numerous medieval monuments (Dillmann, 2011). These reinforcements are either exposed directly to the atmosphere or embedded in mortars for centuries and are subjected to long-term corrosion. In order to preserve these key elements for the stability of the monuments suitable conservation decisions must

be based on reliable diagnoses. Thus, the prediction of the long-term corrosion behaviour of heritage iron alloys is of high importance. To determine the reactivity of the corrosion systems and to improve the understanding of the corrosion mechanisms, a detailed study of the structure and of the composition of the corrosion products formed on archaeological iron is necessary.

This study deals with the characterisation of complex corrosion product layers (CPLs) performed on samples coming from iron reinforcements collected in three French gothic cathedrals dating from the 13th to the 19th centuries. Thus, these artefacts have been exposed to indoor atmospheric corrosion for different periods of time and in different environments. The morphology, structure and composition of the samples coming from the three monuments are compared to determine similarities, which may result from the same corrosion mechanisms. Energy dispersive spectroscopy (EDS) and micro-Raman spectroscopy (μ RS) have been used in the same zones of the CPLs to detect possible correlations between some minor elements, endogenous or exogenous, and specific (oxyhydr)oxides. The case of phosphorus, which may have either endogenous or exogenous origin, has been studied in detail.

Materials and methods

Samples

Samples come from ferrous alloy reinforcements of three French gothic cathedrals that have been exposed to indoor atmospheric corrosion for several centuries (Fig. 1; Table 1).



Figure 1: Localisation of the Amiens, Bourges and Metz Cathedrals.

Sample	Provenance	Date
A	iron chain, triforium of Amiens' cathedral	15 century
B	iron rebar, attics of Bourges' cathedral	13 century
M	iron clamp, one of the tower of Metz' cathedral	13 - 19 century

Table 1: Provenance and date of the samples.

Sample A was collected from the iron chain surrounding the triforium of the Amiens Cathedral. This chain, which is made of 90 rebars of approximately 4 m long and 20 cm² section each, was put in place in 1497 to prevent the collapse of the nave and transept pillars. The corrosion systems of these rebars have been studied previously (Monnier et al. 2010) based on a set of 31 samples collected over the whole structure. Sample A has been chosen from among these samples.

Sample B was taken from an iron rebar in the attics of the Bourges Cathedral. The 20 rebars that reinforce the attics are dated by architectural analyses from the 13th century. They are approximately 2.7 m long and their cross-sectional areas are 2 x 4 cm. One side of each rebar was exposed to indoor atmospheric corrosion and the other was sealed in stone with lime and gypsum mortars.

Sample M comes from one of the iron clamps located in the height of a tower of the Metz Cathedral. The extremities of the clamps were sealed by lead and/or mortar to fasten stones. These reinforcements were put in place between the 13th and the 19th centuries, during the construction or on subsequent restoration, but the precise dates are not known for all of them.

All the samples were prepared as cross sections. The iron reinforcements were cut using a slow speed saw under ethanol to avoid any modification of the corrosion product composition and structure by heating during cutting or by contact with water. The samples were then mounted in epoxy resin and prepared by grinding (SiC, grade 80–4000) and polishing (diamond paste, 3 and 1 μm) under ethanol.

Methods

The morphology and the thickness of the corrosion product layers of the samples were determined from observations of the cross sections with an Olympus optical microscope (OM).

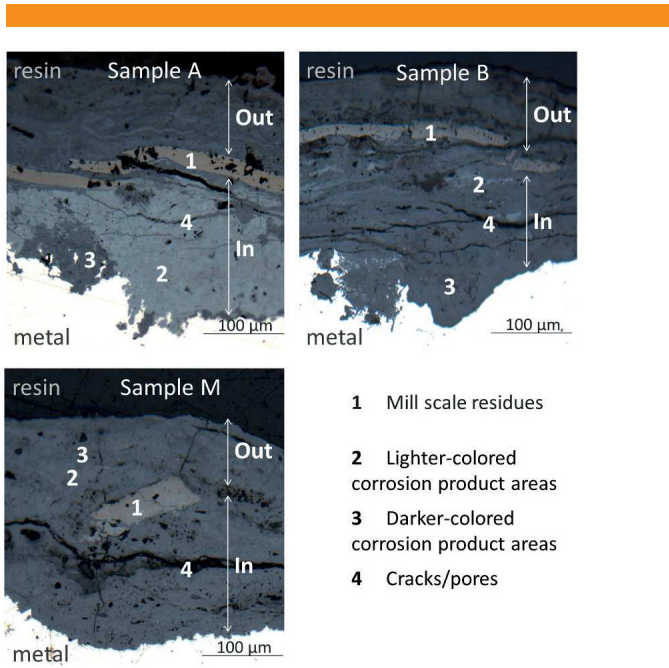
The chemical composition of the rust layers was analysed by EDS (SAMx package) coupled to a JEOL 7001F scanning electron microscope (SEM) (accelerating voltage 15 kV). Maps of the chemical elements present in the rust layers were also recorded to locate them at a microscopic scale. Before being analysed, the cross sections were covered by a thin carbon layer (~20 nm) to avoid any charge effect induced by the electron beam.

In order to identify and locate the phases, including low crystallised ones as ferrihydrite, at a microscopic scale in the rust layers, μRS investigations were performed using a Renishaw InVia spectrometer equipped with a frequency doubled Nd:YAG laser at 532 nm. The laser was focused on the sample using a microscope Leica LM/DM (x50) with beam diameter ~2 μm and penetration length ~2 μm. The spectral resolution given by the CCD detector is ~2 cm⁻¹. As some iron oxides are very sensitive to laser exposure, density filters are used to control the laser power on the sample under 100 μW. Hyperspectral μRS maps were also recorded on the cross sections to achieve a fine localisation of the oxidised phases. Data maps were processed using the spectrometer software (Wire software, Renishaw) by direct classical least squares component (DCLS) analysis using reference pure spectra of the detected phases (Monnier et al. 2011a).

Results

Description of the corrosion systems

OM observations, EDS analyses and μRS investigations reveal that the corrosion product layers of the samples have variable thicknesses ranging from approximately 50 to 500 μm. They present similar multilayered morphology in spite of the differences in their age and provenance. This morphology is made of two sub layers parallel to the metallic interface, sometimes separated by residues of a thin supplementary layer (Fig. 2). Their relative thickness varies a lot depending on the observed zone on the samples. These two sub layers are approximately heterogeneous. Each of them presents numerous micrometric cracks, pores and corrosion product areas of different textures and colours under OM.



- 1 Mill scale residues
- 2 Lighter-colored corrosion product areas
- 3 Darker-colored corrosion product areas
- 4 Cracks/pores

Figure 2: Micrographies of the CPLs.

Raman map presented in Fig. 3 shows that the inner and outer sub layers are composed mainly of oxyhydroxides (FeOOH) and hydrated oxides ($x\text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot y\text{H}_2\text{O}$). The matrix of the inner sub layer is made mostly of goethite ($\alpha\text{-FeOOH}$) and ferrihydrite ($\text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$) mixed together, with zones rich in ferrihydrite often in contact with the metal. Localised zones of maghemite oxide ($\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$) are also observed. The outer layer comprises mainly oxihydroxides goethite, lepidocrocite ($\gamma\text{-FeOOH}$) and sometimes akaganeite ($\beta\text{-FeO}(\text{OH})_{x-1-x}$). The corrosion products surrounding the cracks are generally very rich in lepidocrocite, even in the inner layer.

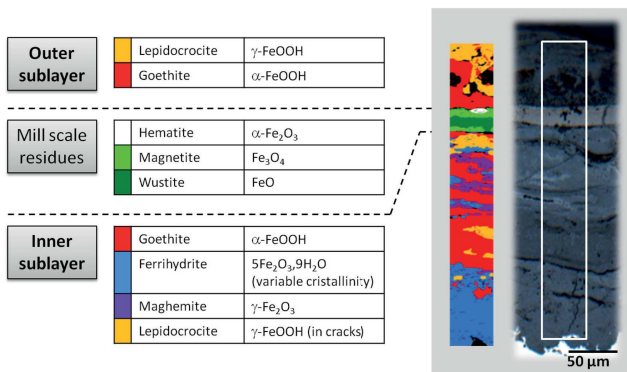


Figure 3: μRS map acquired on sample B showing the characteristic distribution of (oxyhydr)oxides inside the CPL.

The residues of the thin layer observed locally between the outer and the inner sub layers are easily distinguishable under OM. Their colour from light brown to white is rather different from the rest of the corrosion products, which appear grey-coloured. The estimated thickness of the thin layer is approximately 30 μm . According to μRS results, the residues of this layer are composed of a mix of one to three different iron oxides: the ferrous oxide, wustite (FeO); the mixed-valence iron oxide, magnetite (Fe_3O_4); and the ferric oxide, hematite ($\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$) (Fig. 3).

The main elements detected by EDS in the CPLs are iron and oxygen. In addition, minor elements Ca, Mg, Al, Si, K, P, S, Cl, and even Pb in case of sample B, are detected at variable levels up to a few percent. Generally, the outer sub layer, which is obviously more porous than the inner one regarding the low intensity of the Raman spectra and the MO observations, is also richer in minor elements than the inner sub layer (Figs. 4 to 8; Table 2). Most of these elements come from atmospheric pollutants. The case of phosphorus is more complex because the metal might be an additional endogenous source.

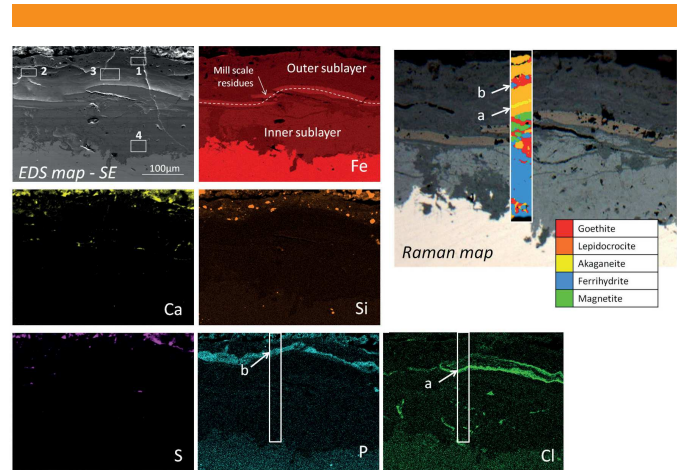


Figure 4: EDS map "A-map1" (15 kV) and μRS map acquired on sample A. [1]-[4]: zones quantified in Table 2. [a]: zone rich in chloride/akaganeite; [b]: zone rich in phosphorus/ferrihydrite.

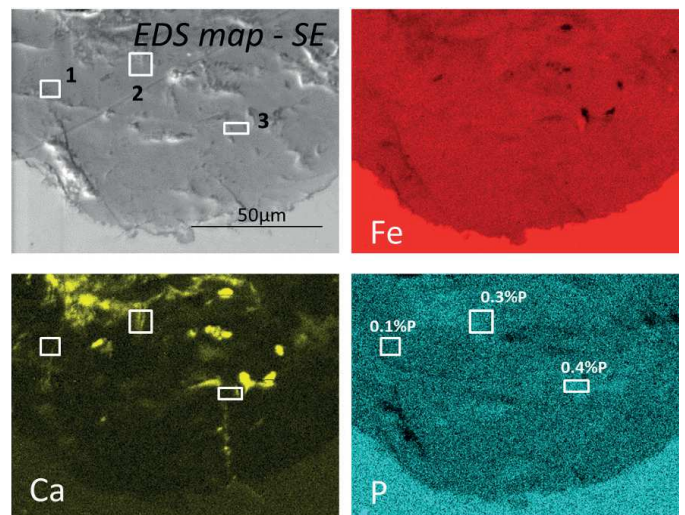


Figure 5: EDS map "B-map1" (15 kV) acquired on sample B. [1]-[2]: zones quantified in table 2. [a]-[d]: μRS spot analyses.

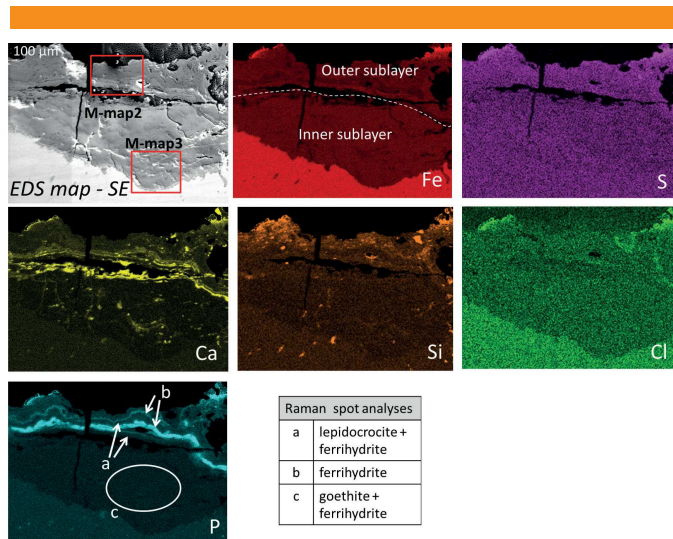


Figure 6: EDS map "M-map1" (15 kV) acquired on sample M. [a]-[c]: μ RS spot analyses.

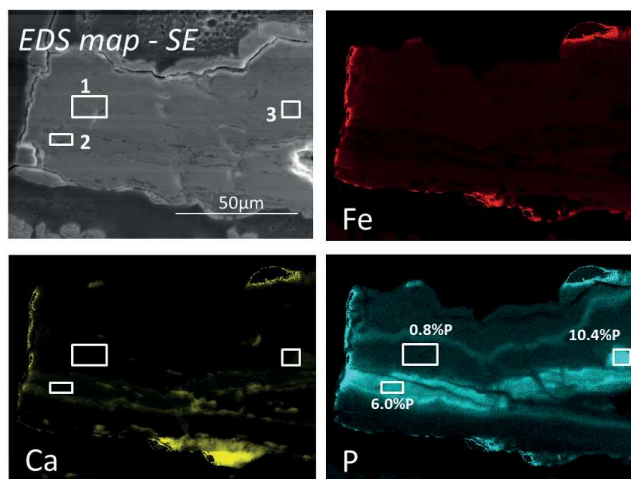


Figure 7b: EDS map "M-map2" (10 kV) acquired on sample M. [1]-[3]: zones quantified in Table 2.

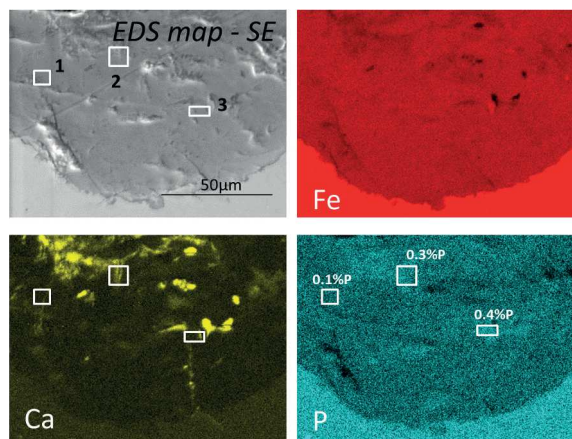


Figure 8: EDS map "M-map3" (10 kV) acquired on sample M. [1]-[3]: zones quantified in Table 2.

Sample	Map	n°	Sub layer	wt%												
				O	Na	Mg	Al	Si	P	S	Cl	K	Ca	Fe	Pb	
A	A-map1	1	outer	42.7	<0.1	<0.1	<0.1	1.0	0.2	<0.1	<0.1	<0.1	<0.1	<0.1	51.9	<0.1
		2		42.0	<0.1	<0.1	<0.1	0.8	1.3	<0.1	<0.1	<0.1	<0.1	50.3	<0.1	
		3		43.5	<0.1	<0.1	<0.1	0.1	<0.1	<0.1	<0.1	<0.1	<0.1	54.1	<0.1	
		4	inner	34.5	0.2	<0.1	<0.1	0.1	<0.1	0.1	0.1	0.1	0.3	64.5	<0.1	
B	B-map1	1	outer	45.5	0.3	<0.1	<0.1	0.2	<0.1	<0.1	1.1	0.2	0.4	51.5	0.8	
		2	inner	42.7	0.3	<0.1	<0.1	0.2	0.3	<0.1	0.3	0.3	1.0	54.5	0.4	
M	M-map2	1	outer	28.0	0.3	0.2	1.1	2.3	0.8	1.1	0.2	0.5	1.2	64.2	<0.1	
		2		30.6	<0.1	<0.1	0.3	0.9	6.0	0.8	<0.1	1.1	3.3	55.8	<0.1	
		3		34.7	<0.1	<0.1	0.3	0.9	10.4	1.0	<0.1	1.9	6.5	42.9	<0.1	
	M-map3	1	inner	43.5	0.1	0.1	0.1	0.3	<0.1	0.5	0.1	0.1	0.3	55.0	<0.1	
		2		40.8	0.4	1.3	0.3	0.6	0.3	0.6	0.3	0.4	2.0	53.0	<0.1	
		3		38.4	0.3	0.6	0.6	2.1	0.3	0.5	0.2	0.3	1.6	55.1	<0.1	

Table 2: Elemental analyses results (SEM-EDS) in the zones indicated by numbers on Figs. 4, 5, 7 and 8.

Comparative elemental and mineralogical fine analyses

Outer sub layer

EDS maps and measurements show that the outer sub layers of all samples are enriched in silicon, calcium and sulphur compared to the inner sub layers. Silicon is associated with micrometric grains embedded in the corrosion products. Calcium content increases in the vicinity of cracks and in the most porous zones (Figs. 4 to 7; Table 2). Sulphur is detected rather close to the surface of the outer sub layer. These elements correspond to pollutant dust coming from the cathedral stones and from sealing mortars. In fact, the CPLs of samples A and B are covered locally with residues, presenting very low amounts of iron and high amounts of Si, Ca and S. According to X-ray diffraction analyses, these residues are mainly composed of quartz (SiO_2), calcite (CaCO_3) and gypsum ($\text{CaSO}_4 \cdot 0.5\text{H}_2\text{O}$), which are characteristic components of lime and gypsum mortars usually employed to seal the iron reinforcements in stones (Palazzo-Bertholon, 1999). However the presence of gypsum may also result from a sulphation of calcite by atmospheric pollutants such as SO_2 or from dry or wet deposition of sulfated species (Garcia-Vallès et al. 1998).

The outer sub layers of samples A and B contain chloride up to 4 wt% in some areas. These areas correspond to the presence of the oxyhydroxide akaganeite stabilised by intercalated Cl^- ions in variable proportions (Figs. 4 and 5) (Refait et al. 1997). The origin of the high Cl content remains unclear. Generally, it is assumed that chloride ions present in the atmosphere may originate either from the sea—and then could be transported in the form of salt aerosol over several hundreds of kilometers—or from anthropogenic pollutants like de-icing salts or industrially produced chlorofluorocarbons released into the atmosphere (Cole, 2003).

High contents of phosphorus are also detected in the outer sub layers of samples A and M. Phosphorus distribution inside the sub layer is heterogeneous and presents similar profiles for both samples. Phosphorus-enriched layers (several wt% up to 10 wt%) parallel to the CPLs alternates with phosphorus-poor layers (less than 1 wt%) (Fig. 4; Figs. 6 to 8; Table 2). According to μ RS analyses, it seems that zones with low amounts of phosphorus are mainly

composed of lepidocrocite, whereas zones with high amounts of phosphorus contain much ferrihydrite and apparently very little lepidocrocite. The determination of the source of phosphorus in the CPLs is a complex issue. As the ores used to manufacture iron reinforcements often contained phosphorus, it is not surprising to find this element in most of the samples (Dillmann et al. 2004). Thus, EDS analyses reveal that the inclusions embedded in the metal of samples A and M present very high phosphorus contents ranging from 2 to 14 wt%. In addition to this endogenous source, phosphorus may originate from exogenous sources. Indeed, phosphates from chemical fertilisers are widespread water and soil pollutants in agricultural regions. Bird and bat guano covering the iron reinforcements at some places in cathedrals is also rich in phosphorus (Shahack-Gross et al. 2004). Moreover, we cannot exclude the use of an artificial organic coating containing phosphorus in quantities like casein, egg white or animal glue, and applied for protective or aesthetic reasons. Some authors report their presence on stones of several ancient monuments from the antiquity ages (Polikreti & Maniatis, 2003).

In the case of sample B, lead was also detected in the outer sub layer at low levels ranging locally from 0.5 to several weight percents (Fig. 5; Table 2). According to μ RS and X-ray diffraction analyses, this element does not correspond to any specific phase. As the detected lead quantities are very low, it had probably no influence on the corrosion process. The origin of this lead in the external part of the reinforcement rust layer remains unclear. X-ray fluorescence measurements with a portable device in the attic of the Bourges Cathedral revealed that all horizontal surfaces of the attics are polluted by small amounts of lead. As it is the case in many other French cathedrals, some lead sheets or fittings might have been used in the past. However, at the present time, no architectural element still in place in the building is identified as a possible source of lead.

Inner sub layer

The inner sub layers of the analysed samples present very few levels of minor elements compared to the outer ones. However, Ca, Si and Cl contents may be detected at significant levels in the vicinity of cracks and pores, sometimes totally or partially refilled by calcite, akaganeite and/or lepidocrocite (Figs. 3 to 5). The fact that the inner sub layers contain lower amounts of Ca, Mg, Al, Si, K, S, Cl, and Pb is not surprising since these elements have exogenous origins.

As the metal is also an endogenous source of phosphorus in samples A and M, the fine distribution of this element inside the inner sub layers was specifically examined. In fact phosphorus is distributed with low concentrations from less than 0.1 wt% to 0.5 wt% being recorded in both samples (Fig. 8; Table 2). μ RS analyses do not reveal any relation between these variations and the presence of specific oxides or oxyhydroxides. Thus, areas presenting the highest contents of P correspond as well to ferrihydrite as to goethite or to a mix of these two phases. These observations are consistent with those reported by Monnier et al. on another sample from the Amiens Cathedral (Monnier et al, 2011b).

Discussion

Morphology and formation mechanisms of corrosion layers

Observations and analyses presented reveal that the corrosion product layers developed under atmosphere for centuries have similar profiles for all samples. Two distinct sub layers, with different structures and compositions, have been clearly identified. Moreover, the presence of residues corresponding to a thin additional oxide layer has been observed systematically. These residues are generally located between the outer and inner sub layers. They correspond undoubtedly to the mill scale formed during the hot manufacturing of the rebars (Raman, 2006).

This structure in two sub layers has already been reported in previous studies on long-term corroded iron artefacts, and the mineralogical composition of the CPLs observed for samples A, B and M corresponds to those described in these studies (Monnier et al, 2010; Dillmann et al, 2004; Yamashita et al, 1994). However, the systematic location of the mill scale residues on the separation line between outer and inner sub layers was not clearly established. This study confirms this CPL structure even for samples coming from distant monuments and corroded for different periods of time under conditions of atmospheric exposure.

The formation of rust layers presenting such a multi-layered structure can be explained by a combination of physico-chemical corrosion mechanisms at microscopic scale. In a recent study, Burger et al suggested that the differences between outer and inner sub layers can be related to the coexistence of two formation mechanisms (Burger et al, 2011). The inner layer may result from an internal growth of the corrosion layer from the initial surface of the metal, whereas the outer one may result from an external growth. Thus, the mill scale might play the role of an initial surface marker. The rust layer profiles observed on the samples seem to be in accordance with the hypothesised mechanisms. The outer sub layer is more porous and contains higher amounts of polluting elements than the inner one. Therefore, it may originate from the dissolution of the inner sub layer and the re-crystallisation of corrosion products on the interface with the external environment. Furthermore, the outer sub layer is particularly rich in lepidocrocite, which is formed preferentially instead of goethite in more aerated conditions (Cornell & Schwertmann, 2003).

Some authors suggest that metal oxidation might first lead to a precipitation of ferrihydrite at the rust/metal interface and then be followed by a progressive conversion of ferrihydrite into more stable goethite (Yamashita et al, 1994; Cornell & Schwertmann, 2003). Such hypothesised mechanisms may explain the inner sub layer structure and mineralogical composition observed in the samples.

Phosphorus distribution and possible influence on corrosion mechanisms

Among the minor elements detected in the corrosion product layers of samples A and M, the case of phosphorus is worthy of particular attention for several reasons. To date, the distribution of phosphorus inside the rust layers, its sources—endogenous and/or exogenous—and its possible influence on the corrosion processes is not well understood. In the case of weathering steel, some authors relate that the presence

of phosphorus might favour the formation of a particularly dense rust layer, which may have protective properties against corrosion (Misawa et al. 1971; Balasubramaniam, 2000). Additionally, experimental studies have shown that phosphorus stabilises ferrihydrite (Galvez et al. 1999). However, the interpretation of the beneficial effects of phosphorus remains controversial and opinions differ concerning its speciation in the corrosion products.

In the case of samples A and M described in this study, the local phosphorus content inside the CPLs varies with different typical amplitudes depending on the sub layer. The inner sub layer presents low amplitude variations, which are apparently not correlated to a specific oxide or oxyhydroxide. This observation seems to corroborate the hypothesis proposed by Dillmann et al. (2004) suggesting that the phosphorus distribution in the inner sub layer could follow microscopic variations of phosphorus in the metal. Thus, the corrosion products formed near higher phosphorous substrate zones would contain higher quantities of phosphorus than the corrosion products formed near low phosphorous ones (Dillmann et al. 2004). In the outer sub layers of samples A and M, the variation amplitudes of the phosphorus content are much higher and the distribution of phosphorus is characterised by an alternation of high and low phosphorous layers parallel to the interface with the metal. μ RS analyses also show that the phosphorus enriched layers contain generally much more ferrihydrite than the phosphorus poorest ones. This correlation might correspond to the fact that ferrihydrite is stabilised by phosphorus. However, to date, we are not able to conclude anything about possible protective properties of such phosphorus enriched layers formed on phosphorous iron.

Conclusions

This study highlights the similarities in the structure and in the composition of the CPLs formed on three medieval iron artefacts submitted to atmospheric corrosion for different periods of time and in different cathedrals. Thus, an inner sub layer could have grown progressively below the mill scale at the interface with the metal, whereas the outer sub layer could have developed above the mill scale by dissolution/re-crystallisation processes. Regarding these hypotheses, the fact that the outer layer contains higher amounts of polluting elements than the inner one is not surprising. The case of phosphorus is more complex. Research suggests that low amplitude variations in the phosphorus-content detected in the inner sub layer are not correlated to the distribution of the (oxyhydr)oxides. The variations seem to be a result of the metallic substrate, rather than from microscopic variations of the elemental composition. In the outer sub layer, the phosphorus content varies much more than in the inner one. Phosphorus enriched layers parallel to the separation line between the sub layers alternates with phosphorus poor layers. Moreover, this phosphorus rich layer seems to be related to the local presence of ferrihydrite.

References

- Balasubramaniam R., 2000. On the corrosion resistance of the Delhi iron pillar. *Corrosion Science* 42(12), pp.2103-2129.
- Burger E., Fénart M., Perrin S., Neff D., Dillmann P., 2011. Use of the gold markers method to predict the mechanisms of iron atmospheric corrosion. *Corrosion Science* 53(6), pp.2122-2130.
- Cole I.S., Paterson D.A., Ganther W.D., 2003. Holistic model for atmospheric corrosion Part 1 - Theoretical framework for production, transportation and deposition of marine salts. *Corrosion Engineering, Science and Technology* 38, pp.129-134.
- Cornell R. M., Schwertmann U., 2003. *The iron oxides: structure, properties, reactions, occurrences and uses*. Wiley Online Library, available from <http://onlinelibrary.wiley.com/book/10.1002/3527602097>.
- Dillmann P., Mazaudier F., Hoerle S., 2004. Advances in understanding atmospheric corrosion of iron. I. Rust characterisation of ancient ferrous artefacts exposed to indoor atmospheric corrosion. *Corrosion Science* 46(6), pp.1401-1429.
- Dillmann P., 2011. From Soissons to Beauvais: the use of iron in some French cathedrals. In *The Archaeometallurgy of Iron – Recent Developments in Archaeological and Scientific Research*, J. Hosek, Henry Cleere, and L. Mihok, Editors, 173-196. Prague: Archeologický ústav AVČR.
- Galvez N., Barron V., Torrent J., 1999. Effect of phosphate on the crystallization of hematite, goethite, and lepidocrocite from ferrihydrite. *Clays and Clay Minerals* 47, pp.304-311.
- Garcia-Vallès M., Vendrell-Saz M., Molera J., Blazquez F., 1998. Interaction of rock and atmosphere: patinas on Mediterranean monuments. *Environmental Geology* 36(1-2), pp.137-149.
- Kihira H., Ito S., Murata T., 1990. The behavior of phosphorous during passivation of weathering steel by protective patina formation. *Corrosion Science* 31, pp.383-388.
- Misawa T., Kyuno T., Suetaka W., Shimodaira S., 1971. The mechanism of atmospheric rusting and the effect of Cu and P on the rust formation of low alloy steels. *Corrosion Science* 11(1), pp.35-48.
- Monnier J., Neff D., Réguer S., Dillmann P., Bellot-Gurlet L., Leroy E., Foy E., Legrand L., Guillot I., 2010. A corrosion study of the ferrous medieval reinforcement of the Amiens cathedral. Phase characterisation and localisation by various microprobes techniques. *Corrosion Science* 52(3), pp.695-710.
- Monnier J., Bellot Gurlet L., Baron D., Neff D., Guillot I., Dillmann P. 2011a. *A methodology for Raman structural quantification imaging and its application to iron indoor atmospheric corrosion products*. *Journal of Raman Spectroscopy* 42(4), pp.773-781.
- Monnier J., Vantelon D., Reguer S., Dillmann P. 2011b. *X-ray absorption spectroscopy study of the various forms of phosphorus in ancient iron samples*. *Journal of Analytical Atomic Spectrometry* 26(5), pp.885-891.

Mécanismes de la corrosion atmosphérique multiséculaire des alliages ferreux : Le cas des renforts de la cathédrale de Metz.

L'étude des mécanismes de corrosion atmosphérique multiséculaire des alliages ferreux a des applications aussi diverses que la conservation/restauration des métaux du patrimoine, et que l'évaluation des aciers doux afin de prédire leur comportement à très long terme, notamment quand ils sont employés pour réaliser des sur-conteneurs d'entreposage des déchets nucléaires.

L'étude de couches de produits de corrosion (CPC) qui se sont développées pendant 5 siècles sur les renforts de la cathédrale de Metz apporte de nouveaux résultats qui affinent la compréhension des processus complexes de formation des CPC atmosphériques. Les phases et éléments chimiques qui constituent les CPC de ces renforts ont été caractérisés à l'échelle microscopique (μ DRX, μ -spectroscopie Raman (μ SR), MEB-EDS). Les analyses ont en particulier montré que ces CPC se démarquent des systèmes multiséculaires étudiés antérieurement par leur teneur très élevée en ferrihydrite ($5\text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$). Cette phase très réactive est distribuée dans l'ensemble des CPC, en mélange, à l'échelle microscopique, avec de la goethite (α -FeOOH) et de la lépidocrocite (γ -FeOOH). Des expériences de transport d'ions, suivies *in situ* par μ -fluorescence X, ont permis de mieux comprendre le transport des espèces dissoutes par diffusion dans le réseau poreux des CPC. De plus, un test du comportement du système de corrosion dans des conditions simulant l'étape de mouillage du cycle RH lié à la corrosion atmosphérique, suivi également *in situ* par μ SR, a mis en évidence une réduction de la ferrihydrite à l'interface métal/CPC. Ceci a permis de vérifier pour la première fois une hypothèse fondamentale à propos des mécanismes de corrosion atmosphérique à très long terme. Enfin, la remise en corrosion du système de corrosion, en milieu marqué (^{18}O) dans un montage simulant des cycles atmosphériques accélérés, puis la détection dans les CPC de ^{18}O lié aux phases précipitées par NRA (Nuclear Reaction Analysis) à l'aide d'une microsonde nucléaire, a permis de localiser les sites de formation des nouveaux produits de corrosion. L'ensemble de ces résultats améliore la compréhension des mécanismes de corrosion sur le très long terme et apporte des données fondamentales pour de futures modélisations des processus de corrosion.

Mots-clés : fer, corrosion atmosphérique, mécanismes de corrosion, oxyhydroxydes de fer, ferrihydrite, micro-analyses.

Mechanisms of the multiseccular atmospheric corrosion of ferrous alloys: The case of the Metz cathedral reinforcements.

The study of the mechanisms of the multiseccular atmospheric corrosion of ferrous alloys has various applications, from the preservation and restoration of cultural heritage metals, to the evaluation of their long-term behaviour, specifically when they are used for the storage containers surrounding nuclear wastes.

The study of the corrosion product layers (CPL) developed during 5 centuries on the Metz cathedral reinforcements brings new results for a better understanding of the complex processes involved in the formation of the atmospheric CPL. The phases and chemical elements constituting the CPL of these reinforcements were characterized at the micrometric scale (μ DRX, Raman μ -spectroscopy (μ RS), SEM-EDS). Results specifically showed that these CPL differ from other multiseccular systems previously studied by their very high content in ferrihydrite ($5\text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$). This very reactive phase is distributed in the whole CPL and mixed at the microscopic scale with goethite (α -FeOOH) and lepidocrocite (γ -FeOOH). Diffusion experiments of bromide ions followed by *in situ* X-ray μ -fluorescence allowed a better understanding of the transport of dissolved species in the porous network of the CPL. Furthermore, a test of the corrosion system behavior in conditions simulating the wetting stage of the RH cycle of atmospheric corrosion, also followed *in situ* by μ RS, highlighted the reduction of ferrihydrite at the metal/CPL interface. These results allowed to verify for the first time a fundamental hypothesis about the mechanisms of very long term atmospheric corrosion. Finally, re-corrosion experiments of the corrosion system were monitored in a climatic chamber simulating accelerated atmospheric cycles in an ^{18}O -labelled environment. Then the detection of the ^{18}O isotope linked to the precipitated phases, by nuclear reaction analysis using a nuclear microprobe, allowed to localise the formation sites of the new corrosion products. All these results improve the understanding of the long-term corrosion mechanisms and bring fundamental data for future modelling of corrosion processes.

Key words: iron, atmospheric corrosion, corrosion mechanisms, iron oxyhydroxides, ferrihydrite, micro-analyses.