



HAL
open science

Étude des mécanismes de déchloruration d'objets archéologiques ferreux corrodés en milieu marin. Cas des traitements en solutions alcalines aérée et désaérée

Florian Kergourlay

► To cite this version:

Florian Kergourlay. Étude des mécanismes de déchloruration d'objets archéologiques ferreux corrodés en milieu marin. Cas des traitements en solutions alcalines aérée et désaérée. Matériaux. Université Paris-Est, 2012. Français. NNT: . tel-00721176v1

HAL Id: tel-00721176

<https://theses.hal.science/tel-00721176v1>

Submitted on 26 Jul 2012 (v1), last revised 26 Mar 2013 (v2)

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

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



UNIVERSITÉ PARIS-EST

ÉCOLE DOCTORALE SCIENCES, INGÉNIERIE et ENVIRONNEMENT, E.D. 531

THÈSE

présentée en vue de l'obtention de grade de

DOCTEUR DE L'UNIVERSITÉ DE PARIS-EST

en Chimie et Sciences des Matériaux

par

Florian KERGOURLAY

Étude des mécanismes de déchloruration d'objets archéologiques ferreux corrodés en milieu marin

Cas des traitements en solutions alcalines aérée et désaérée

soutenue publiquement le 19 avril 2012 devant la commission d'examen :

Ph. DILLMANN	LAPA UMR 3299 & IRAMAT UMR 5060	Directeur de thèse
L. GAILLET	IFSTTAR EPST	Rapporteur
I. GUILLOT	ICMPE UMR 7182	Examineur
P. MARTINETTO	Institut NEEL UPR 2940	Rapporteuse
D. NEFF	LAPA UMR 3299	Co-encadrante de thèse
Ph. REFAIT	LaSIE FRE-CNRS 3474	Examineur
S. RÉGUER	Synchrotron SOLEIL	Co-encadrante de thèse
Ph. DE VIVIÈS	Bureau d'études A-CORROS	Invité
Ph. WALTER	LAMS UMR 8220	Président

Remerciements

Ce mémoire est le fruit des recherches réalisées entre octobre 2008 et octobre 2011 au sein du Laboratoire d'Archéomatériaux et de Préviation de l'Altération à très long terme (SIS2M/LAPA du CEA de Saclay) et de la ligne de lumière DiffAbs du synchrotron SOLEIL.

Je suis tout d'abord profondément reconnaissant envers mon directeur de thèse, Philippe Dillmann et mes co-encadrantes, Delphine Neff et Solenn Réguer, pour la présence et le soutien sans faille tout au long de ces trois années. Je remercie ici Eric Eliot, directeur du Service Interdisciplinaire sur les Systèmes Moléculaires et les Matériaux (SIS2M) ainsi que Dominique Thiaudière, responsable de la ligne DiffAbs, de m'avoir accueilli au sein de ces structures.

Je tiens à remercier les membres du jury de soutenance : Philippe Walter d'avoir endossé le rôle de président, Pauline Martinetto et Laurent Gaillet d'avoir accepté de rapporter le manuscrit ainsi que les examinateurs, Ivan Guillot, Philippe Refait et Philippe de Viviès. Je suis également reconnaissant envers l'ensemble des personnes ayant constitué le comité de suivi de thèse.

J'ai effectué une grande partie de mes recherches et des expérimentations au sein du LAPA. Je remercie tout d'abord Eddy Foy qui, grâce à ses petits doigts de fée, a permis la réussite des premières déchlorurations *in situ* grâce à un montage de diffraction

Remerciements

des rayons X sous micro-faisceau en réflexion. Merci également à François Saillant, Didier Guillier et Jim Hoarau sans qui les cellules de traitement n'auraient peut-être pas vu le jour. Je pense à tous ceux qui ont fait, font et feront encore vivre le laboratoire bien longtemps. Pêle-mêle : Anne (merci pour ces trois années de partage de bureau), Hadri, Stéphanie, Emilien (ce qui se passe à Moscou reste à Moscou), Alexandre, Mandana (un grand merci pour ta disponibilité, la thermodynamique, PhreeqC et Geochemical Workbench n'ont plus de secret pour moi), Marie, Hughes, Andréa, Jean-Charles, Emeline, Mickaël, Lucile, Sylvain, Judith, FlorianT, Florence, Gaspard, Marie-Pierre, Enrique, Christophe, Maxime & Maxime, Jean-Paul, Caroline, Jean-Louis, Christian, Robert, Yvan, Suzy, Hicham, Valérie, Pascal, Marouan, Elodie, Franco... Un merci particulier à Audrey Beaumont qui, pour son stage de licence, m'a épaulé lors de ma deuxième année de thèse.

J'ai eu la chance de pouvoir réaliser un grand nombre d'expériences de diffraction et d'adsorption des rayons X sous rayonnement synchrotron lors de ce travail et plus particulièrement sur les lignes de lumière DiffAbs et LUCIA du synchrotron SOLEIL. Je tiens à remercier chaleureusement toute l'équipe de DiffAbs : Dominique Thiaudière, Filipe Alves, Christina Mocuta et Solenn Réguer. J'ai beaucoup appris à vos côtés. Mes remerciements sont également adressés à la ligne LUCIA : Anne-Marie Flank, Delphine Vantelon, Pierre Lagarde, Nicolas Trcera et Damien Roy. Je salue Stéphanie Hustache et Kadda Medjoubi, toujours présents lors de l'utilisation du détecteur XPAD grâce auquel j'ai pu réaliser autant de cartographies de diffraction que je voulais. Une pensée pour Frederic-Emmanuel Picca, l'as de Python, sans qui je serai toujours en train de dépouiller ces dernières à la main. Merci à Eric Elkaim pour ces nombreux conseils. Je désire également remercier Valérie Briois de la ligne SAMBA pour son implication et son enthousiasme lors d'une expérience de suivi de déchloration par couplage de techniques (on tente le couplage entre diffraction, adsorption des rayons X et spectroscopie raman ? c'est parti!). Merci à tous ceux qui ont donné un coup de pouce à un moment ou à

un autre de ces expériences et je pense notamment à François Mirambet. Je souhaite également remercier l'équipe IPANEMA : Loïc Bertrand, Marie-Angélique Languille, Laurianne Robinet, Serge Cohen, William Josse, Sebastian Schoeder.

De SOLEIL, je retiendrai aussi les cours de yoga et les rencontres entre doctorants, post-doctorants, stagiaires et autres. Un salut à Elodie, Hudson, Alessandra, Phil...

Je remercie également Marine Cotte de nous avoir accueilli sur la ligne ID21 du synchrotron ESRF pour des expériences d'adsorption des rayons X.

Un grand merci à Céline Rémazeilles pour m'avoir initié à la synthèse de $\beta\text{-Fe}_2(\text{OH})_3\text{Cl}$ en boîte à gants. Ces quelques jours passés au Laboratoire d'Etudes des Matériaux en Milieux Agressifs (LEMMA) à la Rochelle restent un bon souvenir. Merci aussi à Elodie Guilminot de m'avoir ouvert les portes du laboratoire de restauration-conservation Arc'Antique à Nantes. Merci pour les objets archéologiques et les sessions de traitement par polarisation cathodique (la fabrication de la cage servant d'anode, c'était chouette!). Un merci à Stéphane Lemoine pour la visite du laboratoire et Charlène Pelé pour les nombreux dosages réalisés.

Je tiens également à saluer toutes les personnes rencontrées lors des écoles thématiques (école de cristallographie de SOLEIL 2008, école de diffraction à Nantes et d'adsorption à Montpellier en 2010) et colloques. Melanie Rimmer, Britta Schmutzler, Paul Mardikian, David Watkinson, David Thickett...

Un merci à Paul Raterron de m'avoir encadré lors de mon DEA réalisé à Lille en 2004. Après quelques années je me suis dit que ça pourrait être pas mal de faire une thèse et ce premier DEA n'y est pas pour rien.

Une pensée particulière revient aux MAPE : Maroussia, Lucile, Emilie, Alice, Charlotte et Vincent. Merci pour tout. Et surtout pour le vin.

Remerciements

Une pensée au petit Yann, né presque 2 mois jour pour jour après ma soutenance.

Merci les copains.

A toute ma famille. Man, Pa, Sandale, Gé, Nico, Sophie, Lilia, Anton, Erwan, Lou.

Ma chlochette. Tu sais.

how he solves anything is a mystery.

Bored to death

Table des matières

Liste des symboles et abréviations	xxiv
Introduction générale	1
1 Etude bibliographique	5
1.1 Phénomènes de dégradations macroscopiques après la mise au jour	7
1.2 Les systèmes de corrosion à l'échelle microscopique	10
1.2.1 En milieu terrestre	10
1.2.2 En milieu marin	13
1.3 Influence des conditions du milieu sur la formation des composés du fer . . .	15
1.3.1 Evolution d'un système de corrosion en milieu aqueux chloruré . . .	15
1.3.2 Influence de la teneur en chlore sur l'oxydation des composés du fer en milieu aqueux	18
1.4 Extraction des chlorures	21
1.4.1 Méthodes de stabilisation	21
1.4.2 Mécanismes d'extraction des chlorures	26
1.4.2.1 Transport dans une couche	26
1.4.2.2 Modèles de mécanismes d'extraction des chlorures	29
1.5 Problématique de l'étude : Etude <i>in situ</i> de la déchloruration	34
1.5.1 Synthèse de l'étude bibliographique	34
1.5.2 Plan de l'étude	34

2	Méthodes expérimentales	37
2.1	Du corpus expérimental à la démarche analytique	39
2.1.1	Corpus expérimental	39
2.1.2	Protocoles de stabilisation des objets archéologiques	42
2.1.3	Démarche analytique générale	45
2.2	Caractérisations <i>ex situ</i> de la CPC	46
2.2.1	Analyses morphologiques et élémentaires	46
2.2.1.1	Microscopie Optique (MO)	46
2.2.1.2	Microscopie Electronique à Balayage (MEB) couplée à la Spectroscopie Dispersive en Energie (EDS)	47
2.2.2	Analyses structurales	50
2.2.2.1	Micro-Spectroscopie Raman (μ -RS)	50
2.2.2.2	Diffraction des Rayons X sous micro-faisceau (μ -DRX)	52
2.3	Suivi <i>in situ</i> de l'évolution de la CPC	56
2.3.1	Description de la ligne de lumière DiffAbs, synchrotron SOLEIL	56
2.3.2	De la démarche analytique de suivi <i>in situ</i> à l'exploitation des résultats	60
3	Résultats	71
3.1	Description des systèmes de corrosion avant réalisation du protocole de sta- bilisation	73
3.1.1	Système de corrosion formé en milieu marin	73
3.1.2	Evolution du système de corrosion "marin" en atmosphère oxydante	79
3.1.3	Bilan de la transformation du système de corrosion développé en milieu marin	83
3.2	Dynamique de la déchloruration	84
3.2.1	Dynamique d'évolution structurale du système de corrosion lors de la réalisation des protocoles de stabilisation	84
3.2.1.1	Caractérisations physico-chimiques des échantillons	85
3.2.1.2	Modes de représentation des résultats	90

3.2.1.3	Solution aérée	94
3.2.1.4	Solution désaérée	101
3.2.2	Extraction des ions chlorure en solution	104
3.2.3	Bilan du suivi <i>in situ</i>	105
3.3	Description du système de corrosion après réalisation du protocole de sta- bilisation	106
3.3.1	Généralités	106
3.3.2	Zone non traitée	107
3.3.3	Zone traitée et zone de déchloruration	107
3.3.3.1	Solution aérée	109
3.3.3.2	Solution désaérée	118
3.3.4	Bilan de l'analyse <i>ex situ</i>	124
3.4	Bilan des résultats	127
4	Discussion	129
4.1	Evolution de la CPC : approche thermodynamique	131
4.1.1	Evolution de $\beta\text{-Fe}_2(\text{OH})_3\text{Cl}$ lors de l'étape de traitement	131
4.1.1.1	Transformation de $\beta\text{-Fe}_2(\text{OH})_3\text{Cl}$ lors de la circulation de la solution de traitement	131
4.1.1.2	Domaines de prédominance de $\beta\text{-Fe}_2(\text{OH})_3\text{Cl}$	132
4.1.1.3	Mécanismes de transformation des phases dans la CPC	134
4.1.2	Evolution du système de corrosion après les étapes de rinçage et de séchage	146
4.1.2.1	Solution aérée	148
4.1.2.2	Solution désaérée	149
4.1.3	Bilan des transformations structurales au sein de la CPC durant l'étape de traitement	151
4.2	Evolution de la CPC : approche cinétique	152
4.2.1	Cinétiques de dissolution de $\beta\text{-Fe}_2(\text{OH})_3\text{Cl}$	152

Table des matières

4.2.1.1	Début de dissolution de $\beta\text{-Fe}_2(\text{OH})_3\text{Cl}$	153
4.2.1.2	Dissolution complète de $\beta\text{-Fe}_2(\text{OH})_3\text{Cl}$	156
4.2.2	Extraction des ions Cl^- : Courbes de déchloruration	159
4.3	Bilan	165
4.3.1	Comportement de la CPC lors du protocole de stabilisation	165
4.3.2	Comparaison avec les traitements en atelier de conservation	168
	Conclusion générale	171
	Bibliographie	175
	Annexes	192
	A Nature des phases de fer	193
	B Cartographies $\mu\text{-DRX}$ de suivi <i>in situ</i>	197
	C Données thermodynamiques	229
	D Détecteur XPAD	233

Table des figures

1.1	Signes visuels de corrosion active	9
1.2	Typologie des systèmes de corrosion présentant des phases chlorurées, échantillons de provenance terrestre; M : Métal, CPD : Couche de Produits de Corrosion, MT : Milieu Transformé; figure extraite de la thèse de S. Réguer [113]	12
1.3	Schéma du système de corrosion, échantillons de provenance marine; M : Metal, DPL : Dense Products Layer; figure extraite de [122]	15
1.4	Processus d'oxydation du fer et composés susceptibles d'apparaître, selon Misawa et al. [74]	16
1.5	Diagramme E-pH du fer en milieu chloruré tracé à 25°C; (Cl^-) = 0,35 et (Fe^{2+}) = $1 \cdot 10^{-2}$ et $1 \cdot 10^{-4}$ en présence de $\beta\text{-Fe}_2(\text{OH})_3\text{Cl}$, $\text{Fe}(\text{OH})_2$, Fe_3O_4 et $\beta\text{-FeOOH}$; domaine de stabilité de l'eau compris entre les droites (a) et (b); [27, 122]	18
1.6	Schéma synthétique de l'apparition des phases lors des processus d'oxydation du fer en milieu chloruré, d'après [46, 45, 111, 109, 107, 108, 123]	20
1.7	Relations entre les coefficients de diffusion	28
1.8	Géométrie de diffusion uniaxiale, figure extraite de [133]	29
1.9	Modèles uniforme et abrupt, simulant l'extraction des chlorures en fonction de \sqrt{t} , figure extraite de Selwyn et al. [133]	30

1.10	Coefficients de diffusion effectifs pour des échantillons traités et non traités, figure extraite de [88] ; axe des abscisses : Porosité (%), axe des ordonnées : $\text{Log}_{10}(\text{coefficient de diffusion effectif})$	33
2.1	Localisation des épaves des Saintes-Maries-de-la-Mer, Bouches-du-Rhône, France (DAO G. Pagès, relevé L. Long), figure extraite de [98]	39
2.2	Nomenclature des échantillons étudiés	40
2.3	Localisation des échantillons sur les lingots	41
2.4	Cellule de traitement adaptée pour les suivi <i>in situ</i> en μ -DRX	43
2.5	Protocoles de stabilisation	43
2.6	Démarche analytique	45
2.7	Micrographie optique en lumière non polarisée de l'échantillon SM9-5711	47
2.8	Analyses élémentaires EDS, échantillon SM9-8573 traité et partiellement rincé	49
2.9	Montage de μ -DRX, anode tournante, cellule de traitement et échantillon SM9-8523	54
2.10	Cliché et diagramme de diffraction obtenus lors d'un montage en réflexion	55
2.11	Schémas de l'optique principale et du monochromateur de la ligne DiffAbs, synchrotron SOLEIL	57
2.12	Photo de l'optique secondaire, système Kirkpatrick-Baez, ligne DiffAbs, synchrotron SOLEIL	58
2.13	Dispositif expérimental pour le suivi <i>in situ</i> par μ -DRX sur la ligne de lumière DiffAbs et détail de la cellule de traitement	59
2.14	Etapes principales de la démarche analytique générale de suivi <i>in situ</i> par μ -DRX, ligne DiffAbs	62
2.15	Diagramme de diffraction du pixel (16,5) et ROI du pic de diffraction correspondant au plan cristallographique (024) de $\beta\text{-Fe}_2(\text{OH})_3\text{Cl}$ en vert ; Hb : $\beta\text{-Fe}_2(\text{OH})_3\text{Cl}$, Hg : $\gamma\text{-Fe}_2(\text{OH})_3\text{Cl}$, C : Fe_3C , se reporter Tab 2.3 p.52 pour les fiches PDF	64
2.16	Aire sous les pics de diffraction	65

2.17	Premier mode de représentation des données : cartographie DRX	68
2.18	Deuxième mode de représentation des données : profil d'évolutions spatiales et temporelles de l'aire corrigée pour le β -Fe ₂ (OH) ₃ Cl en un temps de traitement compris entre 39 min et 1h22, SM9-6424, milieu aéré ; les \circ représentent les valeurs des aires corrigées pour chaque pixel d'une cartographie accompagnée de la moyenne \bullet et de l'écart type pour une profondeur donnée et les \blacksquare représentent le rapport des moyennes des aires corrigées à un temps donné (T_n) sur le temps initial (T_0)	69
2.19	Démarche analytique d'exploitation et de représentation des données en μ -DRX obtenues sur la ligne DiffAbs	70
3.1	Micrographies optiques de quelques échantillons du corpus expérimental avant la réalisation du protocole de stabilisation	74
3.2	Micrographies et cartographies élémentaires EDS, échantillon SM9-8522	75
3.3	Analyses structurales μ -RS, échantillon SM9-8522	76
3.4	Diagrammes de diffraction obtenus dans deux zones différentes d'un même échantillon, a) forme β seule, b) mélange des formes β et γ , échantillon SM9-6424 ; fiches PDF correspondantes : H β (β -Fe ₂ (OH) ₃ Cl) : 00-034-0199, H γ (γ -Fe ₂ (OH) ₃ Cl) : 00-046-1452, C (Fe ₃ C) : 00-035-0772, A (β -FeOOH) : 01-080-1770	77
3.5	Mesures d'épaisseur de la CPC réalisées sur l'ensemble du corpus expérimental	77
3.6	Schéma du système de corrosion formé en milieu marin ; M : Métal, CPC : Couche de Produits de Corrosion, CC : Couche de Concrétion	78
3.7	Phénomènes de dégradations d'objets archéologiques à l'issue de la mise au jour	79
3.8	Analyses élémentaires EDS, échantillon SM9-5711	81
3.9	Analyses structurales μ -DRX et μ -RS, échantillon SM9-571	82

3.10 Schéma du système de corrosion après exposition à un milieu oxydant d'un objet fraîchement sorti d'un milieu marin; M : Métal, CPC : Couche de Produits de Corrosion	82
3.11 Analyses élémentaires EDS et localisation de la zone de suivi <i>in situ</i> par μ -DRX avant le début de l'étape de traitement, échantillon SM9-8522, solution aérée	85
3.12 Analyses élémentaires EDS avant le début de l'étape de traitement, échantillon SM9-6424, solution aérée	86
3.13 Analyses élémentaires EDS avant le début de l'étape de traitement, échantillon SM9-8581, solution désaérée	86
3.14 Analyses structurales μ -DRX avant le début de l'étape de traitement, échantillon SM9-8522; fiches PDF correspondantes, Hb (β -Fe ₂ (OH) ₃ Cl) : 00-034-0199, Hg (γ -Fe ₂ (OH) ₃ Cl) : 00-046-1452, A (β -FeO _{1-x} (OH) _{1+x} Cl _x) : 01-080-1770, G (α -FeOOH) : 00-029-0713, C (Fe ₃ C) : 00-035-0772; la ligne horizontale 4 équivaut à l'interface CPC / Canal, taille du pixel = 100 × 20 μm^2	88
3.15 Cartographies μ -DRX de distribution des phases et diffractogrammes des zones AOI-01 et AOI-02 avant le début de l'étape de traitement, échantillon SM9-6424; fiches PDF correspondantes, Hb (β -Fe ₂ (OH) ₃ Cl) : 00-034-0199, Hg (γ -Fe ₂ (OH) ₃ Cl) : 00-046-1452, A (β -FeO _{1-x} (OH) _{1+x} Cl _x) : 01-080-1770, G (α -FeOOH) : 00-029-0713, C (Fe ₃ C) : 00-035-0772; le haut de la cartographie de la zone AOI-01 équivaut à l'interface CPC / Canal et le haut de la cartographie de la zone AOI-02 équivaut à l'interface AOI-01 / AOI-02, taille du pixel = 100 × 20 μm^2	89
3.16 Analyses structurales μ -DRX avant le début de l'étape de traitement, échantillon SM9-8581; fiches PDF correspondantes, Hb (β -Fe ₂ (OH) ₃ Cl) : 00-034-0199, C (Fe ₃ C) : 00-035-0772; taille du pixel = 100 × 20 μm^2	90

3.17 Evolution structurale du β -Fe ₂ (OH) ₃ Cl durant l'étape de traitement, solution aérée, SM9-6424 et SM9-8522	95
3.18 Pics de diffraction choisis pour le suivi de l'évolution de la magnétite et de l'hydroxyde ferreux durant l'étape de traitement, SM9-6424 ; fiches PDF correspondantes, H (Fe(OH) ₂) : 00-013-0089, M (Fe ₃ O ₄) : 00-019-0629 . . .	97
3.19 Evolution des pics de diffraction correspondants à la rouille verte chlorurée entre 0h et 5h30 de traitement, solution aérée, SM9-6424	99
3.20 Evolution du pic de diffraction correspondant au plan cristallographique (110) de α -FeOOH entre 0h et 3h de traitement, solution aérée, SM9-6424 .	100
3.21 Evolution structurale du β -Fe ₂ (OH) ₃ Cl durant l'étape de traitement, solution désaérée, SM9-8581	102
3.22 Pics de diffraction choisis pour le suivi de l'évolution de la magnétite et de l'hydroxyde ferreux durant l'étape de traitement, SM9-8581, milieu désaéré	103
3.23 Courbes d'extraction du chlore en solution	104
3.24 Schémas de l'évolution de la CPC durant l'étape de traitement ; ZT : Zone Traitée, ZD : Zone en cours de Déchloruration, ZNT : Zone Non Traitée . .	105
3.25 Altération de la CPC au niveau de la ZT, micrographies optiques et MEB avant/après traitement, échantillons SM9-8523 et SM9-8522	108
3.26 Analyses élémentaires EDS, zone 1, échantillon SM9-6424, rinçage partiel .	111
3.27 Analyses élémentaires EDS, échantillon SM9-8573, rinçage partiel	112
3.28 Analyses structurales μ -DRX, échantillon SM9-8573, rinçage partiel	113
3.29 Cartographies hyperspectrales μ -RS, échantillon SM9-8552, sans rinçage ; échelle d'intensités : ■ min □ max	114
3.30 Analyses élémentaires EDS, échantillon SM9-8523, rinçage long	115
3.31 Analyses structurales μ -DRX après traitement, échantillon SM9-8523, rinçage long	116
3.32 Analyses élémentaires EDS, échantillon SM9-8525, sans rinçage	119
3.33 Analyses structurales μ -DRX, échantillon SM9-8525, sans rinçage	120

3.34	Analyses structurales μ -RS; taille de la cartographie : $80 \times 80 \mu\text{m}^2$, $\Delta = 8 \times 8 \mu\text{m}^2$, échantillon SM9-8541, rinçage partiel	121
3.35	Analyses élémentaires EDS, échantillon SM9-8581, rinçage long	122
3.36	Cartographies hyperspectrales μ -RS, échantillon SM9-8581, rinçage long	123
3.37	Profondeur et épaisseur des zones traitées et de déchloruration, solutions aérée et désaérée	125
3.38	Schémas des systèmes de corrosion après réalisation du protocole de stabi- lisation	126
4.1	Diagramme E-pH du fer en milieu chloruré à 25°C ; $a(\text{Cl}^-) = 0,35$ et dif- férentes activités de Fe^{2+} , domaine de stabilité de l'eau compris entre les droites (a) et (b)	133
4.2	Schémas de l'évolution de la CPC durant l'étape de traitement; ZT : Zone Traitée, ZD : Zone en cours de Déchloruration, ZNT : Zone Non Traitée	134
4.3	Profil de diffusion de l' O_2 au sein de la couche de corrosion de SM9-6424, solution aérée, 23h de traitement; hypothèse de milieu infini	136
4.4	Diagrammes E-pH du fer en milieu chloruré à 25°C ; $a(\text{Cl}^-) = 0,35$ et diffé- rentes activités de Fe^{2+} en présence de Fe_3O_4 , domaine de stabilité de l'eau compris entre les droites (a) et (b)	139
4.5	Diagrammes E-pH du fer en milieu chloruré à 25°C pour différentes activités de Cl^- et $a(\text{Fe}^{2+}) = 1 \cdot 10^{-2}$ en présence de rouille verte chlorurée (RV-Cl), domaine de stabilité de l'eau compris entre les droites (a) et (b)	142
4.6	Diagrammes E-pH du fer en milieu chloruré à 25°C ; $a(\text{Cl}^-) = 0,35$ et dif- férentes activités de Fe^{2+} en présence de Fe_3O_4 et $\alpha\text{-FeOOH}$, domaine de stabilité de l'eau compris entre les droites (a) et (b)	146
4.7	Bilan des transformations structurales lors de l'application du protocole de stabilisation; ZT : Zone Traitée, ZD : Zone en cours de Déchloruration, ZNT : Zone Non Traitée	147

4.8	Diagrammes de Pourbaix E-pH du fer en milieu chloruré à 25°C ; a(Cl ⁻) = 0,35 et différentes activités de Fe ²⁺ en présence de l'ensemble des phases rencontrées durant l'étape de traitement, domaine de stabilité de l'eau compris entre les droites (a) et (b)	150
4.9	Transformations des phases au sein de la CPC en fonction des paramètres environnementaux	151
4.10	Durée et vitesse de dissolution de β -Fe ₂ (OH) ₃ Cl, étape de traitement	153
4.11	Profondeur de début de dissolution du β -Fe ₂ (OH) ₃ Cl en fonction de la durée de l'étape de traitement pour les solutions aérée et désaérée	153
4.12	Profondeur de début de dissolution de β -Fe ₂ (OH) ₃ Cl en fonction de la racine carrée du temps de traitement et détermination d'un coefficient effectif de diffusion des ions OH ⁻	155
4.13	Comparaison des courbes de dissolution complète de β -Fe ₂ (OH) ₃ Cl	157
4.14	Cinétiques de dissolution de β -Fe ₂ (OH) ₃ Cl en fonction de la profondeur de la CPC, solutions aérée et désaérée	158
4.15	Evolution de la concentration et de la vitesse d'extraction des chlorures en solutions aérée et désaérée en fonction du temps de traitement	159
4.16	Modèles uniforme et abrupt, simulant le comportement de l'extraction des chlorures en fonction de \sqrt{t} , figure extraite de Selwyn et al. [133]	160
4.17	Modélisation de l'extraction des chlorures en fonction de \sqrt{t} par le modèle uniforme, solutions aérée et désaérée	161
4.18	Schéma simplifié de la diffusion des chlorures au travers de la couche de produits de corrosion (CPC) ; t : durée de l'étape de traitement, x : dis- tance de diffusion, C _s : quantité de Cl ⁻ définie par la distance de diffusion, C _x : quantité de Cl ⁻ au sein de la solution de traitement au temps t	162
4.19	Mesures des coefficients de diffusion effectifs des chlorures à l'aide des don- nées de déchlorurations structurale et élémentaire	163

4.20	Evolution de la CPC durant la réalisation du protocole de stabilisation, solution désaérée; A : pénétration des ions OH^- , B : dissolution de $\beta\text{-Fe}_2(\text{OH})_3\text{Cl}$, C : extraction des ions Cl^- , D : précipitation de $\text{Fe}(\text{OH})_2$, E : formation de Fe_3O_4 par réaction de Schikorr, F : pénétration de la solution de rinçage et séchage, G : formation de goethite par oxydation de $\text{Fe}(\text{OH})_2$	166
4.21	Evolution de la CPC durant l'étape de traitement, solution aérée; A : pénétration des ions OH^- , B : dissolution de $\beta\text{-Fe}_2(\text{OH})_3\text{Cl}$, C : extraction des ions Cl^- , D : précipitation de $\text{Fe}(\text{OH})_2$, E : formation de Fe_3O_4 par réaction de Schikorr, F : diffusion de l' O_2 consommé en majorité par les ions Fe^{2+} , G : diffusion de l'oxygène en faible quantité, H : formation de goethite par oxydation de $\text{Fe}(\text{OH})_2$, I : formation de Fe_3O_4 par oxydation de $\text{Fe}(\text{OH})_2$, J : accumulation de chlorures, K : formation de rouille verte chlorurée par accumulation de chlorures et légère oxydation de $\text{Fe}(\text{OH})_2$, L : diffusion de l'oxygène lors du séchage, M : formation de goethite par oxydation de $\text{Fe}(\text{OH})_2$ lors du séchage, N : formation d'akaganéite si séchage / ou de goethite si rinçage puis séchage	167
4.22	Position du front de dissolution complète modélisée par une loi en \sqrt{t} , échantillon SM9-6424, solution aérée	170
4.23	Comparaison de la déchloruration au sein de la cellule de traitement et d'un bain en atelier de conservation	170
B.1	Evolution structurale de $\beta\text{-Fe}_2(\text{OH})_3\text{Cl}$ entre 0h et 4h41 de traitement en milieu aéré, SM9-8522; la ligne horizontale associée au pixel 4 équivaut à l'interface CPC / Canal pour les cartographies T0, T2 et T4. La ligne horizontale associée au pixel 0 correspond au pixel 9 des cartographies précédentes; taille du pixel = $100 \times 20 \mu\text{m}^2$	199

B.2	Evolution structurale de $\beta\text{-Fe}_2(\text{OH})_3\text{Cl}$ entre 5h50 et 10h21 de traitement en milieu aéré, SM9-8522 ; la ligne horizontale associée au pixel 0 correspond au pixel 9 des cartographies précédentes, taille du pixel = $100 \times 20 \mu\text{m}^2$	200
B.3	Evolution structurale de $\beta\text{-Fe}_2(\text{OH})_3\text{Cl}$ entre 0h et 2h37 de traitement en milieu aéré, SM9-6424, zone AOI-01 ; la ligne horizontale 0 équivaut à l'interface CPC / Canal, taille du pixel = $100 \times 20 \mu\text{m}^2$	201
B.4	Evolution structurale de $\beta\text{-Fe}_2(\text{OH})_3\text{Cl}$ entre 2h37 et 23h50 de traitement en milieu aéré, SM9-6424, zone AOI-01 ; la ligne horizontale 0 équivaut à l'interface CPC / Canal, taille du pixel = $100 \times 20 \mu\text{m}^2$	202
B.5	Evolution structurale de $\beta\text{-Fe}_2(\text{OH})_3\text{Cl}$ entre 4h42 et 8h03 de traitement en milieu aéré, SM9-6424, zone AOI-02 ; la ligne horizontale 0 équivaut à l'interface AOI-01 / AOI-02, taille du pixel = $100 \times 20 \mu\text{m}^2$	203
B.6	Evolution structurale de $\beta\text{-Fe}_2(\text{OH})_3\text{Cl}$ entre 8h05 et 19h20 de traitement en milieu aéré, SM9-6424, zone AOI-02 ; la ligne horizontale 0 équivaut à l'interface AOI-01 / AOI-02, taille du pixel = $100 \times 20 \mu\text{m}^2$	204
B.7	Evolution structurale de $\beta\text{-FeO}_{1-x}(\text{OH})_{1+x}\text{Cl}_x$ entre 0h et 4h41 de traitement en milieu aéré, SM9-8522 ; la ligne horizontale associée au pixel 4 équivaut à l'interface CPC / Canal pour les cartographies T0, T2 et T4. La ligne horizontale associée au pixel 0 correspond au pixel 9 des cartographies précédentes ; taille du pixel = $100 \times 20 \mu\text{m}^2$	205
B.8	Evolution structurale de $\beta\text{-FeO}_{1-x}(\text{OH})_{1+x}\text{Cl}_x$ entre 5h50 et 10h21 de traitement en milieu aéré, SM9-8522 ; la ligne horizontale associée au pixel 0 correspond au pixel 9 des cartographies précédentes, taille du pixel = $100 \times 20 \mu\text{m}^2$	206
B.9	Evolution structurale de $\beta\text{-FeO}_{1-x}(\text{OH})_{1+x}\text{Cl}_x$ entre 0h et 2h37 de traitement en milieu aéré, SM9-6424, zone AOI-01 ; la ligne horizontale 0 équivaut à l'interface CPC / Canal, taille du pixel = $100 \times 20 \mu\text{m}^2$	207

B.10 Evolution structurale de $\beta\text{-FeO}_{1-x}(\text{OH})_{1+x}\text{Cl}_x$ entre 2h37 et 23h50 de traitement en milieu aéré, SM9-6424, zone AOI-01 ; la ligne horizontale 0 équivaut à l'interface CPC / Canal, taille du pixel = $100 \times 20 \mu\text{m}^2$	208
B.11 Evolution structurale de $\text{Fe}(\text{OH})_2$ entre 0h et 2h37 de traitement en milieu aéré, SM9-6424, zone AOI-01 ; la ligne horizontale 0 équivaut à l'interface CPC / Canal, taille du pixel = $100 \times 20 \mu\text{m}^2$	209
B.12 Evolution structurale de $\text{Fe}(\text{OH})_2$ entre 2h37 et 23h50 de traitement en milieu aéré, SM9-6424, zone AOI-01 ; la ligne horizontale 0 équivaut à l'interface CPC / Canal, taille du pixel = $100 \times 20 \mu\text{m}^2$	210
B.13 Evolution structurale de $\text{Fe}(\text{OH})_2$ entre 4h42 et 8h04 de traitement en milieu aéré, SM9-6424, zone AOI-02 ; la ligne horizontale 0 équivaut à l'interface AOI-01 / AOI-02, taille du pixel = $100 \times 20 \mu\text{m}^2$	211
B.14 Evolution structurale de $\text{Fe}(\text{OH})_2$ entre 8h05 et 19h20 de traitement en milieu aéré, SM9-6424, zone AOI-02 ; la ligne horizontale 0 équivaut à l'interface AOI-01 / AOI-02, taille du pixel = $100 \times 20 \mu\text{m}^2$	212
B.15 Evolution structurale de Fe_3O_4 entre 0h et 2h37 de traitement en milieu aéré, SM9-6424, zone AOI-01 ; la ligne horizontale 0 équivaut à l'interface CPC / Canal, taille du pixel = $100 \times 20 \mu\text{m}^2$	213
B.16 Evolution structurale de Fe_3O_4 entre 2h37 et 23h50 de traitement en milieu aéré, SM9-6424, zone AOI-01 ; la ligne horizontale 0 équivaut à l'interface CPC / Canal, taille du pixel = $100 \times 20 \mu\text{m}^2$	214
B.17 Evolution structurale de Fe_3O_4 entre 4h42 et 8h03 de traitement en milieu aéré, SM9-6424, zone AOI-02 ; la ligne horizontale 0 équivaut à l'interface AOI-01 / AOI-02, taille du pixel = $100 \times 20 \mu\text{m}^2$	215
B.18 Evolution structurale de Fe_3O_4 entre 8h05 et 19h20 de traitement en milieu aéré, SM9-6424, zone AOI-02 ; la ligne horizontale 0 équivaut à l'interface AOI-01 / AOI-02, taille du pixel = $100 \times 20 \mu\text{m}^2$	216

B.19 Evolution structurale de $[\text{Fe}_3^{\text{II}}\text{Fe}^{\text{III}}(\text{OH})_8]^+[\text{Cl.nH}_2\text{O}]^-$ entre 0h et 2h37 de traitement en milieu aéré, SM9-6424, zone AOI-01 ; la ligne horizontale 0 équivaut à l'interface CPC / Canal, taille du pixel = $100 \times 20 \mu\text{m}^2$	217
B.20 Evolution structurale de $[\text{Fe}_3^{\text{II}}\text{Fe}^{\text{III}}(\text{OH})_8]^+[\text{Cl.nH}_2\text{O}]^-$ entre 2h37 et 23h50 de traitement en milieu aéré, SM9-6424, zone AOI-01 ; la ligne horizontale 0 équivaut à l'interface CPC / Canal, taille du pixel = $100 \times 20 \mu\text{m}^2$	218
B.21 Evolution structurale de $[\text{Fe}_3^{\text{II}}\text{Fe}^{\text{III}}(\text{OH})_8]^+[\text{Cl.nH}_2\text{O}]^-$ entre 4h42 et 8h03 de traitement en milieu aéré, SM9-6424, zone AOI-02 ; la ligne horizontale 0 équivaut à l'interface AOI-01 / AOI-02, taille du pixel = $100 \times 20 \mu\text{m}^2$	219
B.22 Evolution structurale de $[\text{Fe}_3^{\text{II}}\text{Fe}^{\text{III}}(\text{OH})_8]^+[\text{Cl.nH}_2\text{O}]^-$ entre 8h05 et 19h20 de traitement en milieu aéré, SM9-6424, zone AOI-02 ; la ligne horizontale 0 équivaut à l'interface AOI-01 / AOI-02, taille du pixel = $100 \times 20 \mu\text{m}^2$	220
B.23 Evolution structurale de $\alpha\text{-FeOOH}$ entre 0h et 2h37 de traitement en milieu aéré, SM9-6424, zone AOI-01 ; la ligne horizontale 0 équivaut à l'interface CPC / Canal, taille du pixel = $100 \times 20 \mu\text{m}^2$, ronds noirs : pixels où la goethite est identifiée avant le début du traitement, ronds bleus : pixels où la goethite n'est pas identifiée avant le début du traitement	221
B.24 Evolution structurale de $\alpha\text{-FeOOH}$ entre 2h37 et 23h50 de traitement en milieu aéré, SM9-6424, zone AOI-01 ; la ligne horizontale 0 équivaut à l'interface CPC / Canal, taille du pixel = $100 \times 20 \mu\text{m}^2$, ronds noirs : pixels où la goethite est identifiée avant le début du traitement, ronds bleus : pixels où la goethite n'est pas identifiée avant le début du traitement	222
B.25 Evolution structurale de $\beta\text{-Fe}_2(\text{OH})_3\text{Cl}$ entre 0h et 2h45 de traitement en milieu désaéré, SM9-8581 ; le pixel (0,0) est à une distance de $140 \mu\text{m}$ l'interface CPC / Canal et le pixel (0,10) est à l'interface CPC / Canal, taille du pixel = $100 \times 20 \mu\text{m}^2$	223

B.26 Evolution structurale de $\beta\text{-Fe}_2(\text{OH})_3\text{Cl}$ entre 3h10 et 11h03 de traitement en milieu désaéré, SM9-8581; le pixel (0,0) est à une distance de 140 μm l'interface CPC / Canal et le pixel (0,10) est à l'interface CPC / Canal, taille du pixel = 100 \times 20 μm^2	224
B.27 Evolution structurale de $\text{Fe}(\text{OH})_2$ entre 0h et 2h45 de traitement en milieu désaéré, SM9-8581; le pixel (0,0) est à une distance de 140 μm l'interface CPC / Canal et le pixel (0,10) est à l'interface CPC / Canal, taille du pixel = 100 \times 20 μm^2	225
B.28 Evolution structurale de $\text{Fe}(\text{OH})_2$ entre 3h10 et 11h03 de traitement en milieu désaéré, SM9-8581; le pixel (0,0) est à une distance de 140 μm l'interface CPC / Canal et le pixel (0,10) est à l'interface CPC / Canal, taille du pixel = 100 \times 20 μm^2	226
B.29 Evolution structurale de Fe_3O_4 entre 0h et 2h45 de traitement en milieu désaéré, SM9-8581; le pixel (0,0) est à une distance de 140 μm l'interface CPC / Canal et le pixel (0,10) est à l'interface CPC / Canal, taille du pixel = 100 \times 20 μm^2	227
B.30 Evolution structurale de Fe_3O_4 entre 3h10 et 11h03 de traitement en milieu désaéré, SM9-8581; le pixel (0,0) est à une distance de 140 μm l'interface CPC / Canal et le pixel (0,10) est à l'interface CPC / Canal, taille du pixel = 100 \times 20 μm^2	228
D.1 Photos prises de l'XPAD durant une expérience de suivi <i>in situ</i> de la déchloruration d'un objet archéologique, ligne DiffAbs, synchrotron SOLEIL .	234
D.2 Détails de la technologie du détecteur XPAD	234

Liste des tableaux

1.1	Paramètres des traitements de déchloruration	22
1.2	Valeurs de coefficients de diffusion effectifs, traversant les couches de produits de corrosion d'objets archéologiques en fonte traités et non traités, déterminées à partir de la mesure de chlore en solution	33
2.1	Echantillons étudiés	44
2.2	Conditions d'analyses en μ -RS	51
2.3	Fiches PDF de référence pour μ -DRX	53
2.4	Conditions d'analyses en μ -DRX, anode tournante	55
2.5	Caractéristiques des modes macro et micro-faisceau, ligne DiffAbs	58
2.6	Caractéristiques expérimentales des suivi <i>in situ</i> , ligne DiffAbs	60
2.7	Pics de diffraction choisis pour le suivi <i>in situ</i>	64
2.8	Incertitudes de mesure sur l'aire corrigée des phases chlorurées initiales	66
2.9	Incertitudes de mesure sur l'aire corrigée des phases formées lors du traitement de déchloruration	67
3.1	Teneurs élémentaires EDS, échantillon SM9-8522	74
3.2	Epaisseur de la CPC des échantillons étudiés <i>in situ</i>	85
3.3	Teneurs élémentaires EDS des échantillons étudiés <i>in situ</i>	87
3.4	Pics de diffraction choisis pour le suivi <i>in situ</i>	92
3.5	Caractéristiques des cartographies μ -DRX de distribution spatiale des phases, échantillon SM9-8522 ; Int. : Interface	92

3.6	Caractéristiques des cartographies μ -DRX de distribution spatiale des phases, échantillon SM9-6424 ; Int. : Interface	93
3.7	Caractéristiques des cartographies μ -DRX de distribution spatiale des phases, échantillon SM9-8581 ; Int. : Interface	93
3.8	Valeurs des profondeurs et épaisseurs des échantillons traités avec une solution aérée ; épaisseur de la CPC des échantillons Tab 3.2 p.85	117
3.9	Valeurs des profondeurs et épaisseurs des échantillons traités, solution désaérée, épaisseur de la CPC des échantillons Tab 3.2 p.85	124
4.1	Paramètres des solutions de traitement	131
4.2	Evolutions de β -Fe ₂ (OH) ₃ Cl sous forme de schémas réactionnels non équilibrés	133
A.1	Caractéristiques des composés du fer ; envir. fer : environnement du fer, form. chim. : formule chimique, syst. crist. : système cristallin, résist. : résistivité, par. mai. : paramètres de maille, m. vol. : masse volumique, réf. : références	195
A.2	Caractéristiques des composés chlorurés ; form. chim. : formule chimique, syst. crist. : système cristallin, résist. : résistivité, par. mai. : paramètres, m. vol. : masse volumique, réf. : références, hydro. : hydroxychlorures	196
C.1	Equations d'équilibres des diagrammes potentiel-pH	230
C.2	Valeurs des enthalpies libres standards de formation utilisées pour les calculs thermodynamiques aux températures et pressions standards	231
D.1	Caractéristiques techniques du détecteur XPAD S540	235

Liste des symboles et abréviations

AOI	Area Of Interest
BSE	Back-Scattering Electrons
CC	Couche de Concrétion
CPC	Couche de Produits de Corrosion
DCLS	Direct Classical Least Squares component analysis
EDS	Energy Dispersive Spectroscopy
ESH	Electrode Standard à Hydrogène
FWHM	Full Width at Half Maximum
ICDD	International Center for Diffraction Data
IIC	Intensité Intégrale Corrigée
MEB	Microscopie Electronique à Balayage
MO	Microscopie Optique
PDF	Powder Diffraction Files
ROI	Region Of Interest
SE	Secondary Electrons
ZD	Zone de Déchloruration
ZNT	Zone Non Traitée
ZT	Zone Traitée
μ -DRX	Micro-Diffraction des Rayons X
μ -RS	Micro-Raman Spectroscopy
μ -XAS	Micro X-ray Absorption Spectroscopy
μ -XRF	Micro X-Ray Fluorescence

Introduction générale

L'archéologie subaquatique et sous-marine a véritablement commencé et s'est amplifiée avec l'introduction des scaphandres et autres instruments d'exploration dès le début du XIX^{ème} siècle. Au cours du temps, les pratiques se sont affinées et une archéologie dite scientifique a vu le jour avec la mise en place de techniques élaborées empruntées à l'archéologie terrestre. C'est ainsi que la découverte d'un patrimoine d'une grande richesse, couramment retrouvé dans un état de conservation exceptionnel dû aux conditions locales d'enfouissement, a pu être accomplie. Cependant, durant son enfouissement, le mobilier métallique et tout particulièrement le mobilier ferreux subit une altération contrôlée par des phénomènes de corrosion menant à la formation d'une couche de produits de corrosion. La nature de ces produits de corrosion est dépendante des paramètres environnementaux comme le taux de dioxygène dissous, le pH ou encore la présence d'éléments exogènes tel que le chlore. La mise au jour de ce mobilier archéologique ferreux s'accompagne de phénomènes de dégradation caractérisés par des fissures, gonflements et délitements de la couche de produits de corrosion impliquant la destruction irrémédiable de l'objet sur des temps plus ou moins longs. Ces phénomènes, observés à l'échelle macroscopique, sont la conséquence de processus physico-chimiques à l'échelle microscopique prenant place au sein de la couche de produits de corrosion. En effet, cette dernière est extrêmement réactive et sensible aux variations de conditions environnementales. Il est admis que la présence des ions chlorure piégés au sein des produits de corrosion participe activement à l'amplification de ces phénomènes. A dessein de stabiliser les objets archéologiques, des traitements de déchloruration basés sur l'extraction des chlorures ont été développés par les ateliers

de conservation et de restauration. Bien que ces traitements aient une efficacité avérée, un certain nombre d'interrogations demeurent, notamment concernant les mécanismes qui prennent place au sein de la couche de produits de corrosion lors de la réalisation de ces derniers. Si des approches empiriques ont été menées afin d'optimiser ces traitements, très peu d'études ont porté sur une compréhension physico-chimique détaillée de ces mécanismes. Ainsi, une meilleure connaissance de l'évolution des phases chlorurées durant le traitement et des phénomènes de transport dans la couche et donc des cinétiques d'extraction des chlorures pourraient permettre une nouvelle optimisation des traitements (durée, fiabilité, reproductibilité, etc.).

Il semble nécessaire de conjuguer deux approches afin d'appréhender le mieux possible ces divers mécanismes physico-chimiques. En premier lieu, il nous faut connaître le matériau sur lequel est réalisé le traitement. En second lieu, le comportement de l'objet lors de la réalisation du traitement de déchloruration doit être précisé. Il a été décidé d'étudier le cas de la solution d'hydroxyde de sodium, qui est l'une des solutions chimiques les plus usitées lors des traitements en ateliers de conservation et de restauration.

Jusqu'à présent, le système de corrosion sur lequel agit les traitements de déchloruration est mal connu. En effet, la majorité des études sont basées sur une caractérisation macroscopique ne permettant pas la distinction locale des différentes phases présentes au sein du système de corrosion. C'est pourquoi, dans un premier temps, nous proposons d'étudier, à l'aide de techniques micro-faisceau telles que la micro-diffraction des rayons X ou encore la microspectroscopie Raman, les systèmes de corrosion d'un corpus d'objets fraîchement sortis de fouilles et d'un corpus d'objets ayant été séchés deux ans à l'air.

Afin d'évaluer l'efficacité d'un traitement de déchloruration, l'outil le plus généralement utilisé par les scientifiques de la conservation est la courbe de déchloruration. Cette dernière représente la quantité de chlorures extraits du système de corrosion en fonction du temps de traitement. A la fin supposée d'un traitement et lorsque l'objet peut être sacrifié, il est dissous afin de quantifier les chlorures encore présents au sein de la couche de produits de corrosion. Cette approche permet d'évaluer l'action du traitement à l'échelle

macroscopique mais non d'appréhender finement les divers mécanismes physico-chimiques au sein de la couche de produits de corrosion à l'échelle microscopique durant ce traitement. Afin de palier à ce manque, une cellule spécifique a été développée permettant la réalisation d'un traitement de déchloruration par circulation d'une solution chimique et le suivi *in situ* de l'évolution structurale du système de corrosion par diffraction des rayons X en micro-faisceau sous rayonnement synchrotron. Couplé à cette approche structurale, le dosage des ions chlorure en solution permet d'établir des courbes de déchloruration. De plus, la réalisation de traitements en solutions aérée et désaérée permet de préciser le rôle du dioxygène dissous sur les processus physico-chimiques. Enfin, des analyses *ex situ* sont réalisées à la suite des étapes de lavage et de séchage permettant de mettre en lumière les processus en jeu lors de la réalisation de ces dernières. L'ensemble de ces thématiques est développé au sein de ce manuscrit qui est structuré en quatre chapitres.

Le premier chapitre, dédié à l'étude bibliographique, a pour but de préciser les connaissances actuelles sur les mécanismes de déchloruration au sein des couches de produits de corrosion des objets archéologiques de provenance sous-marine.

La méthodologie analytique suivie pour mettre en place l'ensemble des observations et expériences proposées constitue le deuxième chapitre. Elle commence par la présentation du corpus expérimental, des protocoles de stabilisation étudiés et de la démarche analytique suivie dans ce contexte. Les techniques expérimentales de caractérisation, de la microscopie optique à la microspectroscopie Raman, sont par la suite présentées. Le cœur de ce travail réside dans le suivi *in situ* de l'évolution de la couche de corrosion durant l'étape de traitement sous rayonnement synchrotron, la démarche analytique suivie, l'exploitation et la représentation des données sont plus particulièrement précisées.

Les résultats obtenus sont exposés dans le troisième chapitre. L'ensemble des caractérisations morphologique, élémentaire et structurale du corpus est tout d'abord présenté. La différence entre un système de corrosion d'un objet fraîchement sorti et d'un objet ayant subi un séchage à l'air est notamment exposé. La deuxième partie est consacrée au suivi *in*

situ par diffraction des rayons X sous micro-faisceau de l'évolution du système de corrosion lors de l'étape de traitement. Enfin, la dernière partie est focalisée sur la caractérisation *ex situ* des systèmes de corrosion à l'issue des étapes de rinçage et de séchage qui suivent l'étape de traitement.

Le quatrième chapitre est quant à lui consacrée à la discussion des résultats. Dans un premier temps, les résultats sont examinés d'un point de vue thermodynamique grâce à la confrontation à des diagrammes potentiel - pH afin de proposer une explication des évolutions structurales observées. Une approche cinétique est proposée dans un second temps et permet notamment de discuter des valeurs de coefficients de diffusion des ions chlorure au sein d'un système de corrosion. Un bilan permettant de comparer et de confronter nos résultats à ceux obtenus en ateliers de conservation et de restauration sur des objets entiers est finalement proposé.

Chapitre 1

Etude bibliographique

Sommaire

1.1	Phénomènes de dégradations macroscopiques après la mise au jour	7
1.2	Les systèmes de corrosion à l'échelle microscopique	10
1.2.1	En milieu terrestre	10
1.2.2	En milieu marin	13
1.3	Influence des conditions du milieu sur la formation des composés du fer	15
1.3.1	Evolution d'un système de corrosion en milieu aqueux chloruré .	15
1.3.2	Influence de la teneur en chlore sur l'oxydation des composés du fer en milieu aqueux	18
1.4	Extraction des chlorures	21
1.4.1	Méthodes de stabilisation	21
1.4.2	Mécanismes d'extraction des chlorures	26
1.5	Problématique de l'étude : Etude <i>in situ</i> de la déchloruration	34
1.5.1	Synthèse de l'étude bibliographique	34
1.5.2	Plan de l'étude	34

L'étude bibliographique est structurée en cinq parties. La première partie pose le contexte de l'étude en décrivant les phénomènes de dégradation observés sur un objet archéologique ferreux lors de sa mise au jour. Les deuxième et troisième parties présentent respectivement les systèmes de corrosion archéologiques observés dans les sols et en milieu marin et l'influence des paramètres environnementaux sur la formation de ces phases. La quatrième partie expose les principales méthodes de stabilisation utilisées et précise les modèles de déchloruration proposés dans la littérature pour les traitements par immersion. Enfin la cinquième et dernière partie met en place la problématique de l'étude.

1.1 Phénomènes de dégradations macroscopiques après la mise au jour

L'abandon du mobilier archéologique ferreux au sein d'un milieu d'enfouissement sur des durées séculaires conduit à la formation d'un système de corrosion comportant des phases extrêmement réactives et ce particulièrement dans le cas des objets en fer de provenance sous-marine. Cette réactivité est principalement due à la présence des ions chlorure piégés au sein du système de corrosion. Ainsi, les changements de conditions environnementales associés à la mise au jour de ce mobilier métallique implique des processus physico-chimiques au sein de la couche de produits de corrosion menant à une altération rapide et irrémédiable des objets. Dans le milieu de la conservation et de la restauration, ces processus sont associés à un phénomène dit de "corrosion active" (Fig 1.1). Ce terme a pour la première fois été employé par Zucchi et al. en 1977 [165] pour définir la présence de zones réactives à la surface des objets archéologiques en comparaison de zones supposées stables.

Le phénomène dit de "sweating" ou "weeping", terme introduit par Cronyn et al. en 1990 [33], caractérisé par la formation de gouttelettes jaunes-orangées à la surface du matériau est un des signes remarquables de cette corrosion active [134, 148] (Fig 1.1a). North [84] mesure un pH compris entre 1 et 3 et détermine une forte concentration en ions Fe^{2+} et Cl^- et relativement peu d'ions Fe^{3+} au sein de ces gouttelettes. Knight [63] et Turgoose [148] confirment ces observations et l'hypothèse initiale de Organ et al. [96], qui supposait que les gouttelettes étaient composées uniquement de FeCl_3 , est donc abandonnée. Turgoose s'intéresse aux propriétés de FeCl_2 et, étudiant notamment la déshydratation d'une solution de FeCl_2 [148], observe la formation de cristaux de sels hydratés : un chlorure de fer dihydraté ($\text{FeCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$) et un chlorure de fer tétrahydraté ($\text{FeCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$). En jouant sur le taux d'humidité relative, Turgoose [148] révèle le caractère déliquescent de ces sels. Il observe la présence de $\text{FeCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ pour des taux d'humidité relative de 0 et 15%, celle de $\text{FeCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ pour 20, 32 et 44% et identifie une solution jaunâtre accompagnée d'un

solide marron pour des taux de 55 et 80%. Richardson et al. [119] ont également déterminé une valeur critique d'humidité relative de 55,9% à 25°C pour le sel $\text{FeCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$, valeur au dessus de laquelle la concentration de $\text{FeCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ en solution diminue. Il semble donc raisonnable de supposer un lien direct entre le phénomène de weeping et les propriétés hygroscopiques de ces sels [134]. De fines coquilles sphériques à l'état solide sont notifiées à l'issue du phénomène de weeping [63]. Selwyn et al. [134] supposent que la formation de ces coquilles est due à des processus d'hydrolyse et d'oxydation des ions Fe^{2+} et Fe^{3+} menant à la génération d'oxyhydroxydes de fer à la surface des gouttes où la concentration en dioxygène dissous est favorisée. La nature de ces oxyhydroxydes dépend de la concentration en chlorures. Notamment, la précipitation d'akaganéite, une phase chlorurée notée $\beta\text{-FeO}_{1-x}(\text{OH})_{1+x}\text{Cl}_x$ ou plus simplement $\beta\text{-FeOOH}$, est observée comme produit final des processus d'hydrolyse et d'oxydation de FeCl_2 [58, 148] pour des concentrations importantes en chlorures (de l'ordre de 2 à 3,6 mol L^{-1}) [112].

L'identification d'akaganéite sur un corpus d'objets archéologiques a pour la première fois été rapportée dans la littérature par Zucchi et al. [165]. Gilberg et Seeley [48] supposent que sa formation ne se produit qu'une fois que l'objet est extrait de son milieu d'enfouissement et exposé à l'air. Cette exposition à l'air favoriserait les processus d'hydrolyse et d'oxydation de FeCl_2 comme décrit pour le phénomène de weeping [149]. Zucchi et al. [165] observent notamment que si les zones infectées d'akaganéite sont enlevées de l'objet archéologique, alors de nouveaux agrégats d'akaganéite se forment lors de l'exposition des nouvelles zones découvertes due à la présence importante de chlorures à l'interface Métal (M) / Couche de Produits de Corrosion (CPC). Selwyn et al. [134] supposent que l'oxydation de la solution de FeCl_2 contenue dans les pores de la couche de corrosion et particulièrement concentrée à l'interface M / CPC favorise la formation d'oxyhydroxydes de fer dont la nature dépend de la concentration en chlorures. Quoi qu'il en soit, la formation de ces phases provoquerait un accroissement volumique engendrant des contraintes mécaniques au sein de la couche de produits de corrosion et favorisant ainsi les phénomènes de décohésions de cette dernière (Fig 1.1b et Fig 1.1c). Enfin, la question de la stabilité

1.1 Phénomènes de dégradations macroscopiques après la mise au jour

de l'akaganéite, une fois formée, a été discutée par différents auteurs dont Ståhl et al. [140, 141], Cornell et Schwertmann [29] ou Ishikawa et al. [56]. Ils proposent notamment que les chlorures adsorbés à la surface des grains puissent être libérés relativement facilement et, sous de forts taux d'humidité relative ou lors d'un chauffage important, que les chlorures piégés au sein de la structure puissent être libérés et par conséquent provoquer l'amplification des phénomènes de corrosion.



(a) Phénomène de weeping à la surface d'une coupe transversale d'un lingot en fer forgé



(b) Enclume fortement corrodée avec couche fracturée toujours en place, figure extraite de [134]



(c) Enclume fortement corrodée avec couche fracturée enlevée révélant la présence d'akaganéite de couleur orange en contact avec le métal, figure extraite de [134]

Fig 1.1 – Signes visuels de corrosion active

La suite de cette étude bibliographique est consacrée aux études de caractérisation des systèmes de corrosion dans les sols et en milieu marin menées au cours de ces quarante dernières années.

1.2 Les systèmes de corrosion à l'échelle microscopique

Les phénomènes de corrosion active décrits dans les paragraphes précédents sont dus au relâchement des espèces chlorurées contenues dans les produits de corrosion formés lors de l'enfouissement des objets archéologiques. Ces dernières années, plusieurs études se sont attachées à décrire le système de corrosion de ces objets et plus particulièrement à identifier les phases chlorurées.

1.2.1 En milieu terrestre

L'étude d'un corpus d'objets issus d'une tombe Gallique du IV^{ème} siècle avant J.-C. (Pianetto, Forli, Italie) par Zucchi et al. [165] a permis de révéler la présence d'akaganéite $\beta\text{-FeO}_{1-x}(\text{OH})_{1+x}\text{Cl}_x$ au sein d'une matrice principalement composée de goethite $\alpha\text{-FeOOH}$ et de l'oxyde de fer magnétite Fe_3O_4 . Malheureusement, la caractérisation structurale menée à l'échelle macroscopique par diffraction des rayons X n'a pas autorisé une localisation précise de $\beta\text{-FeO}_{1-x}(\text{OH})_{1+x}\text{Cl}_x$ au sein de la couche de produits de corrosion. De plus, aucune étude de composition élémentaire n'a été menée permettant de connaître les teneurs massiques en chlore contenues au sein de l'akaganéite identifiée.

Dans le cadre d'une étude quantitative de l'élimination des chlorures, Rinuy et al. [121] ont caractérisé élémentairement et structuralement des clous Romains provenant du Württembergisches Landesmuseum de Stuttgart. Ils ont mis en évidence, en séparant la couche de produits de corrosion de la matrice métallique, que la quantité de chlorures localisés à l'interface M / CPC était presque aussi importante que celle contenue dans l'ensemble de la couche de produits de corrosion. Ils n'ont cependant pas réussi à identifier de phases chlorurées au sein de cette dernière. La raison, pour les auteurs, réside dans le fait que le prélèvement de matière était trop faible pour assurer une bonne quantification par dif-

fraction des rayons X à l'échelle macroscopique. Seules les phases α -FeOOH, γ -FeOOH et Fe_3O_4 ont été identifiées.

Deux lots de clous ferreux issus de fouilles terrestres datant du IV^{ème} siècle avant J.-C. (Marainville sur Madon, Vosges) et de l'époque Mérovingienne, du V^{ème} au VII^{ème} siècle après J.-C. (Chatel Saint Germain, Moselle) ont été analysés par Arnould-Pernot et al. [4, 6]. L'apport de la fluorescence X et de la microscopie électronique a permis de localiser le chlore à l'interface M / CPC au sein d'îlots de quelques dizaines de micromètres. L'analyse structurale par diffraction des rayons X en macro-faisceau a révélé la présence d'un mélange de Fe_3O_4 , α -FeOOH et β - $\text{FeO}_{1-x}(\text{OH})_{1+x}\text{Cl}_x$ dont la teneur en chlore, déterminée à l'aide de fluorescence X en macro-faisceau et donc à l'échelle d'un mélange, était de 10%_{atomique}.

Des études plus récentes menées à l'aide de techniques d'analyse micro-faisceau telles que la micro-diffraction des rayons X ou la microspectroscopie Raman ont mis en évidence plusieurs phases chlorurées localisées précisément au sein de la couche de produits de corrosion. Neff et al. [79, 81] ont révélé, proche de l'interface M / CPC, la présence d'akaganéite et d'une autre phase chlorurée peu citée au sein d'objets archéologiques, l'hydroxychlorure de fer β - $\text{Fe}_2(\text{OH})_3\text{Cl}$. Ainsi, dans le cadre d'études dédiées aux phases chlorurées au sein d'objets archéologiques ferreux d'origine terrestre, Reguer et al. [113, 116, 114] ont confirmé et précisé la localisation ainsi que les mécanismes de formation de ces dernières. Ces travaux ont entre autres permis la mise en place d'une typologie des systèmes de corrosion rencontrés sur un corpus de 27 objets provenant de diverses fouilles archéologiques terrestres (Fig 1.2). Il a été mis en avant que ces phases sont essentiellement localisées à l'interface M / CPC sous la forme d'îlots de composition et de structure variables et contiennent des teneurs massiques importantes en chlore, entre 2 et 10%_{mass} en ce qui concerne l'akaganéite et entre 15 et 20%_{mass} pour l'hydroxychlorure de fer β - $\text{Fe}_2(\text{OH})_3\text{Cl}$.

Au terme de cette brève revue bibliographique sur l'occurrence des phases chlorurées au sein des objets archéologiques d'origine terrestre, nous constatons que ces dernières sont identifiées et précisément localisées sous la forme d'îlots à l'interface M / CPC et peuvent contenir des teneurs massiques en chlore théoriquement suffisamment importantes pour

impliquer des processus physico-chimiques menant à une altération de l'objet. Cependant, ces zones chlorurées étant extrêmement localisées, les objets terrestres ne constituent pas un corpus d'objets adéquat pour une étude de déchloruration. Nous présentons dans la suite l'étude d'objets archéologiques de provenance sous-marine.

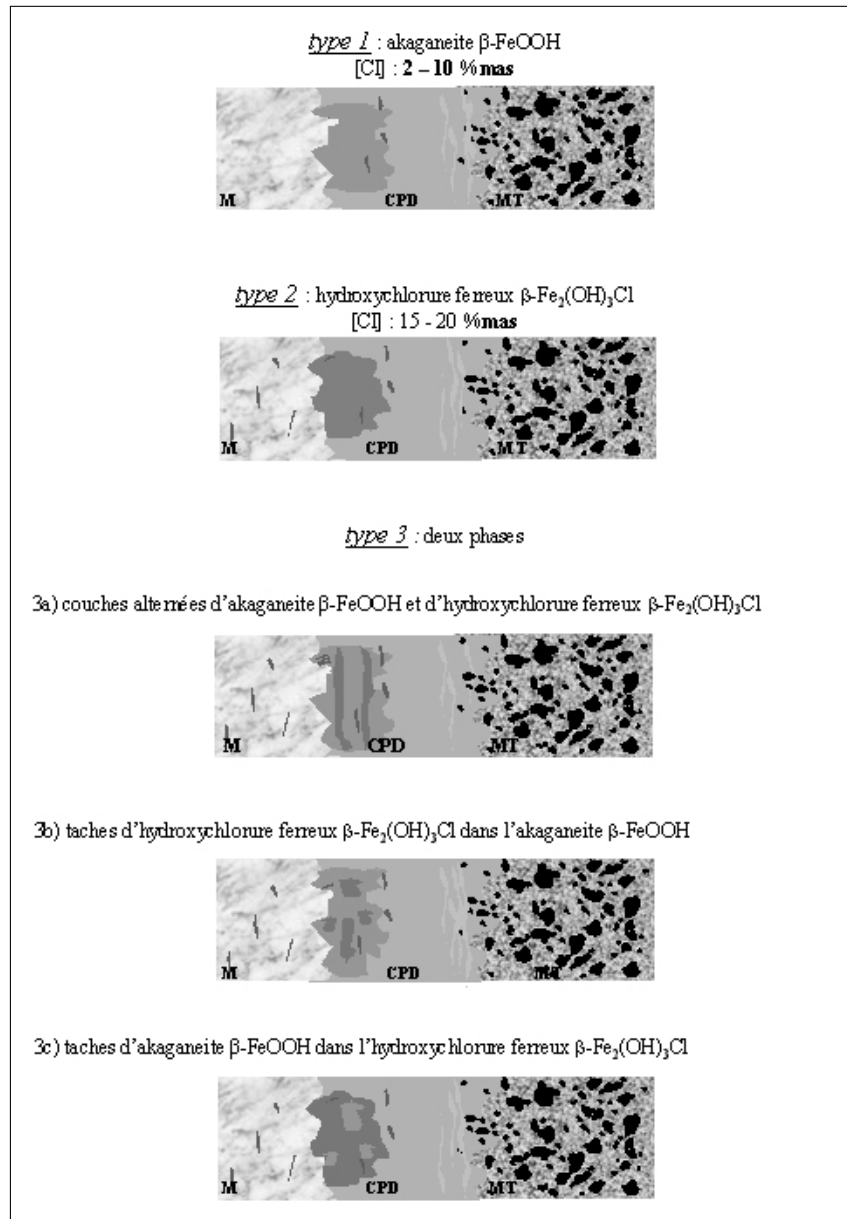


Fig 1.2 – Typologie des systèmes de corrosion présentant des phases chlorurées, échantillons de provenance terrestre; M : Métal, CPD : Couche de Produits de Corrosion, MT : Milieu Transformé; figure extraite de la thèse de S. Réguer [113]

1.2.2 En milieu marin

Assez peu d'études se sont attachées à caractériser précisément le système de corrosion développé sur des objets archéologiques en provenance d'un milieu marin. North et Pearson [85, 86] ont été les premiers à proposer une analyse structurale de la couche de produits de corrosion par diffraction des rayons X et par analyse thermique différentielle sur des boulets de canon en fonte provenant du navire Batavia, coulé en 1629 au large des côtes de l'Australie. Ils identifient un mélange d'oxyhydroxydes de fer, de cémentite (un carbure de fer, Fe_3C), de silice et de phases chlorurées : un oxychlorure de fer (FeOCl) ainsi que de faibles quantités de chlorure ferrique hydraté ($\text{FeCl}_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$).

Argo [3] remet en question la présence de FeOCl au sein des objets archéologiques sous-marin. Il étudie par diffraction des rayons X deux lots de clous du XVI^{ème} siècle (Red Bay, Labrador) fraîchement sortis de fouilles et provenant d'une épave datant de 1860 (Grand Manan, New Brunswick). Cette étude révèle la présence d'oxyhydroxydes et d'oxydes de fer tels que la goethite ($\alpha\text{-FeOOH}$), la lépidocrocite ($\gamma\text{-FeOOH}$), la magnétite (Fe_3O_4) ou encore l'hématite ($\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$) et comme seule phase chlorurée l'akaganéite ($\beta\text{-FeO}_{1-x}(\text{OH})_{1+x}\text{Cl}_x$). Il n'identifie donc pas le FeOCl par comparaison avec les diagrammes de diffraction des rayons X de la fiche ASTM (American Society for Testing and Materials) 24-1005.

Gilberg et Seeley [47] proposent la même année une étude critique des phases chlorurées au sein d'une couche de produits de corrosion d'un objet archéologique ferreux. Les auteurs confirment les doutes d'Argo concernant la présence de FeOCl tout en précisant que l'étude d'Argo [3] se basait sur un corpus d'objets en fer forgé et non sur des fontes sans pour autant justifier si ce choix de corpus pouvait influencer les résultats d'identification de FeOCl . Ils explicitent également que les données en diffraction des rayons X sur FeOCl obtenues par North et Pearson étaient incomplètes et que l'indexation d'un des pics de diffraction correspondant n'était pas juste. Cependant, ils envisagent la possibilité d'une formation de FeOCl durant les processus de corrosion lors de l'enfouissement de l'objet sous des conditions environnementales adéquates mais supposent qu'il ne peut être observé comme

produit de corrosion majoritaire compte tenu de son instabilité à l'air [47]. Ils suggèrent également que la grande majorité des chlorures présents au sein de la couche de produits de corrosion devraient être piégés au sein de la structure de l'akaganéite ou d'oxyhydroxydes peu cristallisés.

En réponse à ces deux articles, North propose une étude plus détaillée de la formation d'un système de corrosion en fonction des paramètres environnementaux tels que le pH et le potentiel redox de la solution en contact avec le métal. Il distingue notamment deux étapes dans les processus de corrosion : (i) au moment de l'immersion initiale de l'objet et ; (ii) après la formation de la couche de concrétion¹. Des mesures de pH et de potentiel redox *in situ* montrent que les conditions sous la couche de concrétion sont relativement acides et réductrices favorisant la présence d'espèces aqueuses et précipitées de fer en Fe^{2+} . Une analyse élémentaire est également menée en fonction de la profondeur au sein de la couche de produits de corrosion. Des teneurs supérieures à 13%_{mass} en chlorures sont détectées au sein de celle-ci et des teneurs importantes de soufre au niveau des concrétions. Reprenant les travaux de Gilberg et Seeley [47] sur l'identification des phases chlorurées, il admet que FeOCl ne peut vraisemblablement pas être la phase chlorurée majoritaire et propose la présence possible d'hydroxychlorures de fer ayant été découverts par Keller [57] et dont les teneurs massiques en chlore sont comprises entre 18 et 33%_{mass} sans pour autant pouvoir les identifier structurellement [84].

Une étude réalisée sur coupe transversale d'un corpus de lingots en fer forgé provenant d'une épave gallo-romaine (Bouches-du-Rhône, France) [122] a permis la première caractérisation élémentaire et structurale complète d'un système de corrosion développé en milieu marin à l'aide d'une combinaison de techniques micro-faisceau telles que la microscopie électronique à balayage, la micro-diffraction des rayons X ou encore la microspectroscopie Raman. Cette étude révèle la présence d'une couche relativement fine d'akaganéite (10 à 12 %_{mass} en chlore) comprise entre un liseré de Fe_3O_4 , considéré comme la surface originelle du matériau [12], et le reste de la couche composée d'un mélange polymorphe d'hydroxy-

1. Couche formée à la surface de l'objet à partir d'un biofilm composé d'éléments du milieu marin (calcium, silicium, etc.).

chlorures de fer dont la forme principale est $\beta\text{-Fe}_2(\text{OH})_3\text{Cl}$ (18 à 22 %_{mass} en chlore) (Fig 1.3). Cette dernière est d'ailleurs largement majoritaire au sein de ce système de corrosion.

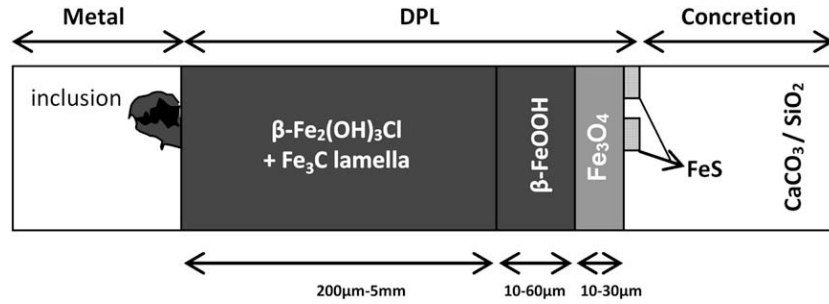


Fig 1.3 – Schéma du système de corrosion, échantillons de provenance marine ; M : Metal, DPL : Dense Products Layer ; figure extraite de [122]

Cette revue bibliographique sur les systèmes de corrosion développés en milieu marin témoigne de la nécessité de mener des études de caractérisations fines afin de déterminer les phases chlorurées majoritaires desquelles vont découler les mécanismes de déchloruration lors de la réalisation des traitements de stabilisation.

1.3 Influence des conditions du milieu sur la formation des composés du fer

1.3.1 Evolution d'un système de corrosion en milieu aqueux chloruré

La revue des transformations observées par les scientifiques de la conservation à l'échelle macroscopique et l'évolution des systèmes de corrosion caractérisés à l'échelle microscopique montrent que la présence des différentes phases semble hautement tributaire des conditions du milieu aqueux (présence de dioxygène dissous, pH, concentration en Fe^{2+} , etc.). Les travaux de Misawa et al. [75, 74] et de Cornell et Schwertmann [131, 29] sur les processus de formation des composés oxydés du fer ont permis la mise en place d'un schéma réactionnel (Fig 1.4) décrivant l'évolution des espèces en solution aqueuse. Il est ainsi constaté que suivant le pH, le taux d'oxygène dissous ou les espèces présentes en solution, différents produits de corrosion précipitent tels que des oxydes, hydroxydes ou oxyhydroxydes de fer dont les caractéristiques sont présentées Annexe A.1 p.195.

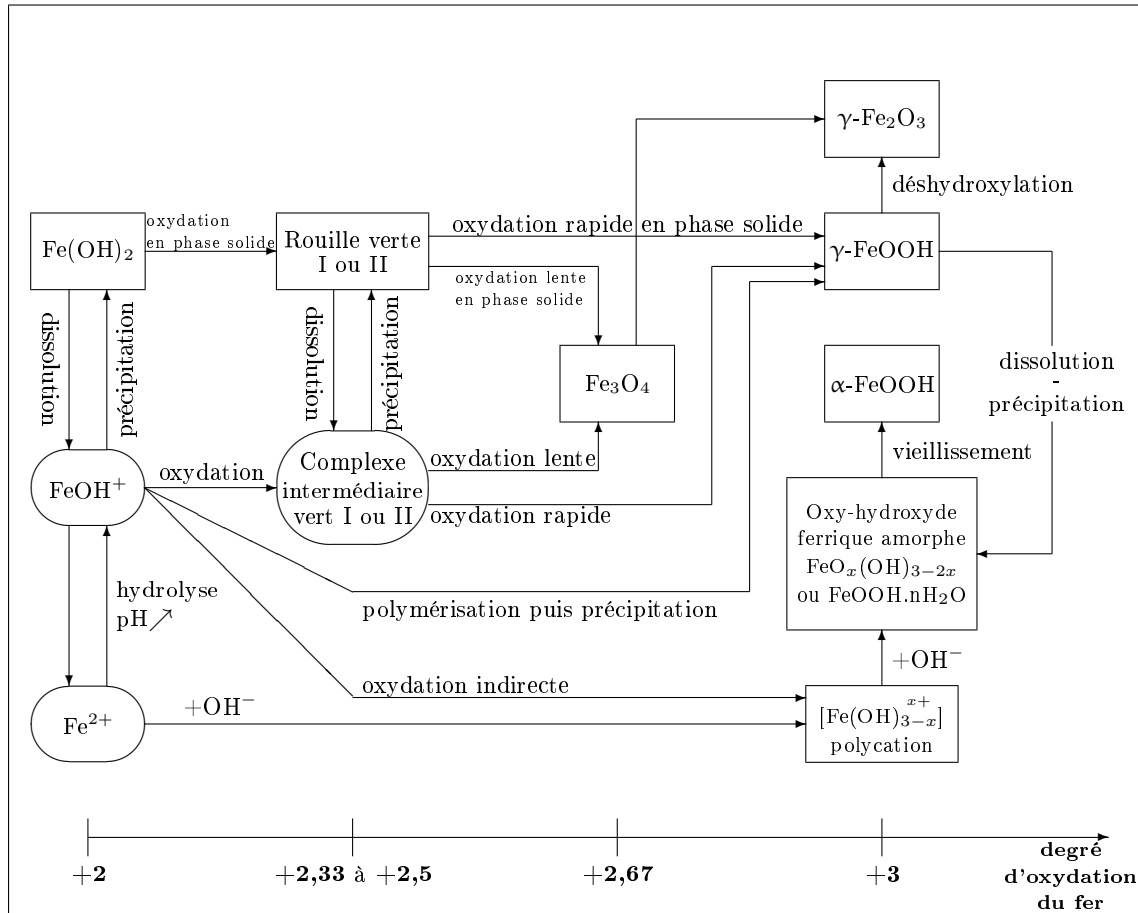


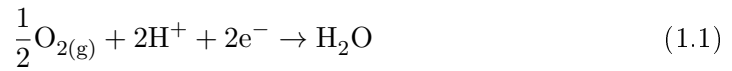
Fig 1.4 – Processus d’oxydation du fer et composés susceptibles d’apparaître, selon Misawa et al. [74]

Etablies à partir du calcul des enthalpies libres de formation des composants du système métal-électrolyte, les relations d’équilibres entre espèces chimiques sont décrites par les diagrammes d’équilibres potentiel-pH, également nommés diagrammes de Pourbaix. Sur ces diagrammes, l’axe des abscisses porte le pH et l’axe des ordonnées le potentiel redox, exprimé par rapport à l’Electrode Standard à Hydrogène (ESH).

Cette approche thermodynamique [27] permet de décrire les domaines de corrosion, d’immunité et de passivation du métal pour un système dont les caractéristiques physico-chimiques sont prédéfinies. La Fig 1.5 présente un diagramme de Pourbaix en milieu chloruré pour une activité en ions chlorure de 0,35 (valeur caractéristique d’un milieu marin) et

différentes activités en ions ferreux (1 , $1 \cdot 10^{-2}$ et $1 \cdot 10^{-4}$). Il est tracé pour une température standard de 25°C en présence des espèces précipitées $\beta\text{-Fe}_2(\text{OH})_3\text{Cl}$, $\text{Fe}(\text{OH})_2$, Fe_3O_4 et $\beta\text{-FeOOH}$. Le formalisme adopté est le suivant :

- Les limites du domaine de stabilité thermodynamique de l'eau sont représentées par deux droites en traits-pointillés (a) et (b) respectivement définies selon les équations suivantes :



- Les limites du domaine de stabilité des espèces précipitées sont représentées par des lignes continues,
- Les limites du domaine de prédominance des espèces dissoutes sont représentées par des lignes en pointillés.

Une bonne connaissance du milieu de corrosion est nécessaire afin de proposer des diagrammes d'équilibres réalistes. Cette approche thermodynamique ainsi réalisée permet d'obtenir des informations sur la stabilité des solides précipités et des espèces en solution. Nous voyons notamment que le domaine de prédominance de certaines phases chlorurées, plus particulièrement celui de $\beta\text{-Fe}_2(\text{OH})_3\text{Cl}$, est relativement petit et que de légers changements des conditions environnementales (pH, potentiel redox, (Fe^{2+}) , (Cl^-) , etc.) peuvent impliquer d'importantes modifications des systèmes contenant cette phase.

Cependant, il est nécessaire de compléter cette approche par des observations expérimentales sur l'évolution des phases afin de déterminer les caractéristiques cinétiques des différents processus.

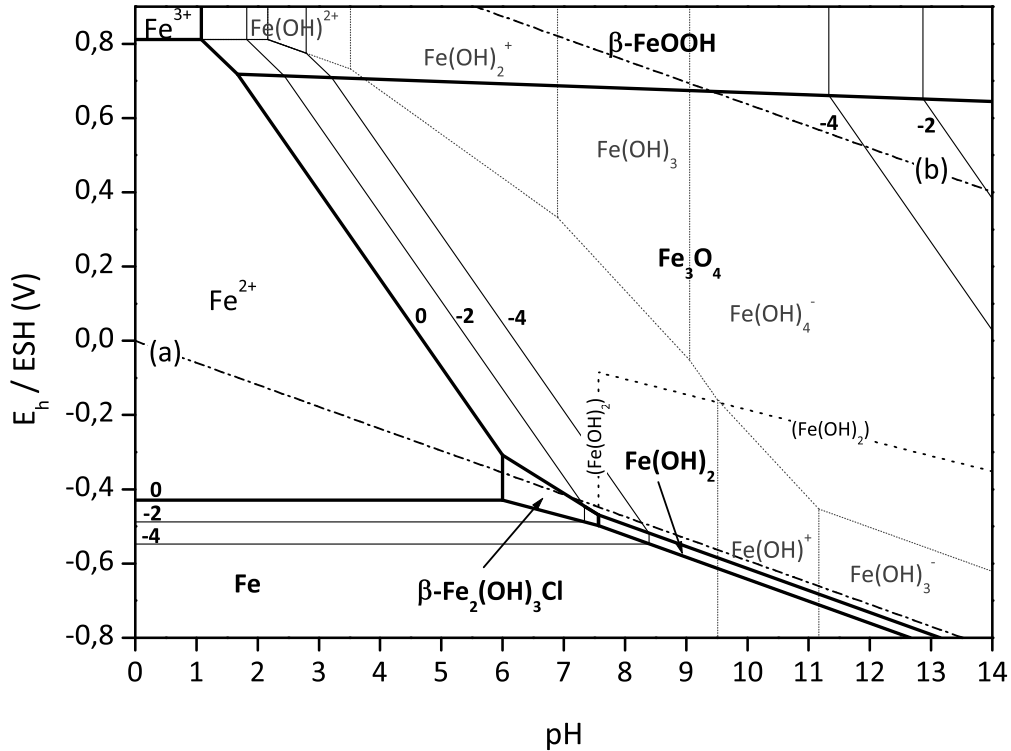


Fig 1.5 – Diagramme E-pH du fer en milieu chloruré tracé à 25°C ; $(Cl^-) = 0,35$ et $(Fe^{2+}) = 1 \cdot 10^{-2}$ et $1 \cdot 10^{-4}$ en présence de $\beta\text{-Fe}_2(\text{OH})_3\text{Cl}$, $\text{Fe}(\text{OH})_2$, Fe_3O_4 et $\beta\text{-FeOOH}$; domaine de stabilité de l'eau compris entre les droites (a) et (b) ; [27, 122]

Nous allons dans la suite nous intéresser à l'influence de la présence de chlore sur les processus d'oxydation des composés du fer en milieu aqueux.

1.3.2 Influence de la teneur en chlore sur l'oxydation des composés du fer en milieu aqueux

La formation des produits de corrosion du fer en milieu aqueux chloruré a été particulièrement étudiée par Refait et al. [111, 109, 107, 108], Genin et al. [46, 45] et Rémazeilles et al. [123]. Afin de déterminer l'influence de la concentration en chlorures sur les espèces précipitées, les auteurs ont ajouté du $\text{FeCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ de concentration variable dans une solution de NaOH de concentration fixée à $0,4 \text{ mol L}^{-1}$. Ils ont ainsi pu discriminer l'apparition des différentes phases à l'aide de techniques spectroscopiques, Mössbauer et Infrarouge

notamment, en fonction de la valeur des rapports suivants :

$$R = \frac{[\text{Fe}^{2+}]}{[\text{OH}^-]} \quad (1.3)$$

$$R' = \frac{[\text{Cl}^-]}{[\text{OH}^-]} \quad (1.4)$$

Il est observé dans un premier temps, après 24 heures d'agitation, la précipitation de l'hydroxyde ferreux $\text{Fe}(\text{OH})_2$ pour $R' \leq 1,16$, de l'hydroxychlorure de fer seul $\beta\text{-Fe}_2(\text{OH})_3\text{Cl}$ pour $R' \geq 2,25$ ou d'un mélange de $\text{Fe}(\text{OH})_2$ et de $\beta\text{-Fe}_2(\text{OH})_3\text{Cl}$ pour $1,40 \leq R' \leq 1,60$ [123]. L'oxydation rapide (réalisée par l'utilisation de H_2O_2 dans le cadre de leurs expériences) de $\text{Fe}(\text{OH})_2$ conduit à la formation d'un oxyhydroxide peu cristallisé, la feroxyhyte [11, 94]. L'oxydation rapide de $\beta\text{-Fe}_2(\text{OH})_3\text{Cl}$ conduit à la formation d'akaganéite par transformation solide - solide [123]. Une oxydation plus lente de $\text{Fe}(\text{OH})_2$ va favoriser la formation de goethite ou magnétite ou encore de rouille verte chlorurée (RV_{Cl^-}) si $R' > 1,10$ [110, 112]. Il est de plus constaté, lorsque $R' = 1,5$, que $\text{Fe}(\text{OH})_2$ évolue en $\beta\text{-Fe}_2(\text{OH})_3\text{Cl}$ sur une période de six mois. La rouille verte chlorurée est un intermédiaire et se transforme par oxydation en différentes phases en fonction de la valeur de R' : magnétite si $1,02 < R' < 1,10$, un mélange de lépidocrocite et de goethite si $1,10 < R' < 4$, un mélange de goethite et d'akaganéite si $4 < R' < 8$ ou uniquement de l'akaganéite si $R' > 8$.

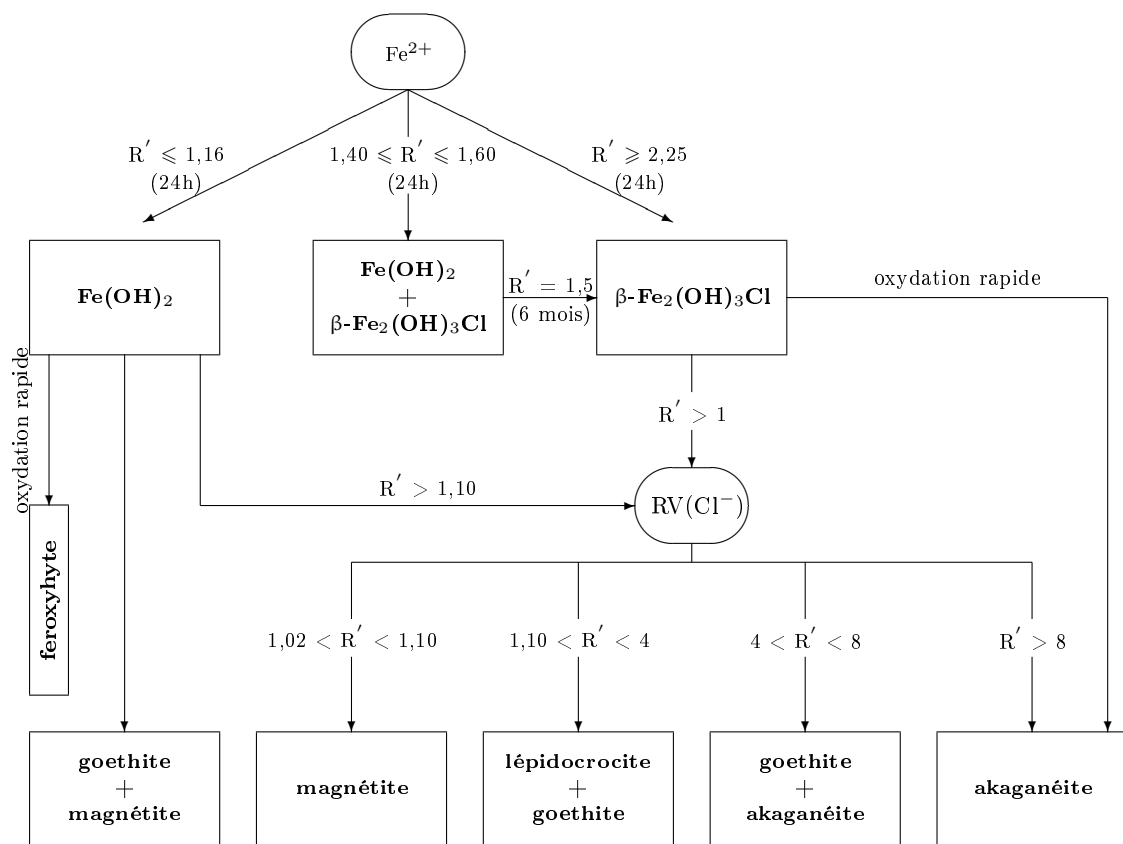


Fig 1.6 – Schéma synthétique de l'apparition des phases lors des processus d'oxydation du fer en milieu chloruré, d'après [46, 45, 111, 109, 107, 108, 123]

1.4 Extraction des chlorures

1.4.1 Méthodes de stabilisation

De nombreuses méthodes ont été expérimentées au cours de ces dernières décennies afin d'extraire les chlorures des objets archéologiques. Des méthodes d'immersion en bains chimiques à l'utilisation du plasma d'hydrogène en passant par les méthodes électrochimiques ou par l'emploi de conditions subcritiques, les scientifiques de la conservation et restauration peuvent jouer sur un grand nombre de paramètres expérimentaux afin d'optimiser ces derniers. Comme précisé dans le contexte de cette étude, l'objectif de ces méthodes est de stabiliser les objets archéologiques sur le long terme en extrayant les chlorures présents au sein du système de corrosion. Afin de quantifier l'efficacité d'un traitement, des caractéristiques ont été définies, souvent empiriquement, telles que la durée de traitement, la quantité de chlorures extraits, les dégradations provoquées sur l'objet, la reproductibilité du traitement, etc.

Le Tab 1.1 regroupe, pour quelques unes des méthodes de stabilisation ayant fait l'objet de travaux de recherche, les principaux paramètres expérimentaux et mécanismes attendus sur lesquels elles reposent.

Tab 1.1 – Paramètres des traitements de déchloration

Traitements	Paramètres expérimentaux				Mécanismes supposés		Réf.
	T°C	pH	pression	potentiel	milieu		
Sesquicarbonate de sodium	amb	9,5 - 10	atm	-0,10 V/ESH	aéré	–	[91, 100]
Hydroxyde de lithium	amb	13	atm	–	aéré	Affinité entre Li et Cl ⁻	[43, 160]
Sulfite alcalin	amb/50°C	13,5	atm	–	désaéré	Eviter les phénomènes de corrosion en solution et réduire les produits de corrosion	[48, 85, 87, 120, 121, 159, 161]
Hydroxyde de sodium	amb/80°C	13	atm	–	aéré	Bonne mobilité des OH ⁻ et passivation du métal	[55, 61, 118, 121, 132]
	amb	13,5	atm	–	désaéré	Bonne mobilité des OH ⁻ , passivation du métal et suppression de l'action de l'O ₂ (se rapprocher du sulfite alcalin sans introduire de résidus chimiques)	[161]
Electrochimique	amb	suivant la solution	atm	variable	aéré	Réduction des produits de corrosion	[24, 39, 35, 100]
Courant d'hydrogène	400/800°C	–	atm	–	désaéré	Réduction des produits de corrosion	[8, 87]
Plasma d'hydrogène	200/450°C	–	atm	–	désaéré	Réduction partielle des produits de corrosion et passivation de la surface métallique par formation d'une couche de nitrures et de carbures de fer	[4, 5, 6, 36, 103, 136, 154, 153]
Fluide subcritique (NaOH)	180°C	13,5	50 bars	–	aéré	Améliorer les propriétés de transport de la solution de traitement	[38, 49, 50, 70]

L'immersion des pièces métalliques dans des solutions chimiques a été l'une des premières méthodes de stabilisation à être mise en place. Ces techniques se basaient principalement sur une diffusion attendue des chlorures par gradient de concentration entre la couche de produits de corrosion, possédant des chlorures, et le bain initialement exempt de chlorures. North [88] est l'un des premiers à identifier un jeu de paramètres expérimentaux pouvant influencer sur l'efficacité d'un traitement par immersion, définie pour cette étude par la quantité de chlorures extraits en solution en fonction du temps de traitement : le choix de l'électrolyte, la nature du solvant, la température, le pH, l'agitation de la solution ou encore la présence d'un pré-traitement ayant pour but la réduction de la couche de produits de corrosion. Les meilleurs résultats sont obtenus avec une solution d'hydroxyde de sodium (NaOH) diluée dans de l'eau à une concentration de $0,5 \text{ mol L}^{-1}$. North, ayant testé plusieurs solutions pour des pH compris entre 8,3 et 14, impute l'efficacité de la solution de NaOH non pas au pH mais à la bonne mobilité des ions OH^- permettant une pénétration efficace de ces derniers dans la couche de produits de corrosion et favorisant ainsi l'extraction des Cl^- . North met également en avant que l'agitation de la solution peut, en fonction de la forme de l'objet, améliorer l'extraction des chlorures en favorisant le renouvellement de la solution au contact de l'objet. L'augmentation de la température semble avoir un effet positif sur l'extraction des chlorures. Cependant, compte tenu des résultats hétérogènes obtenus entre échantillons et de l'observation plus fréquente de décohésions des couches de produits de corrosion, une température ambiante est préférée. Enfin il préconise l'utilisation d'une méthode de réduction de la couche de produits de corrosion avant l'étape d'immersion principale afin d'augmenter la vitesse d'extraction des chlorures en solution par augmentation de la porosité de la couche de produits de corrosion. Il teste notamment la méthode par électrolyse, sans toutefois préciser les conditions expérimentales et sans avoir prouvé que cette méthode réduisait effectivement les produits de corrosion. De même, il utilise une méthode d'immersion dans une solution de sulfite alcalin ($0,5 \text{ M NaOH} - 0,5 \text{ M Na}_2\text{SO}_3$), méthode qu'il avait précédemment mis en place avec Pearson [85] sur un corpus d'objets

en fonte provenant de fouilles sous-marines. Cette dernière méthode fut par la suite utilisée non plus comme pré-traitement mais comme une technique de traitement à part entière.

Ainsi, Rinuy et Schweizer [121] ont appliqué cette technique à des objets ferreux provenant de fouilles terrestres. L'action et l'efficacité de ces bains étaient, pour North et Pearson, liées aux propriétés physico-chimiques de la solution telles que la bonne mobilité ionique des ions OH^- de la solution d'hydroxyde de sodium et le caractère réducteur du sulfite de sodium. Ces paramètres permettraient d'une part de désaérer la solution, évitant ainsi des reprises de corrosion du noyau métallique lors du traitement, et d'autre part pourraient réduire les hydroxydes de fer et les phases chlorurées comme l'akaganéite et favoriser la formation de magnétite. Cependant, ce mécanisme de réduction n'a été confirmé ni par Rinuy et Schweizer [121] ni par Gilberg et Seeley [48]. La formation de magnétite ne serait possible, d'après ces auteurs, qu'à condition que l'objet ne soit pas séché avant le traitement et que la couche de produits de corrosion soit encore formée de phases de degré d'oxydation du fer +2.

Plus récemment, Watkinson [161] a étudié l'effet de l'aération d'une solution chimique sur l'extraction des chlorures en solution en comparant notamment une solution de NaOH, aérée ou désaérée par bullage de N_2 et une solution de sulfite alcalin. L'utilisation d'une solution désaérée (sulfite alcalin ou NaOH désaérée par bullage de N_2) semble fournir de meilleurs résultats, d'une part en terme de quantité de chlorures extraits et d'autre part en terme de reproductibilité. Les solutions désaérées, dans la grande majorité des cas, peuvent extraire la quasi totalité des chlorures présents dans la couche de produits de corrosion et ce de façon assez reproductible (extraction moyenne de 99,5% des chlorures contenus dans la couche avec 1% de déviation standard pour la solution de NaOH désaérée et une extraction moyenne de 96,5% avec une déviation standard de 3,3% pour la solution de sulfite alcalin²). En revanche, les résultats obtenus sur un même type de corpus expérimental à l'aide d'une solution de NaOH aérée s'avèrent

2. La nombre d'échantillons analysé n'est cependant pas le même pour les deux solutions.

moins concluants, tant d'un point de vue extraction des chlorures que d'un point de vue reproductibilité. En effet, une extraction moyenne de 63,8% des chlorures contenus dans la couche avec une déviation standard de 16% est obtenue lors de la déchloruration à l'aide d'une solution de NaOH aérée. Des tests complémentaires réalisés avec des solutions de sulfite de sodium seule ou de l'eau désaérée montrent que c'est la combinaison d'une solution alcaline et d'un environnement désaéré qui fournit les meilleurs résultats.

Ainsi, d'après la littérature, la solution chimique la plus efficace semble être une solution désaérée d'hydroxyde de sodium diluée dans de l'eau à une concentration de 0,5 mol L⁻¹. La température peut être fixée à 25°C et l'agitation de la solution réalisée pour renouveler la solution en contact avec l'objet.

Cette brève revue des principes et des traitements de stabilisation montre de manière flagrante que l'optimisation des paramètres de traitement a principalement été faite de manière empirique et ne tenait que très peu compte des phases identifiées au sein de la couche de produits de corrosion et de l'évolution de leur domaine de stabilité en fonction des conditions expérimentales. Il apparaît ainsi qu'une approche essayant de comprendre finement l'influence de ces traitements sur l'évolution des phases en présence devrait permettre d'optimiser encore ces traitements, voire de choisir les mieux adaptés.

Certains auteurs ont proposé deux modèles afin d'essayer de décrire les mécanismes mis en jeu lors des traitements par immersion. Ceux-ci se basent sur les phénomènes de diffusion des espèces chlorurées à travers une couche de produits de corrosion.

1.4.2 Mécanismes d'extraction des chlorures

Avant d'exposer les deux modèles d'extraction des chlorures, un paragraphe général sur les mécanismes de diffusion est proposé.

1.4.2.1 Transport dans une couche

Les mécanismes généraux de transport d'espèces sont explicités au sein de divers ouvrages tel que celui de Philibert [104]. De nombreux travaux se sont par ailleurs intéressés à la diffusion en milieux poreux saturés en eau [150]. Ceux concernant notamment la diffusion des chlorures dans les bétons se rapprochent par certains points de la problématique de la diffusion des chlorures dans les produits de corrosion [68, 127, 126, 53].

Retenons ici que les espèces peuvent se déplacer suivant différents modes de transport :

- **convection**, mouvement de matière sous l'effet d'une contrainte mécanique,
- **diffusion**, mouvement d'une espèce sous l'effet d'un gradient de concentration,
- **migration**, mouvement d'une espèce chargée sous l'effet d'un gradient de potentiel électrique.

Dans le cas des traitements d'immersion en solutions chimiques, le transport des espèces au sein des pores saturés de la couche sera gouverné par l'effet d'un gradient de concentration, donc principalement par diffusion.

Lois de diffusion en milieux saturés

Nous considérons ici le cas de la diffusion pure au sein d'un milieu saturé en eau.

La densité de flux d'une espèce i par diffusion pure est exprimée par la première loi de Fick [32] :

$$\vec{J}_i = -D_0 \vec{\nabla} C_i \quad (1.5)$$

D_0 est le coefficient de diffusion de l'espèce i ($\text{m}^2 \text{s}^{-1}$).

La loi de conservation de la matière permet d'écrire la seconde loi de Fick [32] :

$$\frac{\partial C_i}{\partial t} = D_0 \nabla^2 C_i \quad (1.6)$$

Différents coefficients de diffusion peuvent être définis en fonction des mécanismes physico-chimiques prenant place au sein d'un milieu poreux (Fig 1.7) [90] :

- Le coefficient de diffusion dans le pore (D_p) : défini par le facteur de forme des pores (dépendant de la taille de l'espèce diffusante et des effets électrostatiques) τ qui exprime la tortuosité du milieu poreux [41, 52] et la constrictivité des pores [22].

$$D_p = \frac{1}{\tau^2} D_0 \quad (1.7)$$

- Le coefficient de diffusion apparent (D_a) : des effets de sorption [90] peuvent retarder la migration des espèces.

$$D_a = \frac{1}{R} D_p = \frac{1}{R\tau^2} D_0 \quad (1.8)$$

Avec R le coefficient de retard.

- Le coefficient de diffusion effectif (D_e) : le flux de diffusion passe par la section des pores et non par la surface totale de l'échantillon [90].

$$D_e = \epsilon' R D_a = \epsilon' D_p = \frac{\epsilon'}{\tau^2} D_0 \quad (1.9)$$

Avec ϵ' la porosité de diffusion : représente le volume des pores participant réellement à la diffusion.

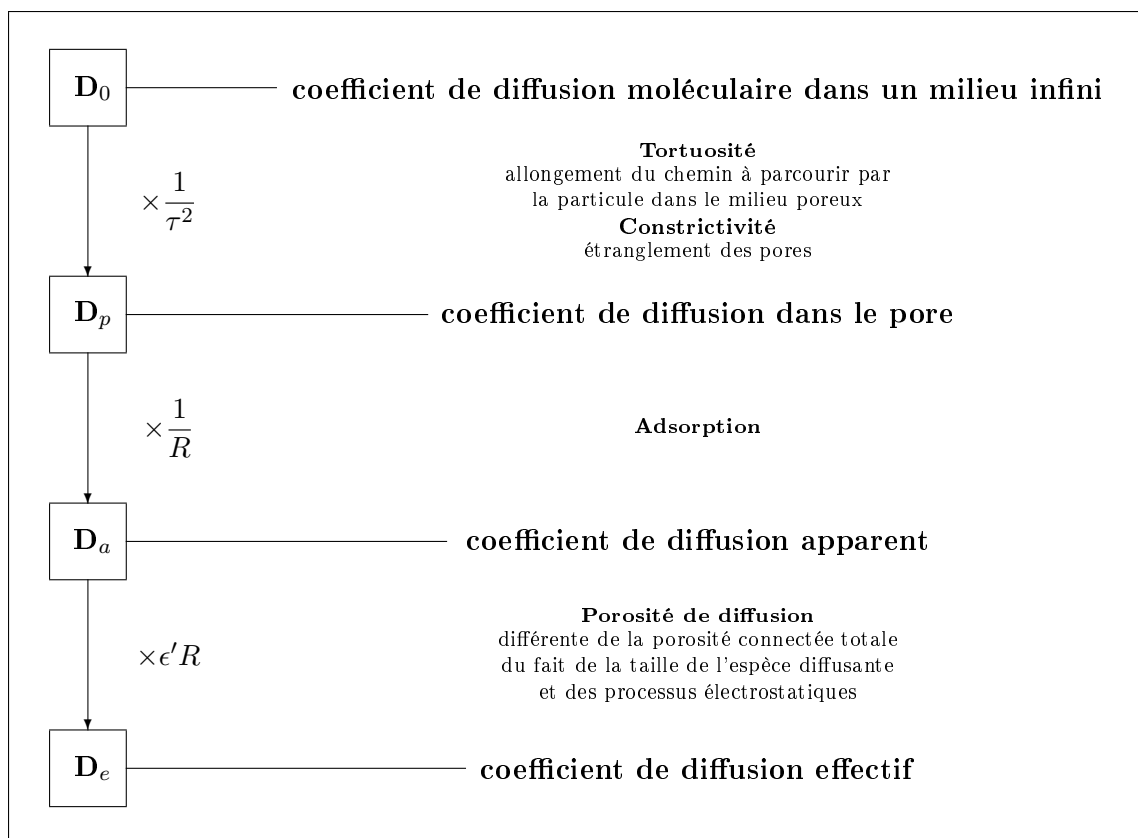


Fig 1.7 – Relations entre les coefficients de diffusion

1.4.2.2 Modèles de mécanismes d'extraction des chlorures

Les deux modèles proposés dans la littérature sur la déchloruration d'objets archéologiques ferreux ont été développés par North et al. [88] et Selwyn et al. [133]. Ils s'appuient tous deux sur des processus de diffusion pure des ions chlorure au sein d'une couche de produits de corrosion et prennent comme point de départ la seconde loi de Fick, qu'ils simplifient en considérant une diffusion uniaxiale (Fig 1.8).

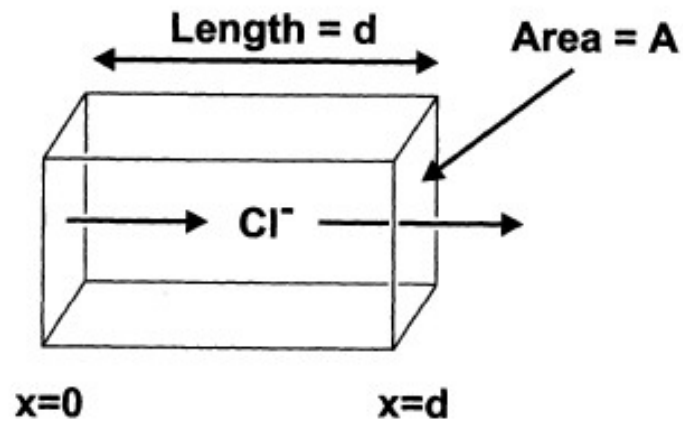


Fig 1.8 – Géométrie de diffusion uniaxiale, figure extraite de [133]

La seconde loi de Fick s'écrit dans ce cas :

$$\frac{\partial C_a}{\partial t} = D_a \left(\frac{\partial^2 C_a}{\partial x^2} \right) \quad (1.10)$$

Avec :

- C_a : concentration de l'espèce a
- t : le temps (s)
- x : la profondeur dans la couche (m)
- D_a : le coefficient de diffusion effectif de l'espèce a
- ∂ : la dérivée partielle.

Le coefficient de diffusion effectif, D_a , est dans ce cas une constante qui reflète la vitesse à laquelle l'espèce a est transportée dans la couche. Comme défini précédemment, ce coefficient est fonction de la tortuosité, de la constrictivité ainsi que de la porosité de diffusion de la couche de produits de corrosion. Les solutions mathématiques des lois de Fick sont dépendantes de la distribution de l'espèce a et de la forme du matériau à travers lequel la diffusion a lieu. Les expressions résultantes sont les modèles de diffusion qui décrivent le comportement diffusionnel de l'espèce considérée. Les deux modèles présentés ci-après sont établis à partir de la même géométrie d'objet (une même longueur de diffusion d et une même surface de diffusion A , Fig 1.8). Seule l'hypothèse de distribution des chlorures est différente. Le modèle de North et al. [88], dit modèle uniforme, est fondé sur une distribution homogène des chlorures au sein de la couche de produits de corrosion. Le modèle proposé par Selwyn et al. [133], dit modèle abrupt, est quant à lui établi sur une distribution hétérogène des chlorures, localisés à l'interface M / CPC. La Fig 1.9 décrit l'allure des courbes définies par ces deux modèles que nous allons expliciter dans les paragraphes suivants.

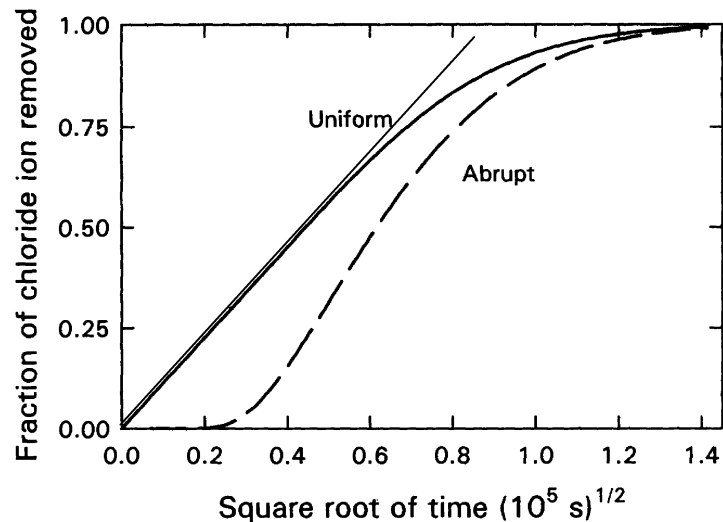


Fig 1.9 – Modèles uniforme et abrupt, simulant l'extraction des chlorures en fonction de \sqrt{t} , figure extraite de Selwyn et al. [133]

Modèle uniforme

Ce modèle [88], supposant une répartition uniforme des chlorures au sein de la couche de produits de corrosion, permet en théorie de décrire l'extraction des chlorures pour n'importe quelle forme d'objet et pour des temps de traitement courts. La fraction de la quantité totale d'ions chlorure traversant la couche sur la quantité totale d'ions chlorure présents dans le matériau s'écrit :

$$\frac{N_{\text{extraits}}(t)}{N_0} = 1 - \frac{8}{\pi^2} \sum_{n=0}^{\infty} \frac{1}{(2n+1)^2} \exp\left(-\left[\frac{(2n+1)\pi}{2d}\right]^2 D_{\text{Cl}} t\right) \quad (1.11)$$

Avec :

- $N_{\text{extraits}}(t)$: quantité de chlorures extraits en solution
- N_0 : quantité totale de chlorures contenus dans l'objet
- d : distance de diffusion (m)
- D_{Cl} : le coefficient de diffusion effectif du chlore ($\text{m}^2 \text{s}^{-1}$)
- t : durée du traitement (s)

Ce modèle permet, lorsque les données d'extraction des chlorures sont exprimées en fonction de la racine carrée du temps de traitement, d'exprimer un coefficient de diffusion effectif des ions chlorure aux premiers temps de traitement qui est fonction du coefficient directeur de la droite (voir Fig 1.9). Le coefficient directeur a s'exprime selon l'expression suivante :

$$a = \left(\frac{4D_{\text{Cl}}}{\pi d^2}\right)^{\frac{1}{2}} \quad (1.12)$$

Modèle abrupt

Le modèle abrupt est un modèle proposé par Selwyn et al. [133] pour caractériser le comportement de l'extraction des chlorures lorsque ces derniers sont localisés à l'interface M / CPC. La courbe possède un retard dans les premiers temps de traitement correspondant au temps de pénétration de la solution dans la couche de produits de corrosion et ainsi au début de l'extraction des chlorures (Fig 1.9). L'expression de la fraction de la quantité totale d'ions chlorure traversant la couche sur la quantité totale d'ions chlorure présents dans le matériau s'écrit cette fois-ci :

$$\frac{N_{\text{extraits}}(t)}{N_0} = 1 - \frac{4}{\pi} \sum_{n=0}^{\infty} \frac{(-1)^n}{(2n+1)} \exp\left(-\left[\frac{(2n+1)\pi}{2d}\right]^2 D_{\text{Cl}}(t - t_p)\right) \quad (1.13)$$

Avec :

- $N_{\text{extraits}}(t)$: quantité de chlorures extraits en solution
- N_0 : quantité totale de chlorures contenue dans l'objet
- d : distance de diffusion (m)
- D_{Cl} : le coefficient de diffusion effectif du chlore ($\text{m}^2 \text{s}^{-1}$)
- t : durée du traitement (s)
- t_p : temps pour passer le métal (s).

Le Tab 1.2 présente des ordres de grandeur de coefficients de diffusion effectif des ions chlorure déterminés au sein de couches de produits de corrosion d'objets archéologiques en fonte provenant de fouilles sous-marines [88] à partir du modèle uniforme. Ces coefficients ont été déterminés sur des objets non traités ou ayant subi un pré-traitement supposé réduire les produits de corrosion (électrolyse, solution de sulfite alcalin ou courant d'hydrogène à haute température) (Fig 1.10).

Tab 1.2 – Valeurs de coefficients de diffusion effectifs, traversant les couches de produits de corrosion d’objets archéologiques en fonte traités et non traités, déterminées à partir de la mesure de chlore en solution

nature de l'échantillon	D_e ($m^2 s^{-1}$)	références
non traités	$1 \cdot 10^{-14} - 1 \cdot 10^{-10}$	[88]
traités	$1 \cdot 10^{-9} - 1 \cdot 10^{-10}$	[88]

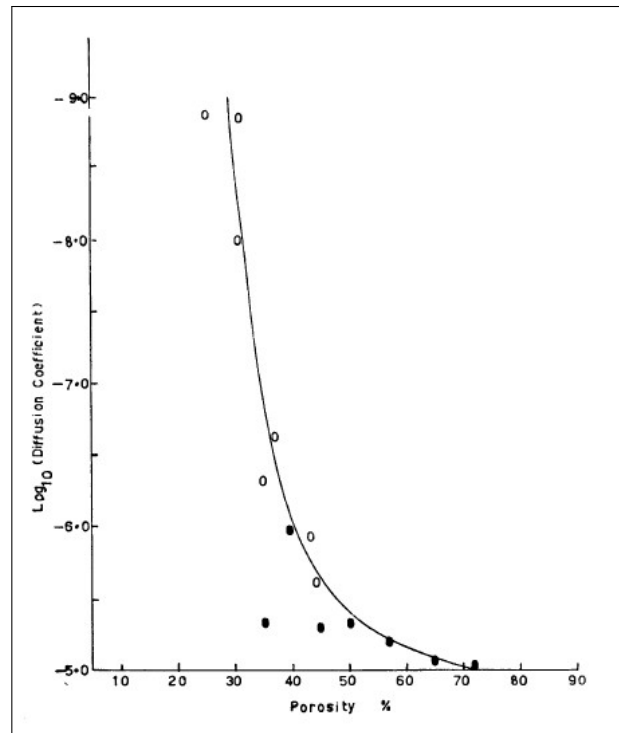


Fig 1.10 – Coefficients de diffusion effectifs pour des échantillons traités et non traités, figure extraite de [88] ; axe des abscisses : Porosité (%), axe des ordonnées : Log_{10} (coefficient de diffusion effectif)

Cependant, ces modèles sont construits sur deux limitations. La première limitation réside dans le fait de supposer que les ions chlorure diffusent à travers une épaisseur constante, autrement dit que la couche de produits de corrosion ne subit pas de perte de matière durant le traitement. La seconde limitation réside dans le fait de considérer uniquement les processus diffusionnels pour expliquer le comportement régissant l’extraction des ions chlorure. Or il se peut que d’autres processus (migration, convection, sorption, etc.) prennent place au sein de la couche de produits de corrosion.

1.5 Problématique de l'étude : Etude *in situ* de la déchloruration

1.5.1 Synthèse de l'étude bibliographique

Il existe de nombreux traitements de stabilisation dont la majeure partie s'appuie sur un principe d'immersion en bain chimique. L'une des solutions les plus usitées, compte tenu de son efficacité ainsi que de sa facilité de mise en œuvre à moindre coût, est la solution d'hydroxyde de sodium. La revue bibliographique montre par ailleurs que si des essais empiriques d'optimisation des paramètres ont été tentés, peu, voire quasiment aucune des approches n'a tenu compte de la nature des phases réellement présentes au sein de la couche de produits de corrosion ni des effets induits par la variation des conditions physico-chimiques locales (pH, aération, etc.) provoquée par le bain de déchloruration. Or les études physico-chimiques menées sur certaines des phases identifiées dans les produits de corrosion ($\beta\text{-Fe}_2(\text{OH})_3\text{Cl}$, $\beta\text{-FeO}_{1-x}(\text{OH})_{1+x}\text{Cl}_x$) montrent que leurs transformations peuvent grandement déstabiliser le système de corrosion avec notamment passage par des phases intermédiaires. Il apparait ainsi qu'une étude microstructurale *in situ* de l'évolution des produits de corrosion au cours du traitement est d'un très grand intérêt. Les récentes études menées sur les objets archéologiques à l'aide de techniques synchrotron ultra rapides telles que la $\mu\text{-DRX}$ [18, 30, 162] ouvrent la possibilité de cartographier en temps réel ces évolutions lors du traitement. C'est ce que nous proposons de faire dans la présente étude. Le fait d'accéder à des informations sur les évolutions des phases en cours d'un traitement doit par ailleurs permettre de fournir des données cinétiques aidant potentiellement à éclairer d'un jour nouveau les précédentes études sur le transport de matière dans les couches de produits de corrosion.

1.5.2 Plan de l'étude

Cette étude s'articule autour du suivi de l'évolution de la couche de produits de corrosion lors de la réalisation d'un protocole de stabilisation et est divisée en trois étapes.

La première étape décrit la caractérisation fine du système de corrosion pour un corpus d'étude composé d'objets fraîchement sortis de fouilles et après un stockage à l'air d'une durée de deux ans afin de mettre en évidence l'évolution du système de corrosion durant un entreposage à l'air. Cette caractérisation est réalisée par une combinaison de techniques micro-faisceau d'analyses structurale et élémentaire.

La seconde étape, qui constitue le cœur de notre étude, est basée sur le suivi *in situ* de l'évolution structurale du système de corrosion par diffraction des rayons X en micro-faisceau lors de la circulation d'une solution de traitement. Cette dernière, une solution de 0,5 M NaOH à température ambiante, est réalisée en milieu aéré et désaéré par bullage de N₂. En parallèle au suivi de l'évolution structurale de la couche de produits de corrosion, des dosages réguliers de la solution de traitement sont effectués afin de suivre le taux d'extraction des chlorures au sein de la solution. Les expériences sont réalisées sur la ligne de lumière DiffAbs du synchrotron SOLEIL permettant l'accomplissement de cartographies de distribution des phases sur des échelles spatiales relativement grandes en des temps relativement courts. Ces données nous permettent de discuter la thermodynamique et la cinétique des processus de déchloruration en jeu lors de l'étape de traitement, notamment les évolutions structurales des systèmes de corrosion et les vitesses des coefficients de diffusion effectifs des espèces Cl⁻ ou OH⁻.

Enfin, la troisième étape est articulée autour de la caractérisation fine des systèmes de corrosion après les étapes de rinçage et de séchage. De même que pour la première étape, une combinaison de techniques d'analyses en micro-faisceau est utilisée. Ces données nous permettent de distinguer les différents chemins d'évolution et de proposer des mécanismes post-traitements en fonction des différentes conditions expérimentales.

Chapitre 2

Méthodes expérimentales

Sommaire

2.1	Du corpus expérimental à la démarche analytique	39
2.1.1	Corpus expérimental	39
2.1.2	Protocoles de stabilisation des objets archéologiques	42
2.1.3	Démarche analytique générale	45
2.2	Caractérisations <i>ex situ</i> de la CPC	46
2.2.1	Analyses morphologiques et élémentaires	46
2.2.2	Analyses structurales	50
2.3	Suivi <i>in situ</i> de l'évolution de la CPC	56
2.3.1	Description de la ligne de lumière DiffAbs, synchrotron SOLEIL	56
2.3.2	De la démarche analytique de suivi <i>in situ</i> à l'exploitation des résultats	60

Ce chapitre est divisé en trois parties. La première partie détaille le corpus expérimental, les protocoles de stabilisation étudiés et la démarche analytique générale suivie. La deuxième partie s'attache à la description des techniques expérimentales mises en œuvre ainsi qu'à l'utilisation de ces dernières lors des caractérisations *ex situ* des couches de produits de corrosion : l'analyse morphologique assurée par la Microscopie Optique (MO) et la Microscopie Electronique à Balayage (MEB), l'analyse élémentaire réalisée par Spectrométrie Dispersive en Energie ou Energy Dispersive Spectrometry (EDS) et l'analyse structurale effectuée par une combinaison de techniques micro-faisceaux : la Diffraction des Rayons X sous micro-faisceau (μ -DRX) et la microspectroscopie Raman ou Micro-Raman Spectroscopy (μ -RS). Enfin, la dernière partie, consacrée au suivi *in situ* par (μ -DRX) de l'évolution structurale de la couche de corrosion lors de la réalisation d'un traitement, permet de décrire la ligne de lumière DiffAbs du synchrotron SOLEIL ainsi que la démarche analytique spécifique à ce suivi *in situ*.

2.1 Du corpus expérimental à la démarche analytique

Cette partie présente tout d'abord l'origine du corpus expérimental puis introduit les traitements de déchloruration étudiés dans le cadre de ce travail. Enfin, la démarche analytique suivie au cours de cette étude afin d'appréhender les processus de déchloruration au sein d'une couche de produits de corrosion sera précisée.

2.1.1 Corpus expérimental

A ce jour, une trentaine d'épaves antiques ont été répertoriées par le Département des Recherches Archéologiques Subaquatiques et Sous-Marines (DRASSM) au large des Saintes-Maries-de-la-Mer (Bouches-Du-Rhône, France) dont onze contiennent principalement un chargement de barres de fer (Fig 2.1). La quantité importante de ces demi-produits¹ en fer forgé témoigne de l'importance du réseau commercial formé autour de ce métal dans la Méditerranée occidentale entre le I^{er} siècle av. J.-C au I^{er} siècle ap. J.-C [99]. Des études archéométriques réalisées sur ces barres de fer romaines ont permis d'en préciser la provenance [31, 98]. Ainsi, plusieurs sources de production ont été identifiées dont le centre sidérurgique des Martys de la Montagne Noire².

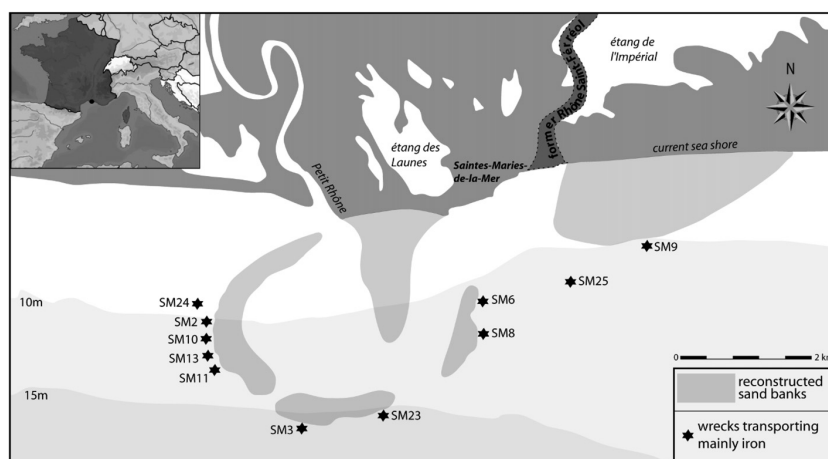


Fig 2.1 – Localisation des épaves des Saintes-Maries-de-la-Mer, Bouches-du-Rhône, France (DAO G. Pagès, relevé L. Long), figure extraite de [98]

1. Produit qui n'est pas encore complètement élaboré [99].

2. Massif montagneux du Massif central, France.

Le corpus expérimental étudié est constitué de 22 échantillons prélevés sur des barres en fer forgé provenant de l'épave SM9 découverte à 12 mètres de profondeur et à 2 miles nautiques des côtes des Saintes-Maries-de-la-Mer (Fig 2.1). Ils se déclinent sous diverses formes : barres rectilignes, à section carrée, etc.

Dans le cadre de cette étude, ces barres, également nommés lingots, sont de forme parallélépipédique massive courte ($L \approx 24$ cm, $l \approx 6$ cm, $h \approx 4$ cm, masse $\approx 3,2$ kg) ou moyenne ($L \approx 50-70$ cm, $l \approx 4,5$ cm, $h \approx 3$ cm, masse $\approx 4 - 4,5$ kg) (Fig 2.3a).

La nomenclature des échantillons est explicitée Fig 2.2. 18 échantillons proviennent du lingot SM9-85 (Fig 2.3b), 2 du lingot SM9-64 (Fig 2.3c) et 2 du lingot SM9-57 (Fig 2.3d).

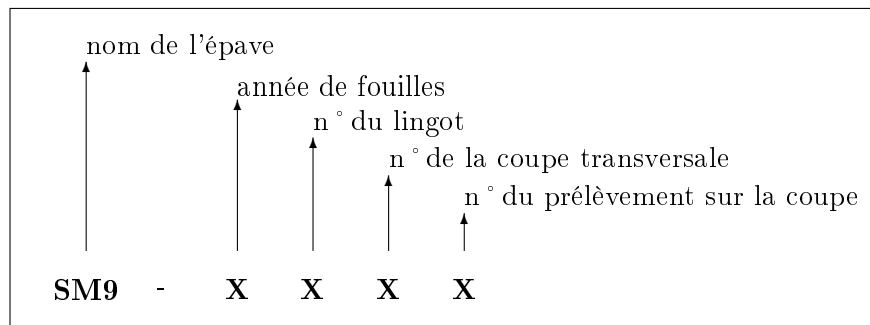
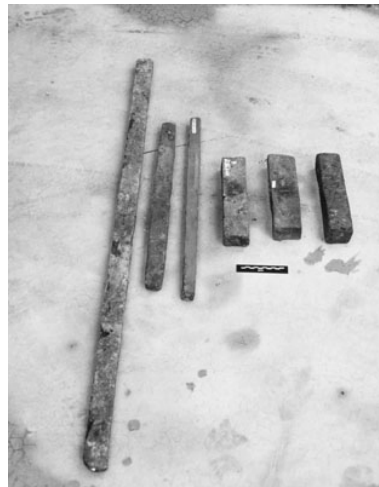
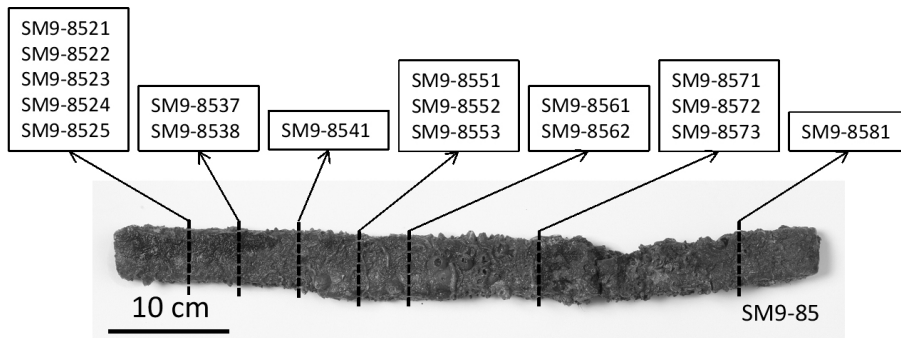


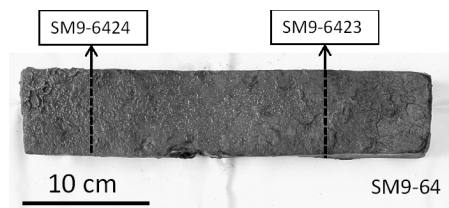
Fig 2.2 – Nomenclature des échantillons étudiés



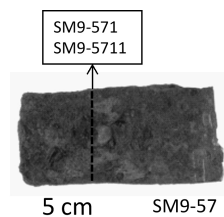
(a) Lingots provenant de l'épave SM9 du site archéologique des Saintes-Maries-de-la-Mer, photo prise par L. Long



(b) Lingot SM9-85



(c) Lingot SM9-64



(d) Lingot SM9-57

Fig 2.3 – Localisation des échantillons sur les lingots

2.1.2 Protocoles de stabilisation des objets archéologiques

Les protocoles de stabilisation des échantillons mis en place lors de ce travail ont été établis à partir des méthodes d'immersion d'objets archéologiques (voir §1.4 p.21) dans des bains alcalins [48, 87, 88, 130, 161]. Le traitement par une solution d'hydroxyde de sodium à 0,5 M (ou 2%_{mass}) et à température ambiante (noté 0,5 M NaOH_{amb}) a été plus particulièrement étudié car il demeure un des traitements les plus utilisés à ce jour au sein des ateliers de restauration et de conservation.

Au sein de ce travail, il est entendu par *protocole de stabilisation* les étapes suivantes :

- l'étape de traitement proprement dite, consistant à faire circuler (débit de 10 mL min⁻¹) dans une cellule adaptée (Fig 2.4), une solution de 0,5 M NaOH_{amb} aérée ou désaérée par bullage de diazote N₂ (débit de 200 mL min⁻¹) imposé durant 3 heures préalablement au début du traitement et conservé sur toute la durée du traitement assurant un taux d'O₂ dissous en solution < 100 ppb³ à partir d'un volume de 300 mL (volume choisi en fonction du volume de matériau à traiter),
- l'étape de rinçage, qui consiste à faire circuler une solution aérée et déionisée d'H₂O à température ambiante,
- l'étape de séchage, qui consiste à placer l'échantillon dans une étuve-dessiccateur à 50°C ou à le soumettre à un flux d'air à l'aide d'un décapeur thermique à 50°C.

Afin de réaliser les différentes étapes du protocole de stabilisation, nous avons développé une cellule de traitement spécifiquement dédiée à la réalisation du protocole de stabilisation et permettant des mesures *in situ* (Fig 2.4). Les principales étapes de réalisation de cette cellule sont les suivantes :

- mise en résine d'un échantillon dans un moule circulaire (∅25,4 mm),
- fraisage d'un canal d'une épaisseur de 20 mm mettant à nu une surface de 1 cm² de CPC et polissage de la face analysée de l'échantillon,
- mise en place d'une fenêtre de Kapton[®] (Film de polyimide de formule chimique [C₂₂H₁₀N₂O₅]_n) adhésive à la surface de la cellule garantissant son étanchéité.

3. Calculs basés sur les documents standards NACE (National Association of Corrosion Engineers) TM0284 et TM0177 et la thèse de Nasser Abdelkader [78].

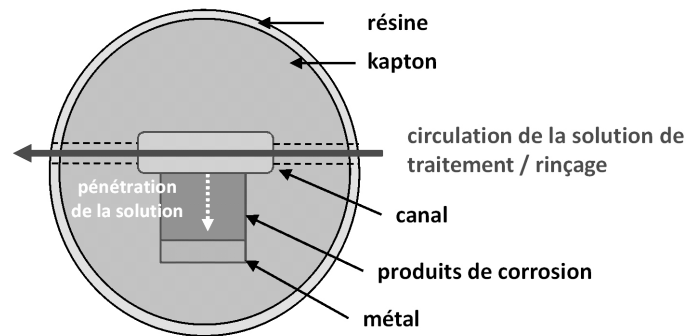


Fig 2.4 – Cellule de traitement adaptée pour les suivi *in situ* en μ -DRX

La démarche analytique des protocoles de stabilisation propose de caractériser le comportement de l'objet et notamment l'évolution structurale de la couche de corrosion lors :

- de l'étape de traitement (solution aérée ou désaérée),
- de l'étape de rinçage,
- de l'étape de séchage.

Un schéma des différents protocoles de stabilisation étudiés est présenté Fig 2.1.2.

Le chemin 1 comporte les étapes de traitement, rinçage et de séchage tandis que le chemin 2 consiste à sécher directement l'objet après l'étape de traitement.

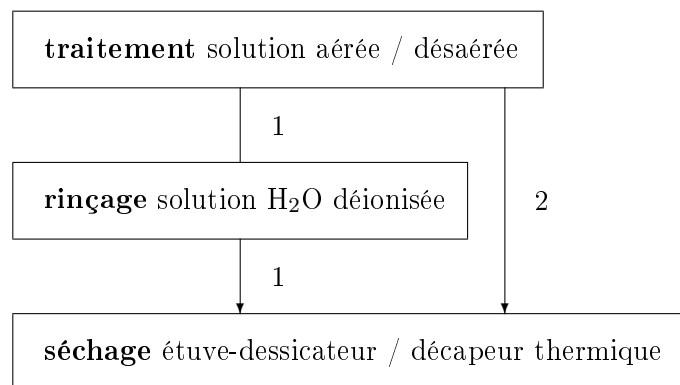


Fig 2.5 – Protocoles de stabilisation

L'ensemble des échantillons étudiés et les conditions employées pour les protocoles de stabilisation sont précisés Tab 2.1.

Tab 2.1 – Echantillons étudiés

Non traités	Traités									
	Milieu aéré					Milieu désaéré				
	rincés	non rincés	temps de traitement	temps de rinçage	rincés	non rincés	temps de traitement	temps de rinçage	de	de
SM9-8524 [▲]	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
SM9-8526 [▲]	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
SM9-571 [▲]	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
-	SM9-8573 [*]	-	11h	2min	-	-	-	-	-	-
-	SM9-8522 [*]	-	11h45	1h	-	-	-	-	-	-
-	SM9-6423 [*]	-	18h30	2min	-	-	-	-	-	-
-	SM9-8523 [*]	-	22h20	2h30	-	-	-	-	-	-
-	SM9-6424 [*]	-	24h	1h	-	-	-	-	-	-
-	SM9-8553 [*]	-	55h50	13h20	-	-	-	-	-	-
-	-	SM9-8562 [●]	2h	-	-	-	-	-	-	-
-	-	SM9-5711 [▲]	5h30	-	-	-	-	-	-	-
-	-	SM9-8551 [●]	8h	-	-	-	-	-	-	-
-	-	SM9-8552 [●]	8h	-	-	-	-	-	-	-
-	-	SM9-8563 [●]	8h	-	-	-	-	-	-	-
-	-	SM9-8521 [●]	10h	-	-	-	-	-	-	-
-	-	SM9-8571 [●]	10h	-	-	-	-	-	-	-
-	-	SM9-8537 [●]	22h30	-	-	-	-	-	-	-
-	-	SM9-8561 [*]	35h	-	-	-	-	-	-	-
-	-	SM9-8572 [●]	163h	-	-	-	-	-	-	-
-	-	-	-	-	SM9-8541 [●]	-	-	32h	5h10	-
-	-	-	-	-	SM9-8581 [*]	-	-	48h	14h30	-
-	-	-	-	-	-	SM9-8525 [*]	-	30h50	-	-

[▲] analyses *ex situ*

[●] analyses *in situ*, anode μ -DRX, laboratoire LAPA

^{*} analyses *in situ*, ligne DiffAbs, synchrotron SOLEIL

2.1.3 Démarche analytique générale

La démarche analytique générale de cette étude s'articule autour de trois étapes : la caractérisation des matériaux avant, pendant et après la réalisation du protocole de stabilisation.

La première et la dernière caractérisation sont réalisées *ex situ* en utilisant l'ensemble des méthodes de caractérisation physico-chimiques à notre disposition (détaillées dans le paragraphe suivant). Les étapes de traitement sont suivies *in situ* par μ -DRX et des dosages réguliers de la solution sont effectués puis analysés par chromatographie ionique⁴.

Un schéma de cette démarche est présenté Fig 2.6.

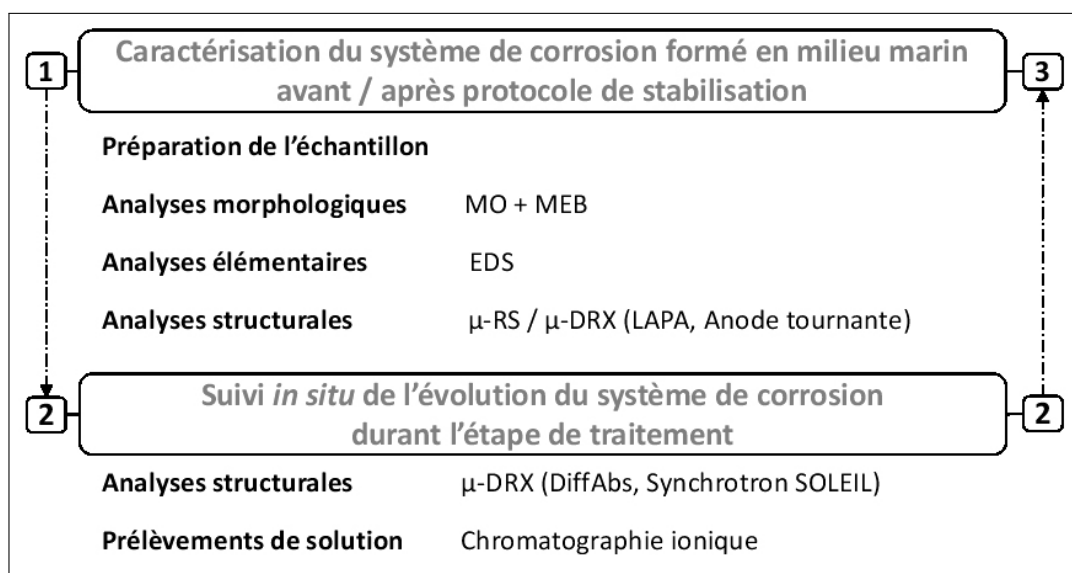


Fig 2.6 – Démarche analytique

4. Analyses réalisées par le SCA (Service Central d'Analyse) du CNRS.

2.2 Caractérisations *ex situ* de la CPC

Cette partie explicite les objectifs, principes et applications des techniques expérimentales utilisées afin de caractériser élémentairement et structuralement les échantillons avant et après la réalisation des protocoles de stabilisation.

2.2.1 Analyses morphologiques et élémentaires

Cette section décrit les techniques expérimentales d'observation et de caractérisation élémentaire employés pour étudier les couches de produits de corrosion : la Microscopie Optique (MO) et la Microscopie Electronique à Balayage (MEB) couplée à la spectroscopie à énergie dispersive ou Energy Dispersive Spectroscopy (EDS).

2.2.1.1 Microscopie Optique (MO)

Objectifs de la technique

Cette technique a pour objectif de déterminer la morphologie de la couche de produits de corrosion avant et après la réalisation des protocoles de stabilisation. Par morphologie, il est notamment entendu la détermination des épaisseurs et la mise en évidence d'un état de surface (poreuse, fracturée, dense, etc.) des couches de produits de corrosion (Fig 2.7).

Dispositif expérimental - Exploitation des données

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 MicroPublisher 3.3 RTV géré par le logiciel Scentis version 5.6 de Struers.

Les observations sont réalisées sur des échantillons enrobés dans de la résine époxy. Ces derniers sont préalablement dégrossis au papier abrasif carbure de silicium (SiC, grades 80 à 4000) lubrifiés à l'éthanol. Ils sont par la suite polis à l'aide de suspensions diamantées (3 et 1 μm). Les produits de corrosion sont observés par réflexion de la lumière, blanche ou polarisée.

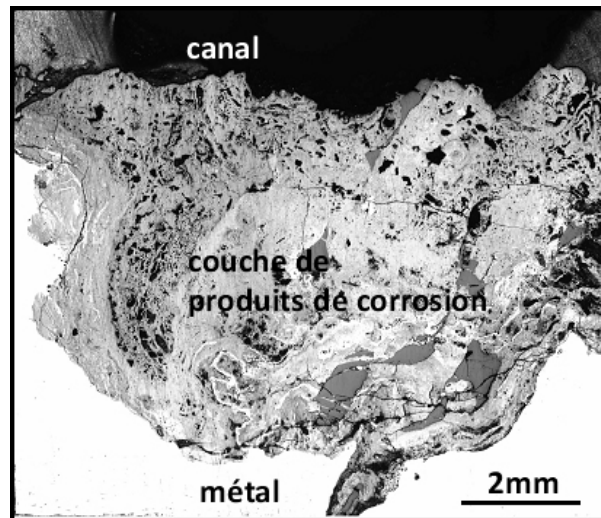


Fig 2.7 – Micrographie optique en lumière non polarisée de l'échantillon SM9-5711

2.2.1.2 Microscopie Electronique à Balayage (MEB) couplée à la Spectroscopie Dispersive en Energie (EDS)

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

Objectifs de la technique

Cette technique permet de satisfaire deux objectifs. D'une part, en complémentarité du MO, elle rend possible une étude plus fine de la morphologie de la CPC. Les images MEB permettent aussi bien de mettre en évidence la topographie et la composition élémentaire de l'échantillon. D'autre part, à l'aide de la microanalyse X, la composition élémentaire de l'échantillon est obtenue quantitativement. Elle permet donc de déterminer la localisation et la teneur des différents éléments de la CPC et donc la mise en évidence des zones déchlorurées au sein de l'échantillon après l'application des protocoles de stabilisation.

Dispositif expérimental - Exploitation des données

Le matériel utilisé pour l'imagerie est un Stereoscan 120 de Cambridge Instruments.

Le faisceau d'électron est généré par émission thermoïonique à partir d'un filament de tungstène (W) et accéléré par une tension de 15 kV. Une tension accélératrice de 6 kV a

également été employée afin d'accentuer la présence de certains éléments, notamment le sodium (Na).

Afin d'éviter les accumulations de charge à la surface de l'échantillon, une couche de carbone d'une épaisseur de 10 nm y est déposée par pulvérisation. L'interaction électrons - matière génère des électrons secondaires (Secondary Electrons noté SE) et rétrodiffusés (Back-Scattering Electrons noté BSE) captés par des détecteurs (détecteur Everhart-Thornley pour les électrons SE et jonction Shottky pour les électrons BSE) localisés dans la chambre d'analyse. Les premiers informent sur la topographie du matériau et les seconds, sensibles au numéro atomique des atomes, révèlent la composition élémentaire de l'échantillon par contraste de phase.

L'acquisition et le traitement des images MEB sont réalisés par le logiciel Maxview de Fondis Electronic.

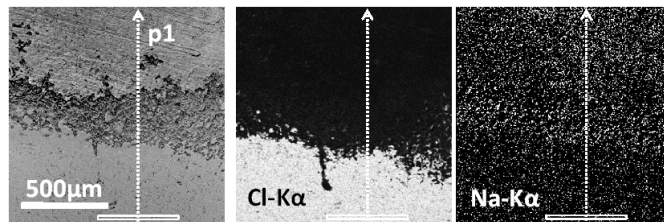
Couplé au système d'imagerie, le silicium à champ de dérive (Silicon Drift Detector, SDD) est utilisé comme détecteur EDS pour la microanalyse X élémentaire. La focalisation d'un spot d'analyse d'environ $3 \times 3 \mu\text{m}^2$ permet de sonder localement et sur quelques micromètres de profondeur la composition élémentaire de l'échantillon. Le spectre de fluorescence X obtenu possède des raies d'émission caractéristiques de chaque élément chimique contenu dans la zone d'analyse. Le détecteur est notamment muni d'une fenêtre mince en béryllium permettant le dosage des éléments légers. L'oxygène est ainsi mesuré avec une erreur relative de quelques %_{mass}. Les autres éléments sont détectés jusque 0,5 %_{mass} dans une matrice de fer avec une erreur relative respective d'environ 1 %_{mass}.

Les analyses semi-quantitatives sont assurées par la méthode itérative ZAF [106] qui prend indépendamment en compte les effets de numéro atomique (Z), d'absorption (A) et de fluorescence (F) de la matrice étudiée. L'étalonnage du détecteur pour la quantification a été réalisé sur des échantillons de référence tels que la magnétite (Fe_3O_4) et l'hématite ($\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$).

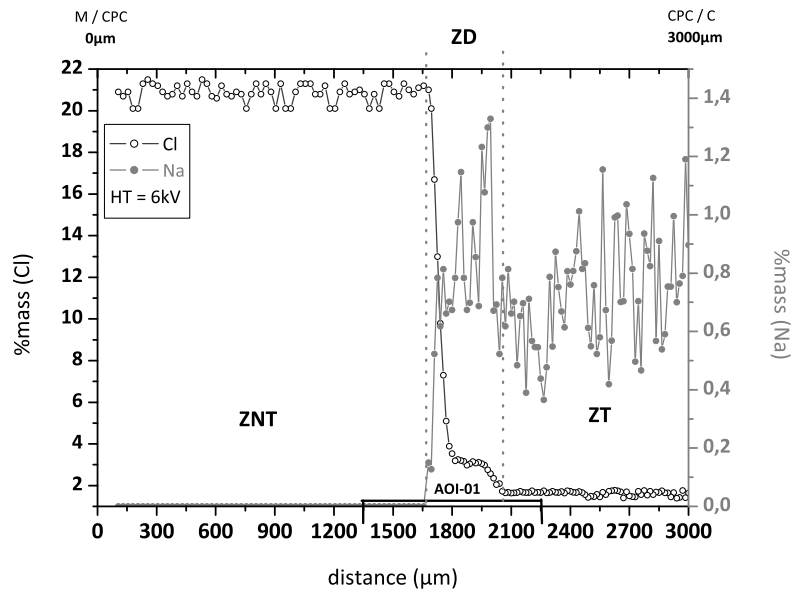
Le traitement de ces analyses élémentaires est réalisé par le logiciel Idfix développé par Fondis Electronics.

Deux techniques d'analyse EDS sont principalement utilisées :

- L'imagerie élémentaire qualitative par des cartographies X de répartition des éléments (Fig 2.8a),
- L'analyse élémentaire quantitative par pointés et profils moyennés sur des rectangles d'intégration de tailles variables (Fig 2.8b).



(a) Cartographies MEB et élémentaires d'une zone de l'échantillon SM9-8573



(b) Profil élémentaire moyenné p1, 150 pts (rectangles de $470 \times 25 \mu\text{m}^2$), $\Delta = 25 \mu\text{m}$; ZNT : Zone Non Traitée, ZD : Zone en cours de Déchloration, ZT : Zone Traitée

Fig 2.8 – Analyses élémentaires EDS, échantillon SM9-8573 traité et partiellement rincé

2.2.2 Analyses structurales

2.2.2.1 Micro-Spectroscopie Raman (μ -RS)

Le principe théorique de la spectroscopie Raman, étant détaillé dans différents ouvrages [7, 28, 67, 138], n'est pas rappelé ici.

Objectifs de la technique

Cette technique est particulièrement adaptée à l'étude des matériaux du patrimoine [139, 137] et notamment aux objets archéologiques ferreux [82, 117]. Elle permet d'une part d'identifier aussi bien les phases cristallines que les phases amorphes et d'autre part, grâce au micro-faisceau d'analyse, de sonder des volumes de quelques μm^3 et donc de caractériser de façon locale l'échantillon [10, 82, 81].

Dispositif expérimental - Exploitation des données

Le spectromètre Raman utilisé est un spectromètre Renishaw (InVia Raman Microscope) équipé d'un filtre edge et d'un réseau 2400 traits. Il est associé à un microscope optique Leica muni de cinq objectifs ($\times 5$, $\times 20$, $\times 50$, $\times 50$ longue distance et $\times 100$) permettant la visualisation de l'échantillon et la focalisation du faisceau laser. Les analyses microstructurales sont réalisées sous un rayonnement vert de longueur d'onde $\lambda = 532$ nm et une taille d'objectif $\times 50$ permettant de focaliser le laser sur une tâche de diamètre de 3 μm . Pour éviter toute modification des produits de corrosion lors de l'analyse, la puissance du laser est modulée par l'utilisation de filtres de différentes densités permettant de travailler à des valeurs inférieures à 0,4 mW [80, 117, 135]. Une caméra CCD recueille le signal Raman dont la résolution spectrale est de l'ordre de 1 cm^{-1} . La calibration en énergie du spectromètre est réalisée à l'aide d'un cristal de silicium sur la bande à $520,5 \text{ cm}^{-1}$.

Les spectres Raman sont acquis et traités par le logiciel Wire de Renishaw.

Etant donné qu'il n'existe pas de base de données de spectres Raman de référence, l'identification des phases révélées est établie par comparaison des spectres issus de la littérature [19, 37, 79, 117].

Deux modes sont principalement utilisés lors de cette étude :

- analyse structurale par pointés,
- analyse structurale par cartographies hyperspectrales [76].

La reconnaissance des spectres obtenus lors de l'application de la méthode par cartographies hyperspectrales s'effectue par l'utilisation de méthodes multivariées. Pour cette étude, la méthode DCLS (Direct Classical Least Squares component analysis) a été privilégiée [89, 164]. Elle consiste à ajuster les données expérimentales par des combinaisons linéaires de spectres Raman de références (obtenus avec le spectromètre utilisé durant l'étude sur des phases de référence dans les mêmes conditions d'analyses que les échantillons, voir Tab 2.2).

Tab 2.2 – Conditions d'analyses en μ -RS

Paramètres	Pointés	Cartographies hyperspectrales
longueur d'onde	532 nm	532 nm
puissance ^a	200 μ W	200 μ W
taille de spot	\varnothing spot = 3 μ m	\varnothing spot = 3 μ m
durée de l'acquisition	30 s / spectre	20 s / spectre

^a. la puissance est modulée en fonction du matériau : 200 μ W pour les produits de corrosion et 200 mW pour les espèces minérales (quartz et calcite)

2.2.2.2 Diffraction des Rayons X sous micro-faisceau (μ -DRX)

Le principe général de cette technique, basé sur l'interaction rayons X - matière, est détaillé dans divers ouvrages de références [2, 42, 51]. Cependant les principaux éléments de théorie sont rappelés ci-dessous.

Les rayons X sont réfléchis par les plans atomiques composant un réseau cristallin. L'interférence des ondes cohérentes diffusées par chaque atome suit la direction donnée par la loi de Bragg :

$$n\lambda = 2d_{hkl} \sin \theta \quad (2.1)$$

Avec

- n = ordre de réflexion ($n \in \mathbb{N}$),
- λ = longueur d'onde du rayonnement incident,
- d_{hkl} = distance interréticulaire, la distance entre deux plans cristallographiques hkl,
- θ = demi-angle de déviation (moitié de l'angle entre le faisceau incident et la direction du détecteur).

Un échantillon polycristallin et polyphasique fournit plusieurs pics de diffraction correspondant aux différentes phases en présence. Ainsi, à l'aide d'une base de données où la signature (c'est-à-dire la position angulaire des pics de diffraction pour une longueur d'onde donnée) de chaque phase est définie, il est possible de déterminer la composition cristalline de l'échantillon.

La base de données utilisée lors de cette étude est la PDF (Powder Diffraction Files) de l'ICDD (International Centre for Diffraction Data). Les fiches PDF servant de références sont listées Tab 2.3.

Tab 2.3 – Fiches PDF de référence pour μ -DRX

Phases	Fiches PDF	Références
Hydroxychlorure de fer β -Fe ₂ (OH) ₃ Cl	00-034-0199	[157]
Hydroxychlorure de fer γ -Fe ₂ (OH) ₃ Cl (hibbingite)	00-046-1452	[125]
Akaganéite β -FeOOH	01-080-1770	[105]
Rouille verte chlorurée [Fe ^{II} ₃ Fe ^{III} (OH) ₈] ⁺ [Cl.nH ₂ O] ⁻	00-040-0127	[155]
Hydroxyde ferreux Fe(OH) ₂	00-013-0089	[11]
Magnétite Fe ₃ O ₄	00-019-0629	[146]
Goethite α -FeOOH	00-029-0713	
Lépidocrocite γ -FeOOH	00-044-1415	
Cémentite Fe ₃ C	00-035-0772	
Fer	00-006-0696	

Objectifs de la technique

Cette technique permet de réaliser deux objectifs.

Le premier réside dans l'identification structurale des phases cristallisées des matériaux, en complément de la spectroscopie Raman avant et après la réalisation du protocole de stabilisation.

Le second est d'optimiser les paramètres des suivis *in situ* de l'étape de traitement réalisés au synchrotron. Des expériences de suivi *in situ* ont ainsi été réalisées sur anode tournante et ont notamment permis de définir une durée de déchloruration structurale moyenne et ainsi d'optimiser les dimensions des cartographies de μ -DRX effectuées sur la ligne de lumière DiffAbs du synchrotron SOLEIL.

Dispositif expérimental - Exploitation des données

Le principe général d'une anode tournante est de produire des rayons X par l'interaction entre des électrons générés lors du chauffage d'un filament (cathode) et une cible (anode). L'énergie des rayons X ainsi produits est caractéristique de l'élément constitutif de la cible. Ici l'anode est constituée de molybdène et génère des rayons X d'énergie moyenne $E_{K_{\alpha_{1,2}}} = 17,480 \text{ keV}$ ($\lambda_{K_{\alpha_{1,2}}} = 0.709 \text{ \AA}$) et dont le flux équivaut à $1 \cdot 10^6 \text{ photons s}^{-1}$. Une différence de potentiel $\Delta U = 55 \text{ kV}$ et un courant $I = 21 \text{ mA}$ assurent une puissance de 1,155 kW permettant de travailler en foyer fin (100 μm). La taille du faisceau de rayons X

issu de l'anode est réduite par un diaphragme en platine de diamètre $\varnothing 30 \mu\text{m}$. De plus, un miroir toroïdal dont la surface est recouverte d'une multicouche de tungstène/silicium (W/Si) permet de rendre le faisceau quasi monochromatique par l'élimination de la raie K_{β} . La taille finale du faisceau incident obtenu est de $V \times H = 30 \times 50 \mu\text{m}^2$ (FWHM). Dans le cadre de nos expériences l'échantillon est positionné avec un angle d'environ 5° (Fig 2.9) par rapport au faisceau incident. La taille du faisceau à la surface de l'échantillon est finalement de $V \times H = 30 \times 600 \mu\text{m}^2$ (FWHM).

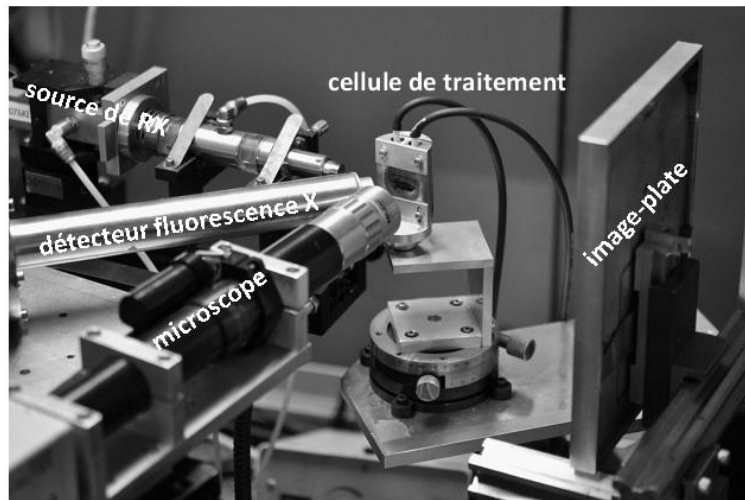
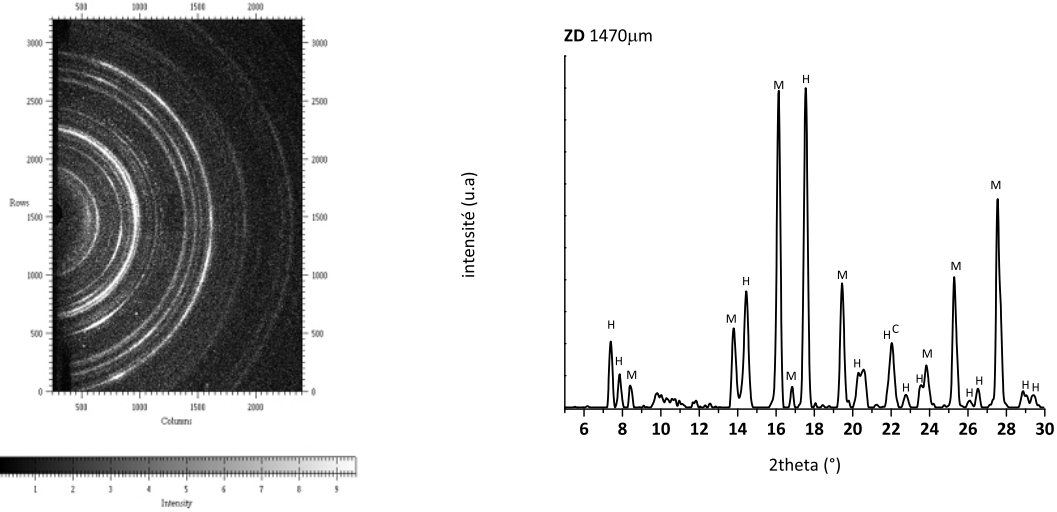


Fig 2.9 – Montage de μ -DRX, anode tournante, cellule de traitement et échantillon SM9-8523

Les rayons X diffractés sont collectés en réflexion sur un détecteur 2D « Image Plate » (Fuji). L'image acquise est ensuite numérisée à l'aide d'un scanner Molecular Dynamic dont la résolution pixellaire est de $50 \times 50 \mu\text{m}^2$ (Fig 2.10). Les diagrammes exprimant l'intensité diffractée en fonction de l'angle de Bragg ($I = f(2\theta)$) sont ensuite obtenus par intégration circulaire des anneaux de diffraction à l'aide du logiciel FIT2D développé à l'ESRF (European Synchrotron Radiation Facility) [54] et la calibration est effectuée sur des poudres de référence (oxyde de silicium SiO_2 , granulométrie 1 - 20 μm). L'indexation de ces diagrammes de diffraction est réalisée par comparaison de la position et de l'intensité des pics de diffraction avec ceux fournis par la base de données de l'ICDD et permet de

remonter à l'identification de la structure cristalline de la phase analysée.



(a) Exemple de cliché de diffraction ;
acquisition de 90 min

(b) Diagramme de diffraction correspondant par intégration circulaire ; H : $\beta\text{-Fe}_2(\text{OH})_3\text{Cl}$, M : Fe_3O_4 , C : Fe_3C , voir Tab 2.3 pour les fiches PDF correspondantes

Fig 2.10 – Cliché et diagramme de diffraction obtenus lors d'un montage en réflexion

Les valeurs des paramètres expérimentaux du montage sont présentés Tab 2.4.

Tab 2.4 – Conditions d'analyses en $\mu\text{-DRX}$, anode tournante

longueur d'onde	$\lambda = 0,709 \text{ \AA}$
énergie	$E_{K_{\alpha_{1,2}}} = 17,480 \text{ keV}$
flux	$1 \cdot 10^6 \text{ photons s}^{-1}$
contamination de la K_{β}	$< 0,3\%$
divergence	$0,30^\circ$
taille du faisceau incident (V \times H)	$30 \times 50 \text{ }\mu\text{m}^2$
taille du faisceau sur l'échantillon (V \times H)	$30 \times 600 \text{ }\mu\text{m}^2$
détecteur	image plate
durée de l'acquisition	90 min / diffractogramme
couverture angulaire en 2θ	$5 - 30^\circ$

2.3 Suivi *in situ* de l'évolution de la CPC

2.3.1 Description de la ligne de lumière DiffAbs, synchrotron SOLEIL

Les propriétés générales du rayonnement synchrotron sont exposées dans de nombreux ouvrages de base et publications [44, 163].

SOLEIL est un synchrotron de troisième génération opérant à une énergie de 2,75 GeV et permettant de couvrir un large domaine d'énergie allant de l'infrarouge aux rayons X durs. Ses caractéristiques et son application dans le domaine du patrimoine sont plus spécifiquement développées dans diverses publications [15, 13, 14].

La ligne de lumière DiffAbs [9] est dédiée à l'étude des matériaux par couplage de techniques utilisant les rayons X : la diffraction des rayons X (DRX) et les spectroscopies de fluorescence (XRF) et d'absorption des rayons X (XAS).

Le rayonnement synchrotron utilisé par cette ligne est produit par un aimant de courbure (D13-1) générant un champ magnétique permanent de 1,71 T permettant la création d'une nappe de faisceau d'ouverture angulaire de 6 mrad horizontalement.

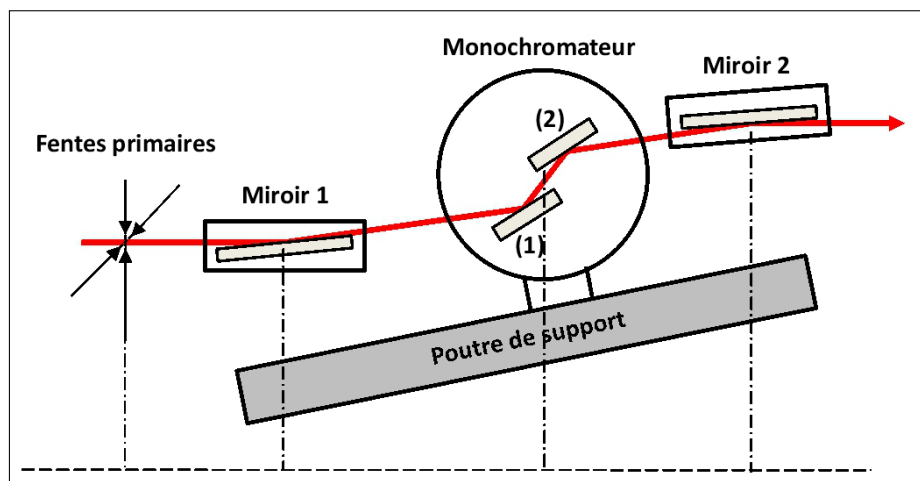
Le faisceau synchrotron issu de cette source est tout d'abord traité optiquement à l'aide d'un ensemble d'équipements optiques appelé optique principale (Fig 2.11). L'objectif de ce traitement est de collimater, focaliser et monochromatiser le faisceau.

L'optique principale est constituée par :

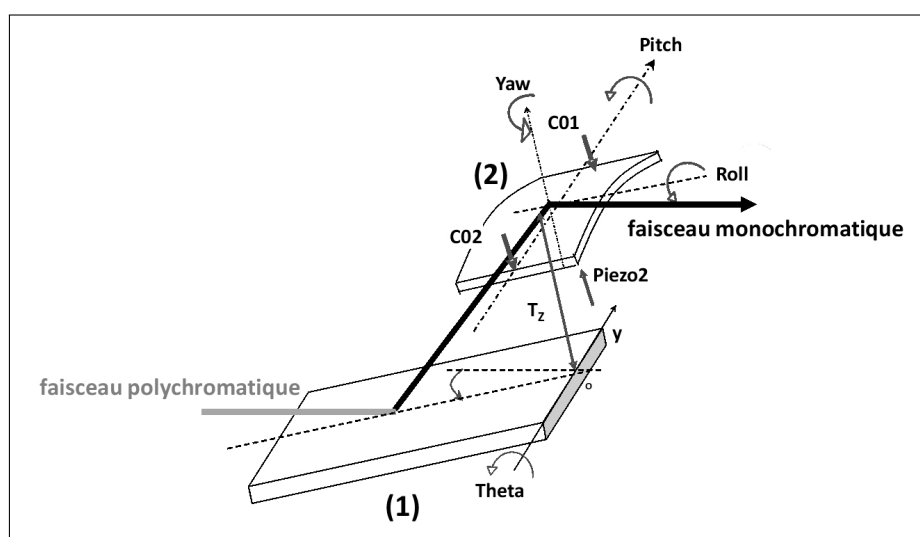
- un jeu de fentes primaires,
- un monochromateur à sortie fixe constitué de deux cristaux Si(111). Le premier permet de rendre le faisceau monochromatique. Le second rétablit le parallélisme du faisceau et le focalise sagittalement,
- deux miroirs composés d'une couche de rhodium d'une épaisseur de 500 Å déposée sur un substrat de silicium situés avant et après le monochromateur. Le premier miroir réalise la collimation du faisceau polychromatique et le second miroir la focalisation du faisceau monochromatique dans le plan vertical.

Le rayonnement monochromatique de photons X ainsi produit est ajustable en énergie entre 3 et 23 keV et admet un flux théorique, pour ce domaine d'énergie, compris entre

$1 \cdot 10^{10}$ et $1 \cdot 10^{13}$ photons s^{-1} suivant le mode utilisé (micro-faisceau ou macro-faisceau, voir Tab 2.5).



(a) Optique principale



(b) Détail du monochromateur ; (1) et (2) : cristaux Si(111), θ : angle que fait le faisceau avec la surface du cristal (1), les 3 tilts (Pitch, Roll, Yaw) permettent d'orienter cristallographiquement le cristal (2), T_z permet d'assurer une sortie fixe

Fig 2.11 – Schémas de l'optique principale et du monochromateur de la ligne DiffAbs, synchrotron SOLEIL

Une seconde optique focalisante peut être ajoutée afin de réduire encore un peu plus la taille du faisceau. Dans le domaine des rayons X, il existe plusieurs types d'optiques focalisante secondaire. Sur DiffAbs, l'optique retenue est un dispositif composé de deux miroirs de Rhodium / Silicium (Rh / Si) croisés en configuration Kirkpatrick-Baez (KB) [62] permettant de passer d'un mode macro-faisceau à un mode micro-faisceau (Fig 2.12). Les caractéristiques de ces différents modes sont présentées Tab 2.5. Cette optique présente également l'avantage d'être achromatique permettant de travailler avec les différentes techniques à disposition sur la ligne (μ -DRX, μ -XAS et μ -XRF).

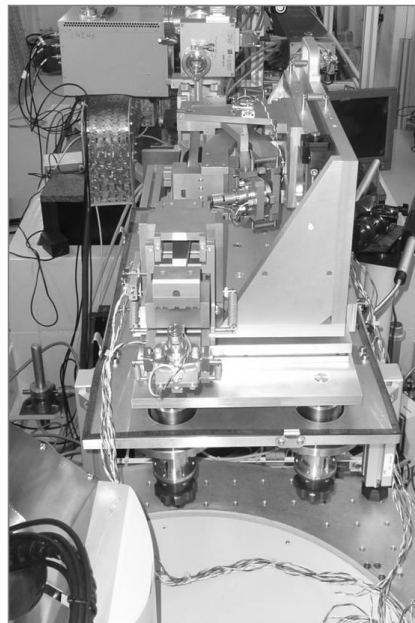


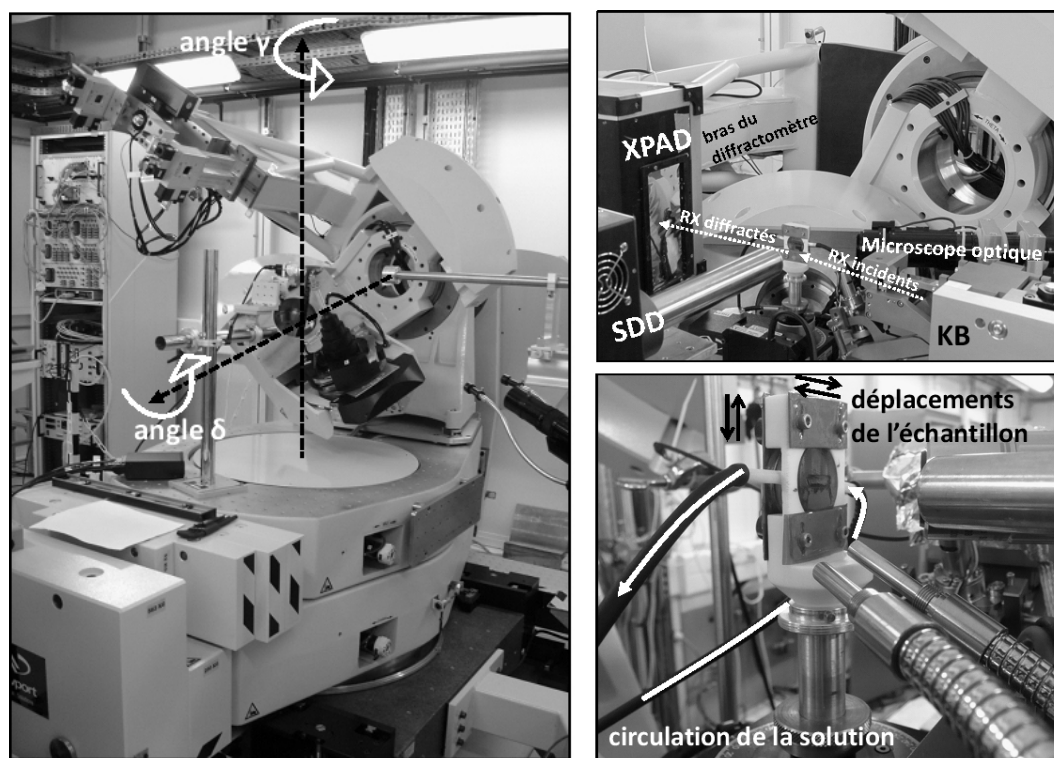
Fig 2.12 – Photo de l'optique secondaire, système Kirkpatrick-Baez, ligne DiffAbs, synchrotron SOLEIL

Tab 2.5 – Caractéristiques des modes macro et micro-faisceau, ligne DiffAbs

	Macro-faisceau	Micro-faisceau
Domaine en énergie (keV)	3 - 23	3 - 19
Taille de faisceau (H \times V) (μm^2)	300 \times 300	6 \times 10
Flux de photons (calculés à 500 mA) (photons s^{-1})	10^{12} à 10^{13}	10^{10} à 10^{11}
Divergence du faisceau (mrad)	H = 7,14 à 2,90 V = 0,54 à 0,20	H = 2,87 à 0,98 V = 6,22 à 2,14

La cellule de traitement contenant l'échantillon est placée sur le diffractomètre 6-8 cercles de la ligne DiffAbs dans un porte-échantillon monté en réflexion par rapport au faisceau de rayons X (l'angle de réflexion varie de 5 à 10° selon l'énergie utilisée). Les rayons X diffractés sont collectés par un détecteur à pixels hybrides, XPAD⁵ [21, 72, 66], positionné de manière à acquérir un domaine angulaire en 2θ de 5 à 25° comportant la majorité des pics de diffraction des phases étudiées (voir les phases correspondantes Tab 2.3 p.52). Un détecteur SDD, placé à 90° du faisceau incident, permet la collecte du spectre de fluorescence X.

L'ensemble du dispositif expérimental est présenté Fig 2.13.



(a) Diffractomètre de la station expérimentale (b) Montage pour le suivi *in situ* par μ -DRX

Fig 2.13 – Dispositif expérimental pour le suivi *in situ* par μ -DRX sur la ligne de lumière DiffAbs et détail de la cellule de traitement

5. Détecteur développé dans le cadre d'une collaboration entre le Centre de Physique des Particules de Marseille (CPPM), la ligne de lumière CRG-D2AM de l'ESRF (European Synchrotron Radiation Facility), l'institut NEEL ainsi que plusieurs lignes de lumière du synchrotron SOLEIL dont DiffAbs. Ce détecteur est commercialisé par la Société ImXPAD.

2.3.2 De la démarche analytique de suivi *in situ* à l'exploitation des résultats

Dans le cadre de cette étude, les expériences menées sur la ligne de lumière DiffAbs ont été réalisées en mode micro-faisceau afin de suivre localement l'évolution d'une couche de produits de corrosion hétérogène par nature.

Les deux principales expériences se sont déroulées selon des conditions expérimentales différentes (Tab 2.6).

Tab 2.6 – Caractéristiques expérimentales des suivi *in situ*, ligne DiffAbs

	solution aérée	solution désaérée
énergie (keV) / longueur d'onde (Å)	17,500 / 0,709	19,000 / 0,653
taille du faisceau (V × H) (μm ²)	10 × 150	5 × 172
domaine angulaire couvert (°)	5 - 25	6 - 28

Avant de détailler la démarche analytique et la méthodologie d'exploitation des résultats du suivi *in situ* de l'évolution structurale de la CPC, commençons par une évaluation des différences expérimentales entre ces deux expériences.

a) Etude comparative des expériences *in situ* par μ-DRX

Les expériences de suivi *in situ* lors de la circulation des solutions aérée et désaérée ayant été réalisées lors de sessions différentes et sur des échantillons distincts, plusieurs paramètres ont été modifiés. Ces différents paramètres expérimentaux ont une incidence sur les résultats rendant une comparaison quantitative de ces derniers délicate. En effet, le profil expérimental d'un pic de diffraction est fonction de deux contributions : une contribution instrumentale et une contribution intrinsèque au matériau liée à sa microstructure.

Sans détailler l'ensemble des paramètres expérimentaux inhérents à ces deux contributions, nous allons mettre en avant, dans le cadre de ce travail, les paramètres expérimentaux les plus limitatifs lors des changements de dispositif expérimental entre les deux expériences.

Trois jeux de paramètres expérimentaux correspondant à l'instrument, ici la source

et le détecteur XPAD, au matériau et à l'interaction matériau / dispositif expérimental peuvent être détaillés :

1. Contribution de l'instrument

(a) La source

- Le flux du faisceau incident varie selon la longueur d'onde du rayonnement λ et joue sur l'intensité diffractée : il s'avère que les flux sont relativement proches entre les deux expériences, évalués respectivement à $F_{\text{aere}} = 1,19 \cdot 10^9 \text{ cps s}^{-1}$ et $F_{\text{desaere}} = 8,39 \cdot 10^8 \text{ cps s}^{-1}$,
- Divergence du faisceau due à l'optique KB jouant sur la largeur des pics de diffraction : dans notre cas l'angle d'incidence des miroirs du KB dans le plan vertical est de 3 mrad pour les deux expériences,
- Polarisation du faisceau jouant sur l'intensité diffractée,

(b) Le détecteur XPAD

- La position spatiale définie par les angles δ et γ et l'entailage des modules implique un ombrage de certaines zones du détecteur (voir Annexe D p.233) : ce problème est résolu par l'application de corrections géométriques et d'intensités effectuées sur les clichés brutes des anneaux de diffraction.

2. Contribution du matériau

- Taille des cristallites et microdéformations jouant sur la largeur et la position angulaire des pics de diffraction,
- Constitution physico-chimique de la matrice impliquant des phénomènes d'absorption des rayons X

3. Contribution de l'interaction matériau / dispositif expérimental

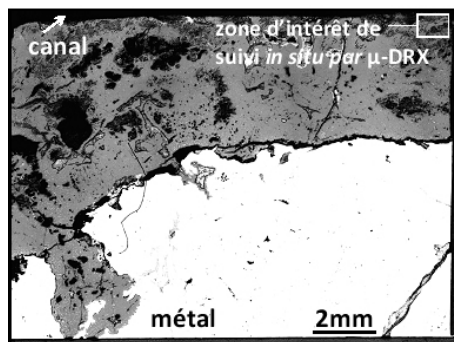
- Le volume de matière analysé varie entre les deux expériences. C'est un paramètre tributaire de l'échantillon, de la taille du faisceau et de l'angle de réflexion que fait le faisceau avec la surface de l'échantillon : il est très délicat à déterminer compte tenu des différences de morphologie qu'il peut exister entre les échantillons.

Au vu de l'ensemble des paramètres expérimentaux susceptibles de varier entre les expériences, il semble raisonnable de limiter nos interprétations à un point de vue qualitatif et de proposer des conclusions pour chaque expérience prise indépendamment.

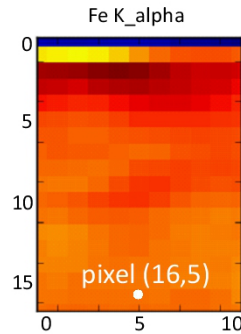
Nous allons détailler dans la suite notre démarche analytique adoptée pour interpréter l'ensemble de nos résultats.

b) Démarche analytique du suivi *in situ* de la déchloruration par μ -DRX

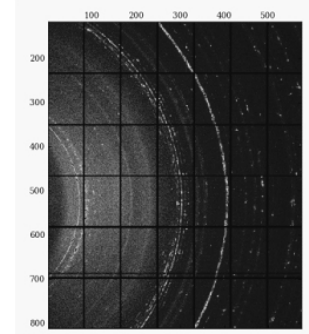
Une zone d'intérêt est choisie au sein de la CPC (Fig 2.14a). Elle est cartographiée parallèlement en μ -XRF et μ -DRX par déplacements planaires de l'échantillon. A chaque pixel composant la cartographie XRF obtenue (Fig 2.14b) correspond un cliché de diffraction (Fig 2.14c), signature structurale du volume analysé. Lors de l'étape de traitement, la zone d'intérêt est cartographiée à intervalles de temps réguliers. Il est ainsi possible de suivre dynamiquement la progression de la transformation du système de corrosion sur des épaisseurs de plusieurs centaines de micromètres en calquant le déplacement de l'échantillon sur l'avancée de la déchloruration.



(a) Localisation de la zone d'intérêt



(b) Cartographie de fluorescence X



(c) Cliché de diffraction du pixel (16,5)

Fig 2.14 – Etapes principales de la démarche analytique générale de suivi *in situ* par μ -DRX, ligne DiffAbs

c) Méthode d'exploitation des données

Les données de μ -DRX, une fois collectées à l'aide du détecteur XPAD sont stockées sous forme matricielle où chaque élément représente un cliché de diffraction brut. Un script a été écrit en langage Python [147] afin d'exploiter ces données qui par leur quantité nécessitent un traitement automatisé. Les principaux traitements numériques développés au sein de ce script et les variables tributaires du mode opératoire de l'expérience considérée (voir Tab 2.6) sont précisés ci-après :

1. Correction de la géométrie et de l'intensité du cliché de diffraction brut (dus au design propre de l'XPAD, voir Annexe D p.233) selon l'orientation du détecteur définie par ;
 - (a) La position géométrique du détecteur dans l'espace déterminée par :
 - La distance échantillon-détecteur,
 - Les angles γ et δ perpendiculaires entre eux (Fig 2.13a),
 - (b) La position du faisceau direct.
2. Obtention de diffractogrammes par intégration circulaire des anneaux de diffraction permettant d'indexer les pics de diffraction des phases en présence. La calibration est effectuée sur une poudre de référence (Al_2O_3 ou $\text{Na}_2\text{Ca}_3\text{Al}_2\text{F}_{14}$), un oxyde de fer ou encore le métal de l'échantillon,
3. Sélection des ROI (Region Of Interest). La ROI définit l'aire d'un pic de diffraction appartenant à une phase donnée (Fig 2.15). La sélection d'une ROI d'un pic de diffraction a été effectuée pour chaque phase dont le suivi doit être assuré durant l'étape de traitement (Tab 2.7) ;
 - (a) Choix des bornes des pics de diffraction : il est nécessaire d'éviter au maximum la présence de pics de diffraction appartenant à d'autres phases au voisinage proche du pic choisi. Ce choix n'est pas toujours trivial. Certaines phases, notamment $\beta\text{-Fe}_2(\text{OH})_3\text{Cl}$, présentent un nombre important de pics de diffraction situés à proximité de pics de diffraction appartenant à d'autres phases telles que $\text{Fe}(\text{OH})_2$ ou Fe_3O_4 ;

(b) Calcul de l'aire des pics de diffraction par la méthode des trapèzes (méthode détaillée dans le paragraphe suivant).

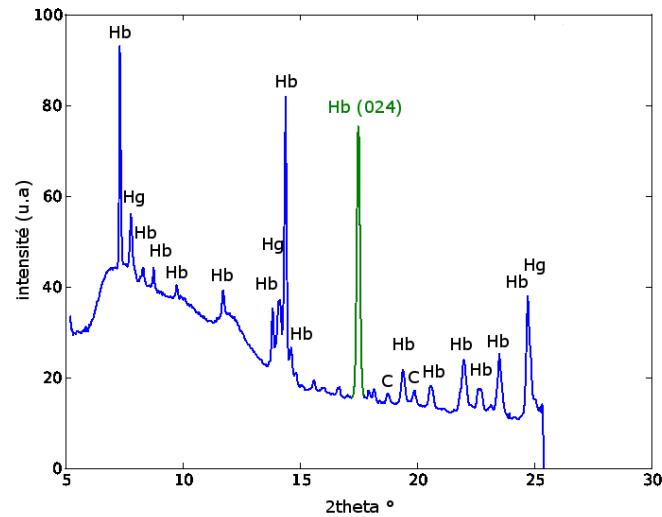


Fig 2.15 – Diagramme de diffraction du pixel (16,5) et ROI du pic de diffraction correspondant au plan cristallographique (024) de $\beta\text{-Fe}_2(\text{OH})_3\text{Cl}$ en vert ; Hb : $\beta\text{-Fe}_2(\text{OH})_3\text{Cl}$, Hg : $\gamma\text{-Fe}_2(\text{OH})_3\text{Cl}$, C : Fe_3C , se reporter Tab 2.3 p.52 pour les fiches PDF

Tab 2.7 – Pics de diffraction choisis pour le suivi *in situ*

Echantillons	Phases	Plan cristallographique de la raie de diffraction	Intensité du pic de diffraction (%)
SM9-8522	$\beta\text{-Fe}_2(\text{OH})_3\text{Cl}$	(024)	45%
	$\beta\text{-FeO}_{1-x}(\text{OH})_{1+x}\text{Cl}_x$	(301)	57%
	$\alpha\text{-FeOOH}$	(110)	100%
	$\text{Fe}(\text{OH})_2$	(102)	80%
	Fe_3O_4	(311)	100%
SM9-6424	$\beta\text{-Fe}_2(\text{OH})_3\text{Cl}$	(024)	45%
	$\beta\text{-FeO}_{1-x}(\text{OH})_{1+x}\text{Cl}_x$	(301)	57%
	$\alpha\text{-FeOOH}$	(110)	100%
	$\text{Fe}(\text{OH})_2$	(001)	80%
	Fe_3O_4	(220)	30%
	Rouille verte chlorurée	(018)	10%
SM9-8581	$\beta\text{-Fe}_2(\text{OH})_3\text{Cl}$	(024)	45%
	$\text{Fe}(\text{OH})_2$	(102)	80%
	Fe_3O_4	(311)	100%

d) Méthode des trapèzes : aire corrigée, erreurs et incertitudes de mesures

Lorsque le pic de diffraction choisi ne correspond pas au pic principal (intensité à 100%), son intensité est corrigée du facteur adéquat afin de le ramener à 100% (Tab 2.7). L'aire est par la suite définie à partir de cette intensité. Nous parlons alors d'Aire Corrigée (AC) ou d'Intensité Intégrale Corrigée (IIC). L'aire des pics de diffraction est calculée par une méthode d'intégration approchée, la *méthode des trapèzes*. Cette méthode est fondée sur l'approximation du calcul numérique d'une intégrale (éq. (2.2)) et consiste à diviser l'aire sous la courbe en régions de forme trapézoïdale. La somme des aires de ces trapèzes approxime ainsi l'aire réelle sous la courbe (Fig 2.16a et Fig 2.16b).

$$\int_a^b f(x)dx \simeq (b-a) \frac{f(a) + f(b)}{2} \quad (2.2)$$

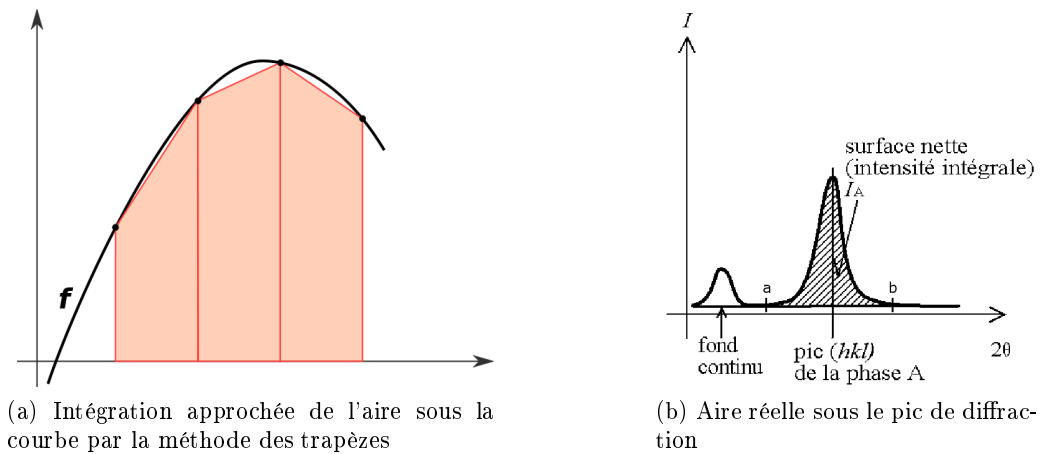


Fig 2.16 – Aire sous les pics de diffraction

Si le fond continu est parfaitement soustrait, l'erreur générée par la méthode des trapèzes est majorée par l'expression (2.3) :

$$e \leq \frac{(b-a)^3}{12n^2} \quad (2.3)$$

Les termes a et b représentent ici les bornes d'une ROI et le terme n le nombre de subdivisions sous la courbe. Dans notre cas, cette subdivision est définie par le nombre

de points expérimentaux formant la courbe. Cette valeur dépend du pas d'intégration angulaire ($0,05^\circ$) et de la largeur angulaire de la ROI (comprise entre $0,3$ et $0,5^\circ$ suivant les ROI considérées) mesurée aux pieds du pic de diffraction. Le nombre de subdivisions est donc comprise entre 6 et 10 ($6 < n < 10$). Ainsi, l'erreur calculée est de l'ordre de $1 \cdot 10^{-4}$, erreur négligeable devant les valeurs d'aires obtenues, de l'ordre de $1 \cdot 10^1$ à $1 \cdot 10^2$.

En revanche, lors de notre étude, le fond continu n'est pas soustrait sur l'ensemble du diffractogramme mais indépendamment pour chaque ROI considérée. Cette approche génère une incertitude de mesure propre au calcul de l'aire de chaque ROI. Les incertitudes relatives sur les mesures des seuils de début de dissolution ($\frac{\Delta i_1}{i_1}$), de dissolution complète ($\frac{\Delta i_2}{i_2}$) et début d'apparition ($\frac{\Delta i_3}{i_3}$) ont donc été déterminées par comparaison des valeurs extrêmes obtenues lors du calcul des aires corrigées pour chaque pic de diffraction considéré. Par exemple, la valeur de l'incertitude sur la position du seuil de début de dissolution de $\beta\text{-Fe}_2(\text{OH})_3\text{Cl}$ a été déterminé en considérant l'ensemble des calculs d'aires réalisées sur le pic (024) avant le début de traitement et en tenant compte des valeurs maximale et minimale.

Ces incertitudes relatives de mesure sont reportées Tab 2.8 et Tab 2.9.

Tab 2.8 – Incertitudes de mesure sur l'aire corrigée des phases chlorurées initiales

Echantillons	ROI	Incertitude relative $\frac{\Delta i_1}{i_1}$ définissant le seuil de début de dissolution	Incertitude relative $\frac{\Delta i_2}{i_2}$ définissant le seuil de dissolution complète
SM9-8522	$\beta\text{-Fe}_2(\text{OH})_3\text{Cl}$ (024)	20%	3%
	$\beta\text{-FeOOH}$ (301)	22,5%	20%
SM9-6424	$\beta\text{-Fe}_2(\text{OH})_3\text{Cl}$ (024)	10%	5%
	$\beta\text{-FeOOH}$ (301)	10%	25%
SM9-8581	$\beta\text{-Fe}_2(\text{OH})_3\text{Cl}$ (024)	10%	3%

Tab 2.9 – Incertitudes de mesure sur l'aire corrigée des phases formées lors du traitement de déchloruration

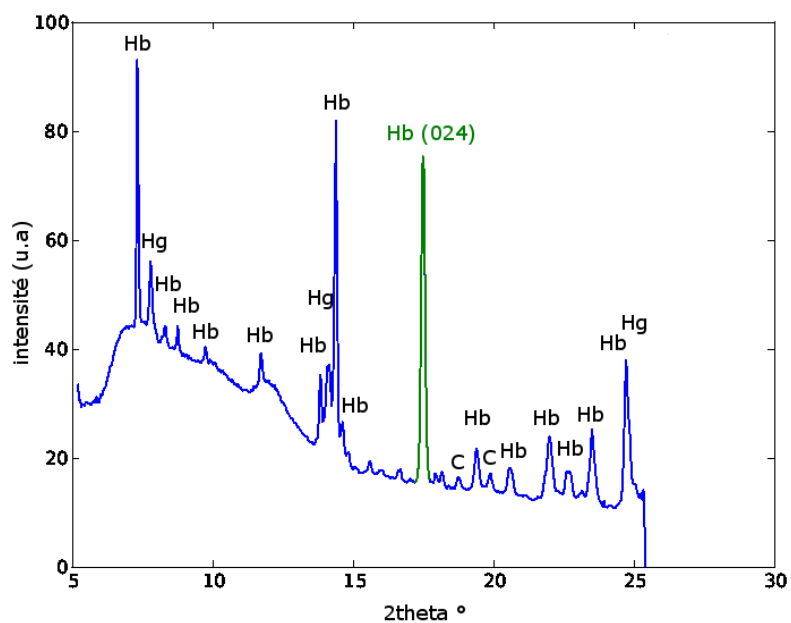
Echantillons	ROI	Incertitude relative $\frac{\Delta i_3}{i_3}$ définissant le seuil d'apparition
SM9-6424	α -FeOOH (110)	19%
	Fe(OH) ₂ (001)	12,5%
	Fe ₃ O ₄ (220)	19%
	Rouille verte chlorurée (018)	10%
SM9-8581	Fe(OH) ₂ (102)	18%
	Fe ₃ O ₄ (311)	5%

e) Modes de représentation des données

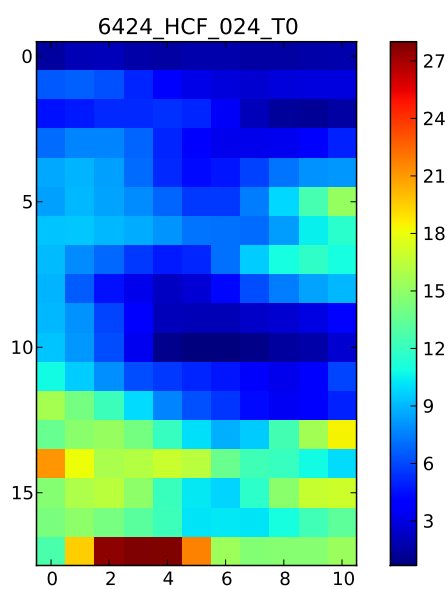
Deux modes de représentation sont utilisés pour exprimer les évolutions structurales des phases au sein de la couche de produits de corrosion :

1. Les cartographies de distribution spatiale des phases permettant de suivre qualitativement l'évolution d'une phase au sein du système de corrosion (voir par exemple Fig 2.17),
2. Les profils de l'aire corrigée permettant de suivre quantitativement les évolutions des différentes phases et de définir (Fig 2.18),
 - les seuil et front de début de dissolution des phases chlorurées,
 - les seuil et front de dissolution complète des phases chlorurées,
 - les seuil et front d'apparition des phases formées durant l'étape de traitement.

Une synthèse schématique de la méthodologie d'exploitation et de représentation des données est proposée Fig 2.19.



(a) Diagramme de diffraction du pixel (16,5) et ROI du pic de diffraction correspondant au plan cristallographique (024) de $\beta\text{-Fe}_2(\text{OH})_3\text{Cl}$ en vert ; Hb : $\beta\text{-Fe}_2(\text{OH})_3\text{Cl}$, Hg : $\gamma\text{-Fe}_2(\text{OH})_3\text{Cl}$, C : Fe_3C , Tab 2.3 p.52 pour les fiches PDF



(b) Cartographie de distribution de Hb

Fig 2.17 – Premier mode de représentation des données : cartographie DRX

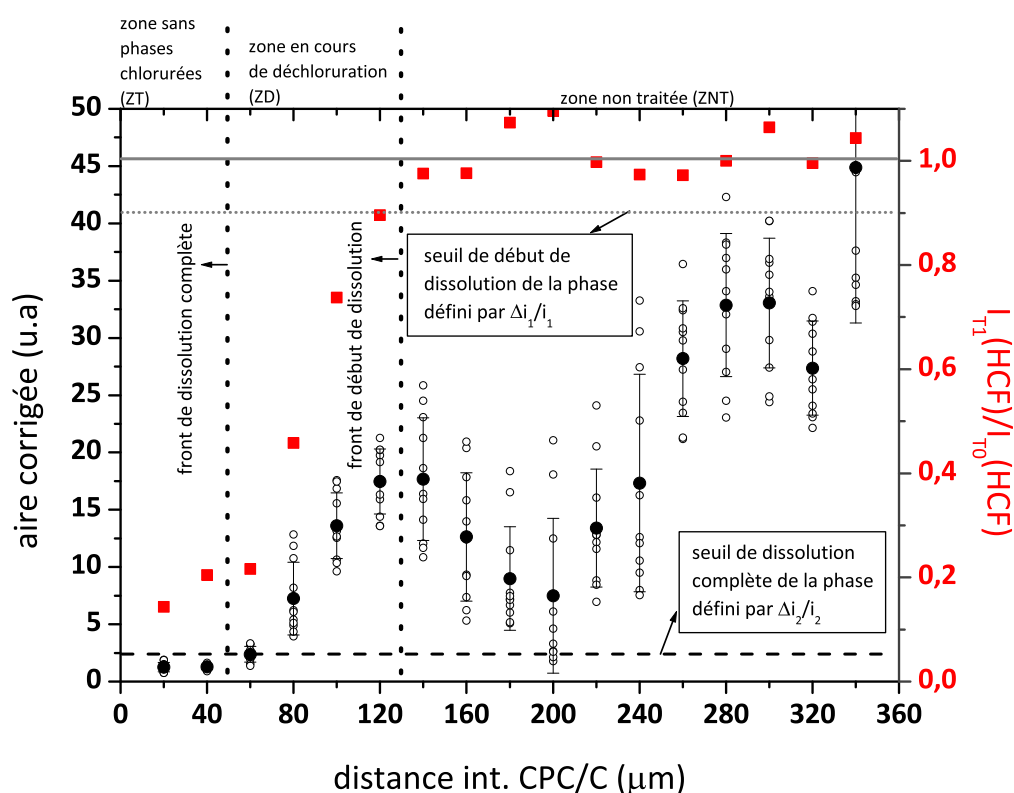


Fig 2.18 – Deuxième mode de représentation des données : profil d'évolutions spatiales et temporelles de l'aire corrigée pour le $\beta\text{-Fe}_2(\text{OH})_3\text{Cl}$ en un temps de traitement compris entre 39 min et 1h22, SM9-6424, milieu aéré ; les \circ représentent les valeurs des aires corrigées pour chaque pixel d'une cartographie accompagnée de la moyenne \bullet et de l'écart type pour une profondeur donnée et les \blacksquare représentent le rapport des moyennes des aires corrigées à un temps donné (T_n) sur le temps initial (T_0)

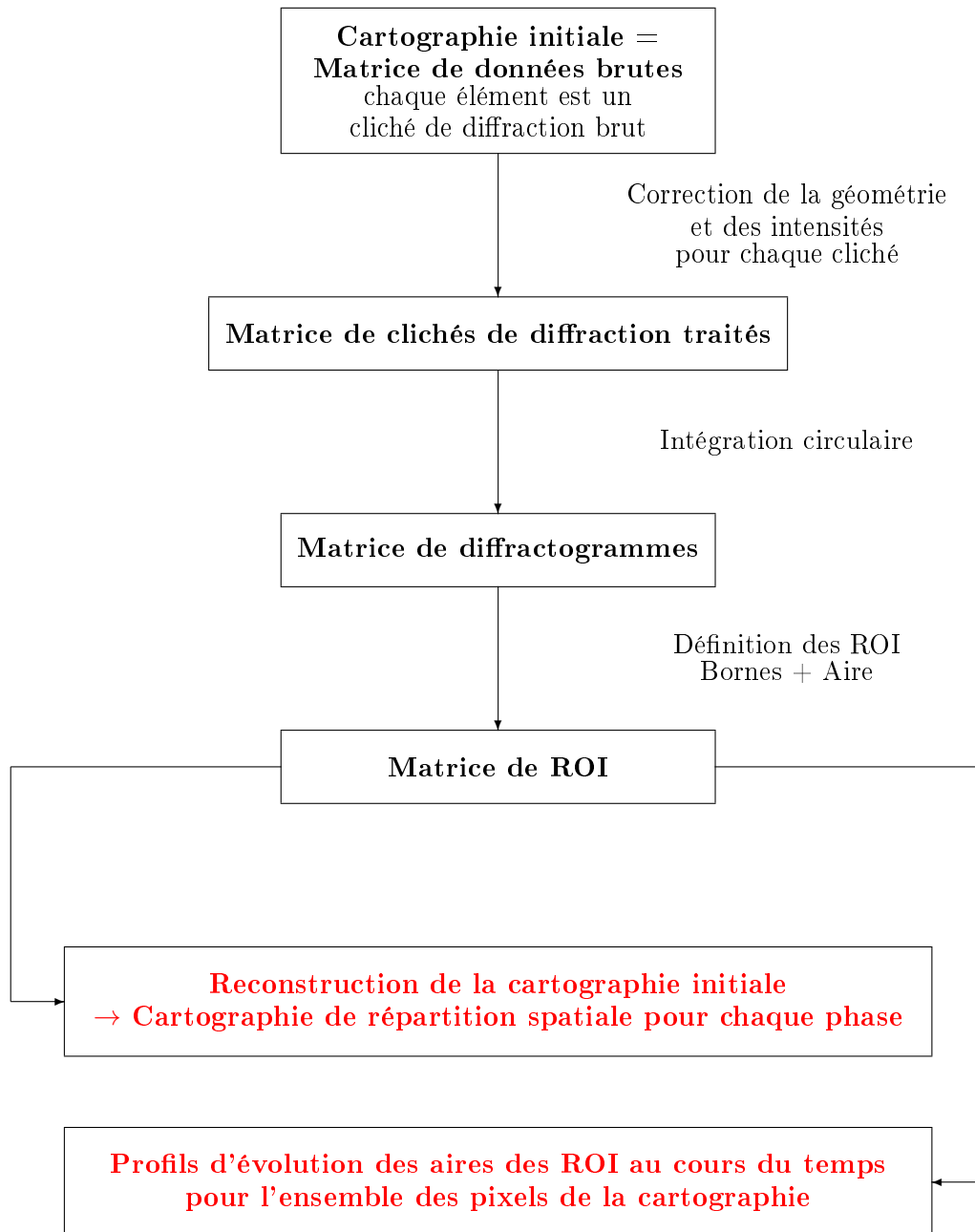


Fig 2.19 – Démarche analytique d'exploitation et de représentation des données en μ -DRX obtenues sur la ligne DiffAbs

Chapitre 3

Résultats

Sommaire

3.1 Description des systèmes de corrosion avant réalisation du protocole de stabilisation	73
3.1.1 Système de corrosion formé en milieu marin	73
3.1.2 Evolution du système de corrosion "marin" en atmosphère oxydante	79
3.1.3 Bilan de la transformation du système de corrosion développé en milieu marin	83
3.2 Dynamique de la déchloruration	84
3.2.1 Dynamique d'évolution structurale du système de corrosion lors de la réalisation des protocoles de stabilisation	84
3.2.2 Extraction des ions chlorure en solution	104
3.2.3 Bilan du suivi <i>in situ</i>	105
3.3 Description du système de corrosion après réalisation du protocole de stabilisation	106
3.3.1 Généralités	106
3.3.2 Zone non traitée	107
3.3.3 Zone traitée et zone de déchloruration	107
3.3.4 Bilan de l'analyse <i>ex situ</i>	124
3.4 Bilan des résultats	127

Ce chapitre est divisé en quatre parties. La première partie traite de la caractérisation du système de corrosion du corpus expérimental avant la réalisation du protocole de stabilisation par un ensemble de techniques de caractérisation morphologique, élémentaire et structurale. La seconde partie est constituée du suivi *in situ* par μ -DRX de l'évolution du système de corrosion formé en milieu marin lors de l'étape de traitement et décrit les mécanismes de déchloruration : extraction des chlorures en solution, évolutions structurales au sein du système de corrosion et cinétiques de propagation de la déchloruration. La troisième partie est axée sur la description du système de corrosion par les techniques usuelles de caractérisation à l'issue des étapes de rinçage et de séchage. Enfin la quatrième partie dresse un bilan des résultats.

3.1 Description des systèmes de corrosion avant réalisation du protocole de stabilisation

3.1.1 Système de corrosion formé en milieu marin

Les analyses morphologiques par MO (Fig 3.1), élémentaires par EDS (Fig 3.2 et Tab 3.1) et structurales par μ -RS et μ -DRX (Fig 3.3 et Fig 3.4) permettent de décrire les échantillons en trois zones principales :

1. Une zone externe appelée Couche de Concrétion (CC), composée principalement d'éléments exogènes à l'objet provenant du milieu marin, calcium et silicium respectivement associés aux espèces minérales calcite (CaCO_3) et quartz (SiO_2) [83] ;
2. Une zone interne appelée Couche de Produits de Corrosion (CPC) composée des éléments fer, oxygène et chlore et constituée des phases suivantes :
 - (a) zones denses d'hydroxychlorures de fer de formes $\beta\text{-Fe}_2(\text{OH})_3\text{Cl}$ et $\gamma\text{-Fe}_2(\text{OH})_3\text{Cl}$ (dite hibbingite) représentant 90 à 95% de la CPC et dont la teneur massique en chlore mesurée est comprise entre 18% et 22% (ces valeurs ne font pas la distinction entre chlore de structure et chlore adsorbé. La teneur massique théorique de structure est de 17,86%¹). Les analyses structurales par μ -DRX permettent de différencier les formes β et γ (Fig 3.4). La forme γ , quand elle est détectée, est toujours associée à la forme β , structure majoritaire au sein de la CPC,
 - (b) zones poreuses au sein de la CPC et d'un liseré à l'interface CPC / CC d'une épaisseur comprise entre 10 et 60 μm . Ces zones sont assimilées à un mélange d'oxyhydroxyde de fer chlorurée akaganéite ($\beta\text{-FeO}_{1-x}(\text{OH})_{1+x}\text{Cl}_x$) dont la teneur massique en chlore est comprise entre 8% et 12% (dont un maximum d'environ 7% de chlore de structure, le reste étant du chlore adsorbé [115]) et d'oxyhydroxyde de fer goethite $\alpha\text{-FeOOH}$,

1. Pour $m_M(\beta\text{-Fe}_2(\text{OH})_3\text{Cl}) = 198,48 \text{ g mol}^{-1}$ et $m_M(\text{Cl}) = 35,45 \text{ g mol}^{-1}$.

- (c) un liseré discontinu d'une épaisseur comprise entre 10 et 30 μm , à l'interface CPC / CC, constitué de l'oxyde de fer magnétite (Fe_3O_4)²,
- (d) un carbure de fer, la cémentite (Fe_3C) dans les zones denses,
- (e) inclusions composées de divers éléments (Si, Ca, Al, etc.) réparties de façon hétérogène dans l'ensemble de la CPC,
- (f) liserés de soufre à l'interface CPC / CC identifiés comme des sulfures de fer (FeS),

3. Le métal (M) en contact avec la CPC.

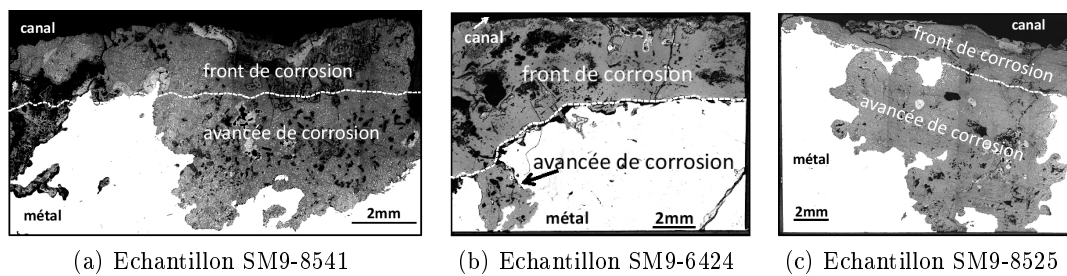


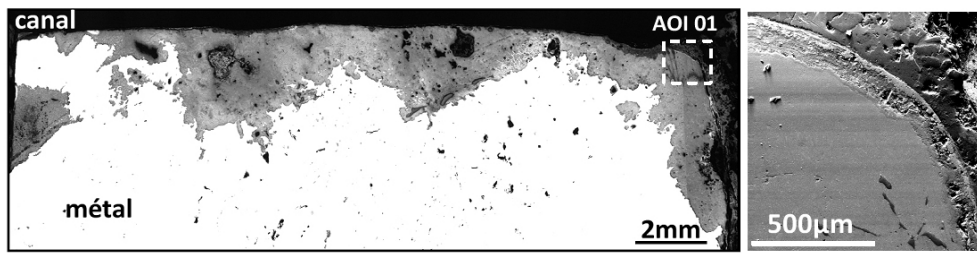
Fig 3.1 – Micrographies optiques de quelques échantillons du corpus expérimental avant la réalisation du protocole de stabilisation

Tab 3.1 – Teneurs élémentaires EDS, échantillon SM9-8522

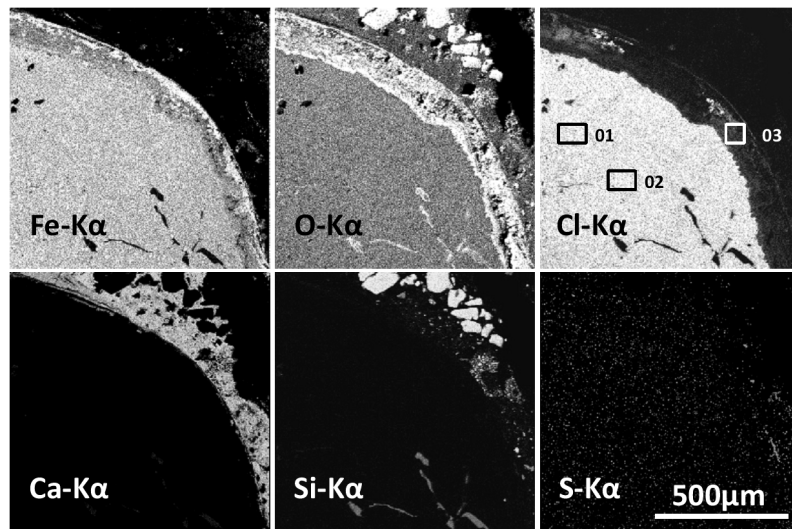
% _{mass}	01	02	03	04	05	06
Fe	59	59	51	57	58	59
O	21	21	39	21	21	20
Cl	20	20	10	22	21	21
Cl/Fe	0,4	0,4	0,2	0,4	0,4	0,4
Cl/O	1,0	1,0	0,3	1,0	1,0	1,0
Fe/O	3,0	3,0	1,3	2,7	2,9	3,0

2. Considérée dans la littérature comme la surface d'origine de l'objet archéologique [12].

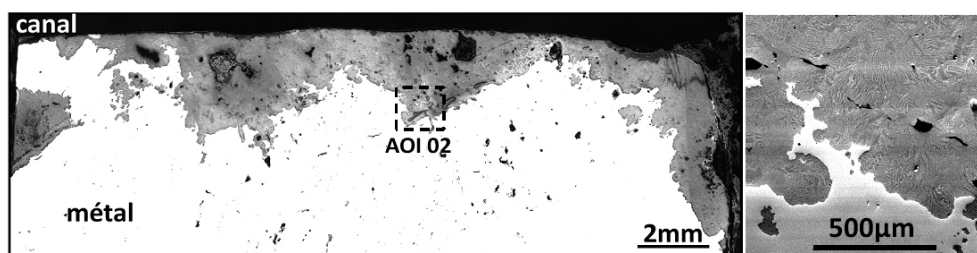
3.1 Description des systèmes de corrosion avant réalisation du protocole de stabilisation



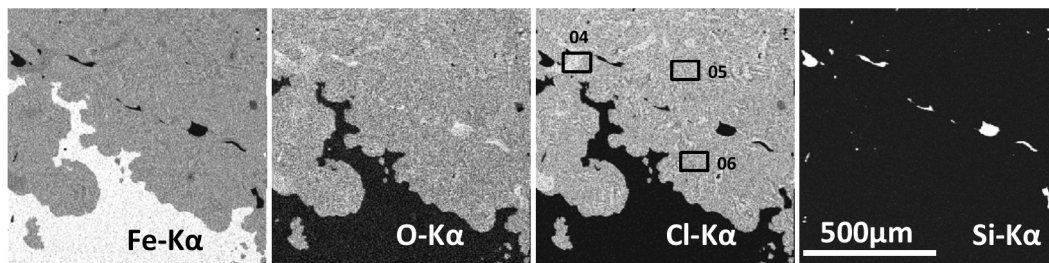
(a) Micrographies optique à gauche et MEB (50% SE - 50% BSE) de la zone AOI-01 à droite



(b) Cartographies élémentaires EDS de la zone AOI-01

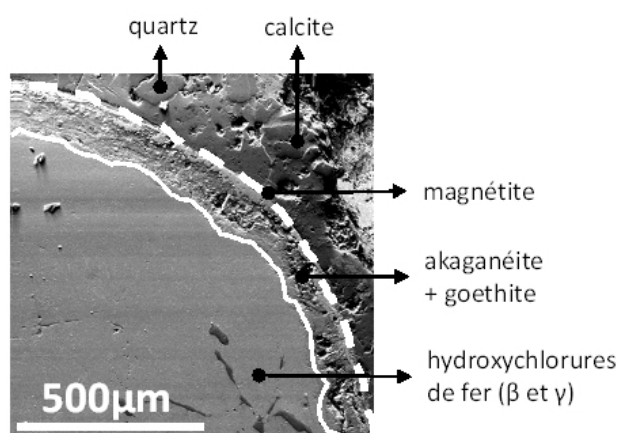


(c) Micrographies optique à gauche et MEB (50% SE - 50% BSE) de la zone AOI-02 à droite

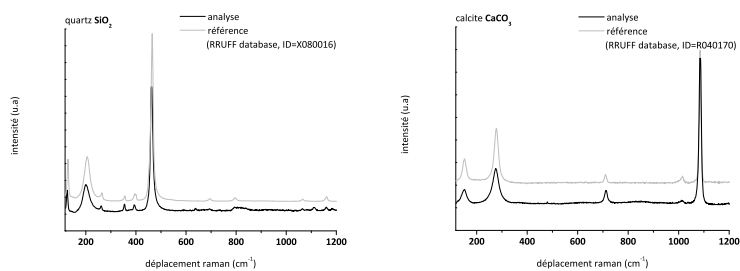


(d) Cartographies élémentaires EDS de la zone AOI-02

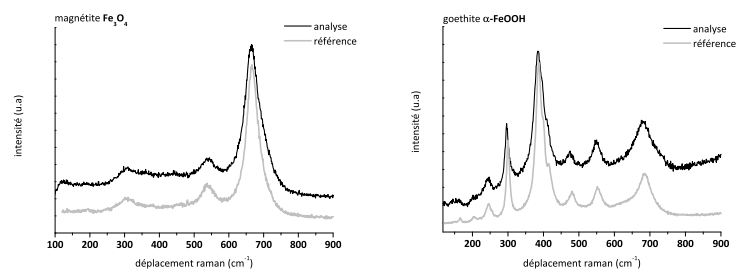
Fig 3.2 – Micrographies et cartographies élémentaires EDS, échantillon SM9-8522



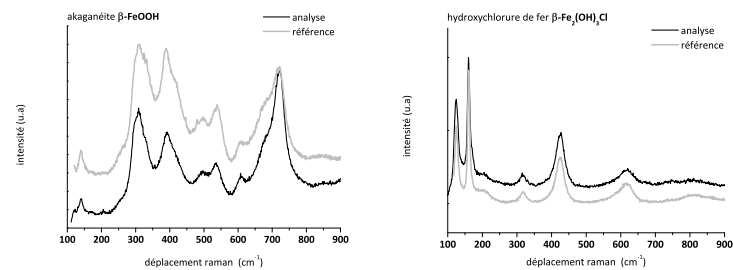
(a) Micrographie MEB (50% SE - 50% BSE)



(b) Spectres μ -RS de la couche de concrétion, quartz et calcite



(c) Spectres μ -RS des oxyde et oxyhydroxyde de fer, magnétite et goéthite



(d) Spectres μ -RS des phases chlorurées, akaganéite et hydroxychlorure de fer

Fig 3.3 – Analyses structurales μ -RS, échantillon SM9-8522

3.1 Description des systèmes de corrosion avant réalisation du protocole de stabilisation

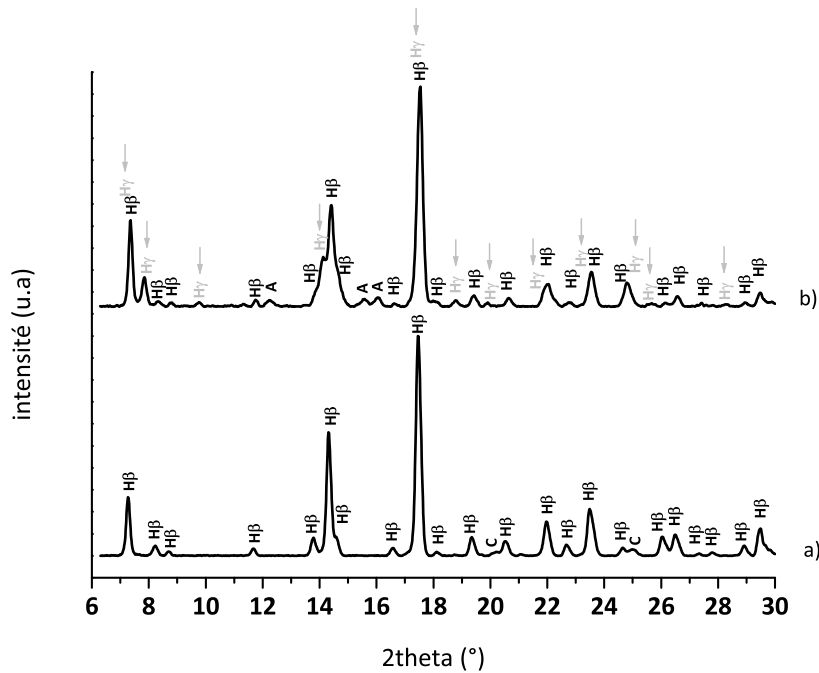


Fig 3.4 – Diagrammes de diffraction obtenus dans deux zones différentes d'un même échantillon, a) forme β seule, b) mélange des formes β et γ , échantillon SM9-6424 ; fiches PDF correspondantes : H_β ($\beta\text{-Fe}_2(\text{OH})_3\text{Cl}$) : 00-034-0199, H_γ ($\gamma\text{-Fe}_2(\text{OH})_3\text{Cl}$) : 00-046-1452, C (Fe_3C) : 00-035-0772, A ($\beta\text{-FeOOH}$) : 01-080-1770

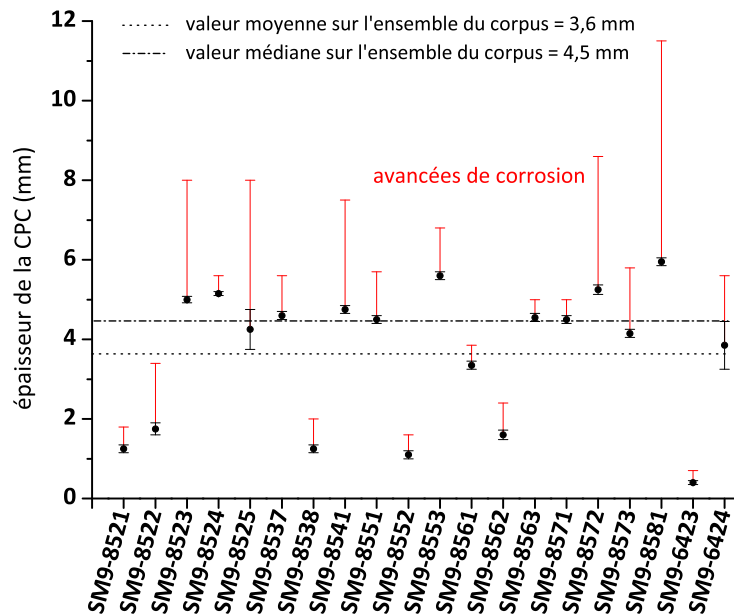


Fig 3.5 – Mesures d'épaisseur de la CPC réalisées sur l'ensemble du corpus expérimental

L'analyse morphologique par MO souligne la variabilité de l'épaisseur de la CPC. La moyenne de l'ensemble des valeurs est de 3,5 mm, la médiane³ est située à 4,5 mm et les avancées de corrosion sont comprises entre 0,5 et 6 mm (Fig 3.1 et Fig 3.5). La couche de produits de corrosion présente généralement d'importantes zones denses parsemées de zones poreuses et occasionnellement traversées de fissures parallèles et / ou perpendiculaires à l'interface M / CPC. L'épaisseur de la CC quant à elle est comprise entre 100 µm et 4 mm. Un schéma du système de corrosion est proposé Fig 3.6.

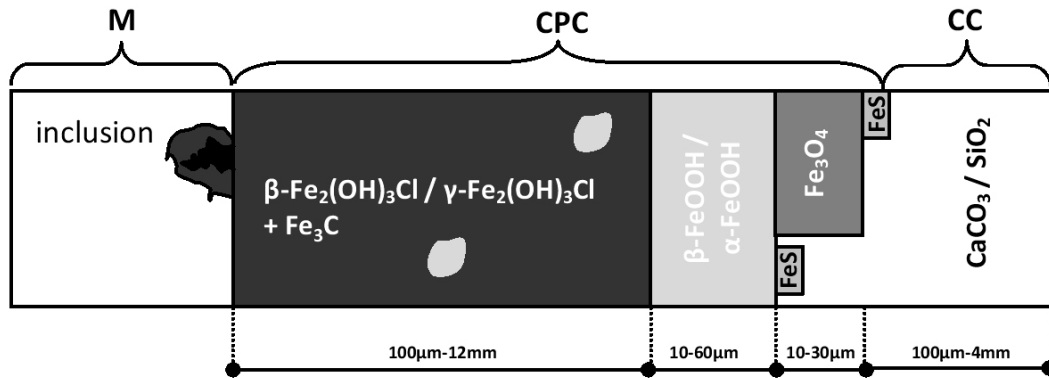


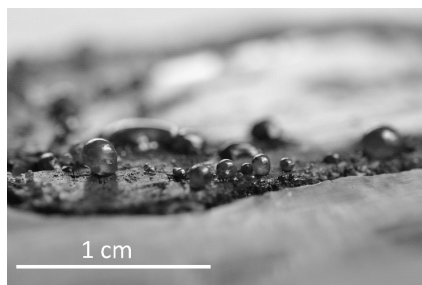
Fig 3.6 – Schéma du système de corrosion formé en milieu marin; M : Métal, CPC : Couche de Produits de Corrosion, CC : Couche de Concrétion

3. La médiane d'un ensemble, en statistiques, est la valeur m telle que le nombre de valeurs supérieures ou égales à m est égal au nombre de valeurs inférieures ou égales à m.

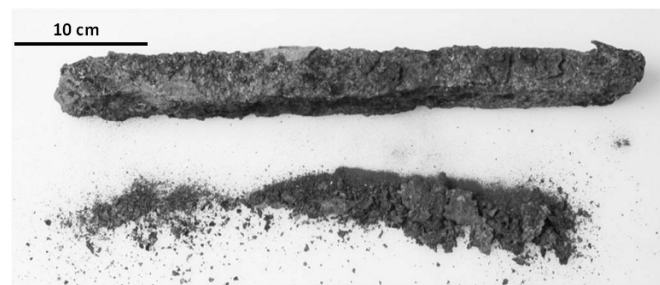
3.1.2 Evolution du système de corrosion "marin" en atmosphère oxydante

A la suite de la mise au jour et de l'exposition de l'objet à un milieu oxydant, généralement l'air, d'importantes dégradations se manifestent. Observé au bout de quelques jours à la surface d'une coupe transversale d'un lingot, le phénomène de weeping (apparition de gouttelettes jaunes-orangées à la surface de l'objet, phénomène décrit §1.1 p.7) est une des conséquences visibles des réactions physico-chimiques se déroulant au sein de la couche de produits de corrosion (Fig 3.7a). Il s'ensuit une altération alarmante constatée sur un lingot exposé à l'air durant deux ans (Fig 3.7b) : la perte de la couche de concrétion et d'une partie de la couche de produits de corrosion externe comprenant la surface d'origine.

Des analyses morphologiques, élémentaires et structurales ont été menées afin de déterminer l'évolution du système de corrosion formé en milieu marin lors de son exposition à un milieu oxydant [60].



(a) Phénomène de weeping à la surface d'une coupe transversale du lingot SM9-85



(b) Perte d'adhérence des produits de corrosion d'un lingot en fer forgé exposé durant deux ans à l'air

Fig 3.7 – Phénomènes de dégradations d'objets archéologiques à l'issue de la mise au jour

La coupe transversale SM9-571 et l'échantillon SM9-5711 ont été prélevés sur le lingot SM9-57 et caractérisés selon les techniques décrites précédemment.

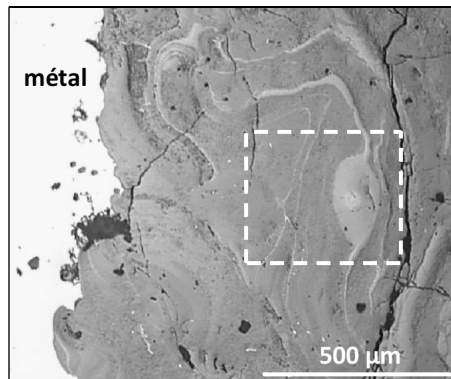
L'analyse morphologique par MO met en évidence que l'épaisseur de la CPC est comprise entre 200 μm et 1 mm et que le système de corrosion est de type marbré (Fig 3.8a et Fig 3.9a) : des zones claires sous formes de marbrures ou d'îlots de 20 à 50 μm dans une matrice de couleur plus sombre sont observées.

Les analyses de composition élémentaire EDS (Fig 3.8c et Fig 3.8d) révèlent un réseau de veines riches en chlore d'une teneur massique comprise entre 6 et 7,5%_{mass}. Leur épaisseur est comprise entre 10 et 50 μm et leur distribution spatiale est hétérogène dans l'ensemble de la couche. Soulignons que ces veines de chlore ne coïncident pas avec les marbrures claires observées en MO.

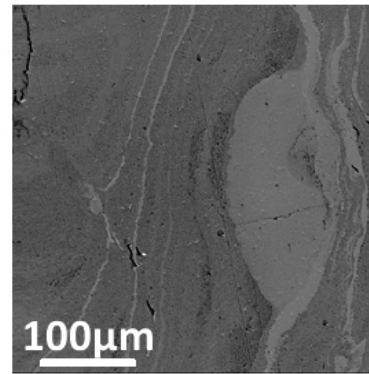
L'identification structurale réalisée par la combinaison de $\mu\text{-DRX}$ et $\mu\text{-RS}$ (Fig 3.9b et Fig 3.9c) associe $\beta\text{-FeO}_{1-x}(\text{OH})_{1+x}\text{Cl}_x$ aux veines de chlore. La matrice de couleur sombre est constituée de goethite ($\alpha\text{-FeOOH}$) et les zones claires (îlots et marbrures) sont associées à la phase peu cristallisée ferrihydrite ($5\text{Fe}_2\text{O}_3, 9\text{H}_2\text{O}$). La lépidocrocite ($\gamma\text{-FeOOH}$) est de temps à autre détectée sur quelques micromètres autour des fissures et des pores de la couche de produits de corrosion. La goethite, la ferrihydrite et l'akaganéite sont les phases majoritaires de ce système de corrosion.

L'ensemble de ces caractérisations morphologiques, élémentaires et structurales permet d'établir un schéma du système de corrosion caractéristique d'un objet corrodé en milieu sous-marin puis exposé à l'air durant plusieurs années après mise au jour (Fig 3.10).

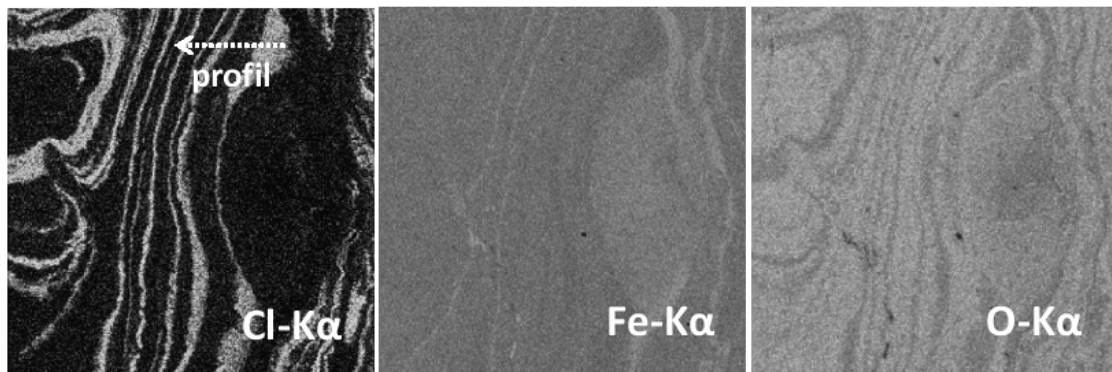
3.1 Description des systèmes de corrosion avant réalisation du protocole de stabilisation



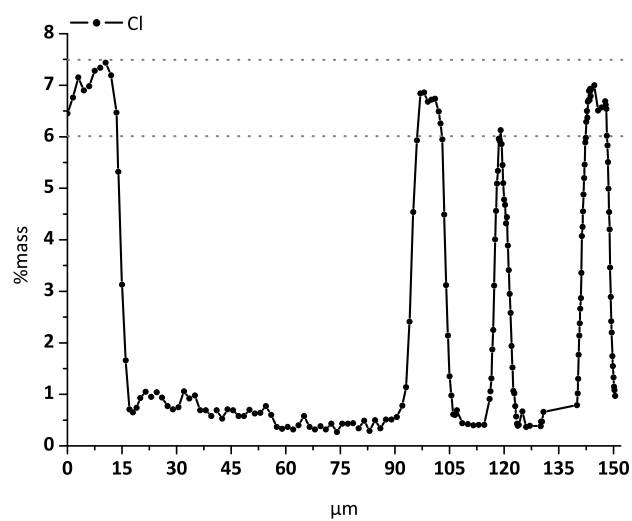
(a) Micrographie optique



(b) Micrographie MEB (50% SE - 50% BSE), détail repéré sur la micrographie (a)

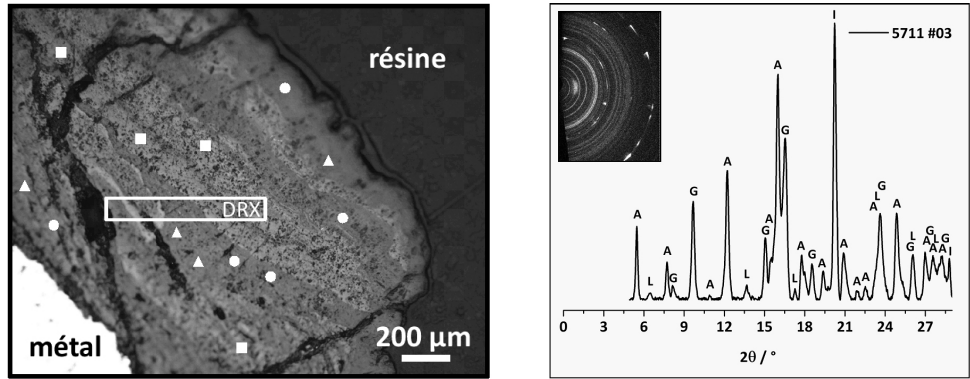


(c) Cartographies élémentaires EDS de la micrographie MEB (b)



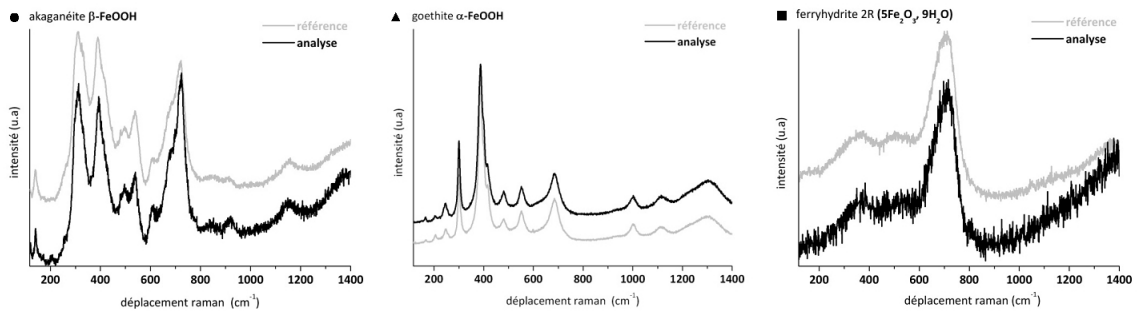
(d) Profil élémentaire EDS notifié sur la figure (c), réalisé sur 150 µm, $\Delta = 5 \mu\text{m}$

Fig 3.8 – Analyses élémentaires EDS, échantillon SM9-5711



(a) Micrographie optique; sigles μ -RS : ● = akaganéite, ▲ = goéthite, ■ = ferryhydrite

(b) Cliché de diffraction et diffractogramme correspondant à la zone identifiée sur la micrographie (a)



(c) Spectres μ -RS correspondants aux pointés de la micrographie (a)

Fig 3.9 – Analyses structurales μ -DRX et μ -RS, échantillon SM9-571

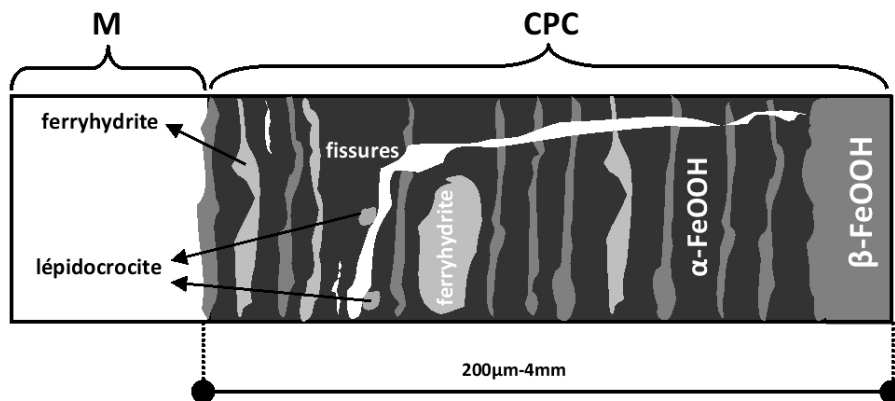


Fig 3.10 – Schéma du système de corrosion après exposition à un milieu oxydant d'un objet fraîchement sorti d'un milieu marin ; M : Métal, CPC : Couche de Produits de Corrosion

3.1.3 Bilan de la transformation du système de corrosion développé en milieu marin

L'exposition à un milieu oxydant des lingots en fer forgé après mise au jour met en avant une transformation importante du système de corrosion formé en milieu marin. La phase chlorurée majoritaire de ce dernier est $\beta\text{-Fe}_2(\text{OH})_3\text{Cl}$ tandis que la phase chlorurée majoritaire après exposition à l'atmosphère oxydante est l'akaganéite $\beta\text{-FeO}_{1-x}(\text{OH})_{1+x}\text{Cl}_x$. Cette évolution à l'échelle microscopique due à l'instabilité de $\beta\text{-Fe}_2(\text{OH})_3\text{Cl}$ au contact d'un milieu aéré insaturé en eau induit la remise en cause de l'intégrité de l'objet à l'échelle macroscopique (weeping, délitement de la couche de produits de corrosion, etc.). Cette évolution explique aussi pourquoi la majorité des études de caractérisation menées sur des objets archéologiques de provenance sous-marine n'ont pas signalé la présence des hydroxychlorures de fer.

Afin de sauvegarder l'objet, il est nécessaire de le conserver dans son milieu d'enfouissement, de le traiter au plus vite à la sortie de fouille, ou de le stocker dans un milieu exempt d'humidité ou d'oxygène (inerte, sec ou saturé en eau de mer) le temps d'amorcer le protocole de stabilisation.

Si l'objet est traité directement après sortie de fouille, les couches de produits de corrosion formées en milieu marin en conditions anoxiques subissent des évolutions liées à l'immersion dans une solution chimique différente de celle de l'eau de mer. La prochaine section de ce manuscrit est consacrée au suivi *in situ* par $\mu\text{-DRX}$ de l'évolution de ces systèmes de corrosion et plus particulièrement à celui de l'hydroxychlorure de fer $\beta\text{-Fe}_2(\text{OH})_3\text{Cl}$.

3.2 Dynamique de la déchloruration

Cette deuxième partie présente les résultats obtenus lors du suivi *in situ* de l'étape de traitement, première étape du protocole de stabilisation⁴, pour différents systèmes de corrosion. Le premier est majoritairement constitué de $\beta\text{-Fe}_2(\text{OH})_3\text{Cl}$. D'autres systèmes contiennent des zones d'oxyhydroxydes ferreux chlorurés comme l'akaganéite ou non chlorurés comme la goethite. Deux solutions de traitement sont employées : la première est désaérée par bullage de N_2 tandis que la seconde est aérée.

Dans un premier temps, la description par $\mu\text{-DRX}$ de l'évolution structurale des phases chlorurées et des phases formées durant la circulation de la solution de traitement aéré ou désaérée est présentée.

Dans un second temps, les résultats du suivi de l'extraction du chlore en solution, témoignage à l'échelle macroscopique de la déchloruration du système de corrosion, sont exposés.

3.2.1 Dynamique d'évolution structurale du système de corrosion lors de la réalisation des protocoles de stabilisation

Cette section présente le suivi *in situ* de l'évolution structurale du système de corrosion à l'aide du dispositif expérimental présenté §2.1.3 p.45 et dont les résultats ont été exploités suivant la méthodologie explicitée §2.3.1 p.56.

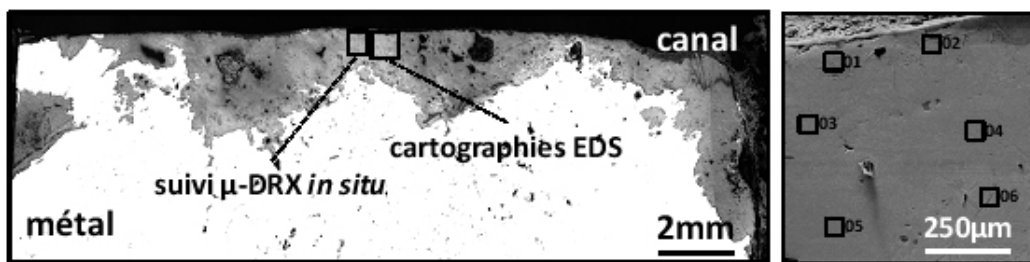
Les dynamiques d'évolution structurale des phases chlorurées puis des phases formées durant l'étape de traitement sont présentées pour chaque solution (aérée et désaérée) et pour trois échantillons (SM9-8522 et SM9-6424 en solution aérée, SM9-8581 en solution désaérée). Les cartographies de diffraction et les profils associés sont placés annexe B p.197.

4. Comportant les étapes de traitement à proprement parler (circulation d'une solution aérée ou désaérée de 0.5 M NaOH_{amb}), rinçage (circulation d'une solution aérée d' $\text{H}_2\text{O}_{\text{amb}}$) et séchage (circulation d'un flux d'air).

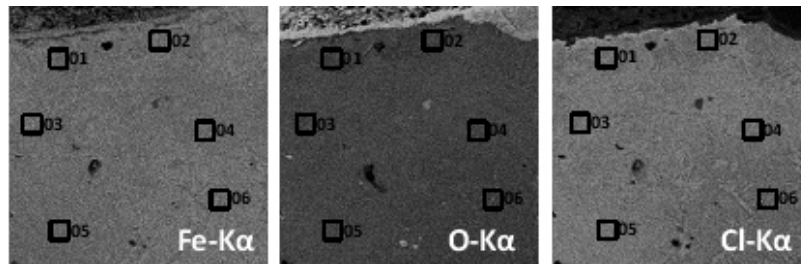
3.2.1.1 Caractérisations physico-chimiques des échantillons

Les pointés élémentaires EDS et les zones de suivi *in situ* μ -DRX sont localisés sur les micrographies optiques et les clichés MEB-EDS des trois échantillons étudiés Fig 3.11, 3.12 et 3.13.

Le Tab 3.2 présente les épaisseurs moyennes des CPC de chaque échantillon recueillies sur 10 mesures ainsi que l'épaisseur des avancées de corrosion quand elles sont présentes.



(a) Micrographie optique à gauche et cliché MEB à droite

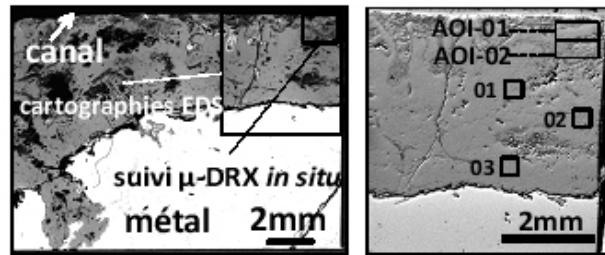


(b) Cartographies élémentaires EDS avant étape de traitement

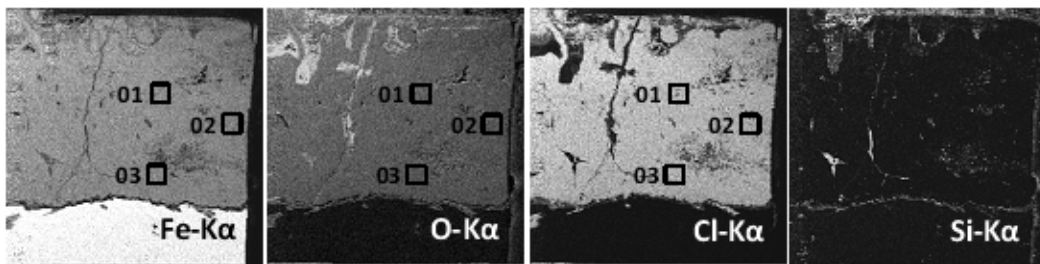
Fig 3.11 – Analyses élémentaires EDS et localisation de la zone de suivi *in situ* par μ -DRX avant le début de l'étape de traitement, échantillon SM9-8522, solution aérée

Tab 3.2 – Epaisseur de la CPC des échantillons étudiés *in situ*

	épaisseur moyenne (mm)	avancées de corrosion (mm)
SM9-8522	1,5 (\pm 0,5)	4
SM9-6424	4 (\pm 1)	1
SM9-8581	6 (\pm 0,5)	6

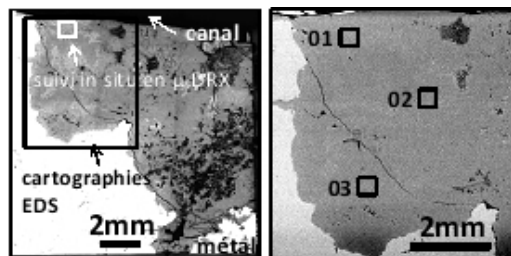


(a) Micrographie optique et localisation des zones de suivi *in situ* en μ -DRX

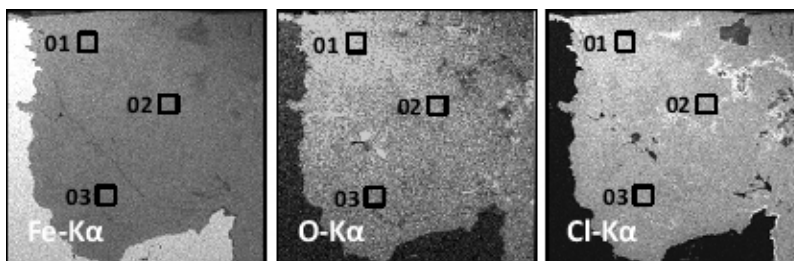


(b) Cartographies élémentaires EDS avant étape de traitement

Fig 3.12 – Analyses élémentaires EDS avant le début de l'étape de traitement, échantillon SM9-6424, solution aérée



(a) Micrographie optique et localisation des zones de suivi *in situ* en μ -DRX



(b) Cartographies élémentaires EDS avant étape de traitement

Fig 3.13 – Analyses élémentaires EDS avant le début de l'étape de traitement, échantillon SM9-8581, solution désaérée

Le Tab 3.3 regroupe les teneurs massiques des éléments fer, oxygène et chlore pour chaque échantillon étudié. Nous constatons notamment que la teneur massique en chlore, comprise entre 20% et 22%, est similaire pour ces trois échantillons.

Tab 3.3 – Teneurs élémentaires EDS des échantillons étudiés *in situ*

	SM9-8522						SM9-6424			SM9-8581		
$\%_{mass}$	01	02	03	04	05	06	01	02	03	01	02	03
Fe	58	59	57	57	59	58	52	53	52	58	59	57
O	22	21	21	21	20	21	26	27	25	20	21	22
Cl	20	20	22	22	21	20	22	20	21	22	20	21
Cl/Fe	0,3	0,3	0,4	0,4	0,4	0,4	0,4	0,4	0,4	0,4	0,3	0,4
Cl/O	0,9	0,9	1,0	1,0	1,0	0,9	0,8	0,7	0,8	1,1	1,0	1,0
Fe/O	2,6	2,8	2,7	2,6	2,9	2,8	2,0	2,0	2,1	2,9	2,9	2,6

Une analyse structurale a été réalisée par μ -DRX avant le début de l'étape de traitement pour chaque échantillon. L'intégration des pics de diffraction choisis pour le suivi de l'évolution des phases durant le traitement, spécifiés en vert sur les diagrammes de diffraction correspondants, ont permis de générer des cartographies de répartition structurale des différentes phases.

Nous constatons que la zone d'intérêt de l'échantillon SM9-8522 est principalement composée de β -Fe₂(OH)₃Cl (Fig 3.14a et Fig 3.14d). Un îlot formé de β -FeO_{1-x}(OH)_{1+x}Cl_x (Fig 3.14b et Fig 3.14e) et de α -FeOOH (Fig 3.14c et Fig 3.14f) est situé à une distance d'environ 140 μ m de l'interface CPC / Canal⁵.

Deux zones d'intérêt nommées AOI-01 et AOI-02 (Fig 3.12) ont été caractérisées pour le suivi *in situ* structural pour l'échantillon SM9-6424. La zone AOI-01, d'une dimension de 1000 \times 360 μ m² (largeur \times profondeur de la couche), est composée d'une matrice de β -Fe₂(OH)₃Cl dans laquelle se trouve une zone d'une dimension de 1000 \times 200 μ m² formée de β -FeO_{1-x}(OH)_{1+x}Cl_x et de α -FeOOH (Fig 3.15a à Fig 3.15f). La zone AOI-02, d'une dimension de 1000 \times 420 μ m², est principalement composée de β -Fe₂(OH)₃Cl

5. Cette interface est située au niveau de la ligne horizontale représentée par le pixel 4.

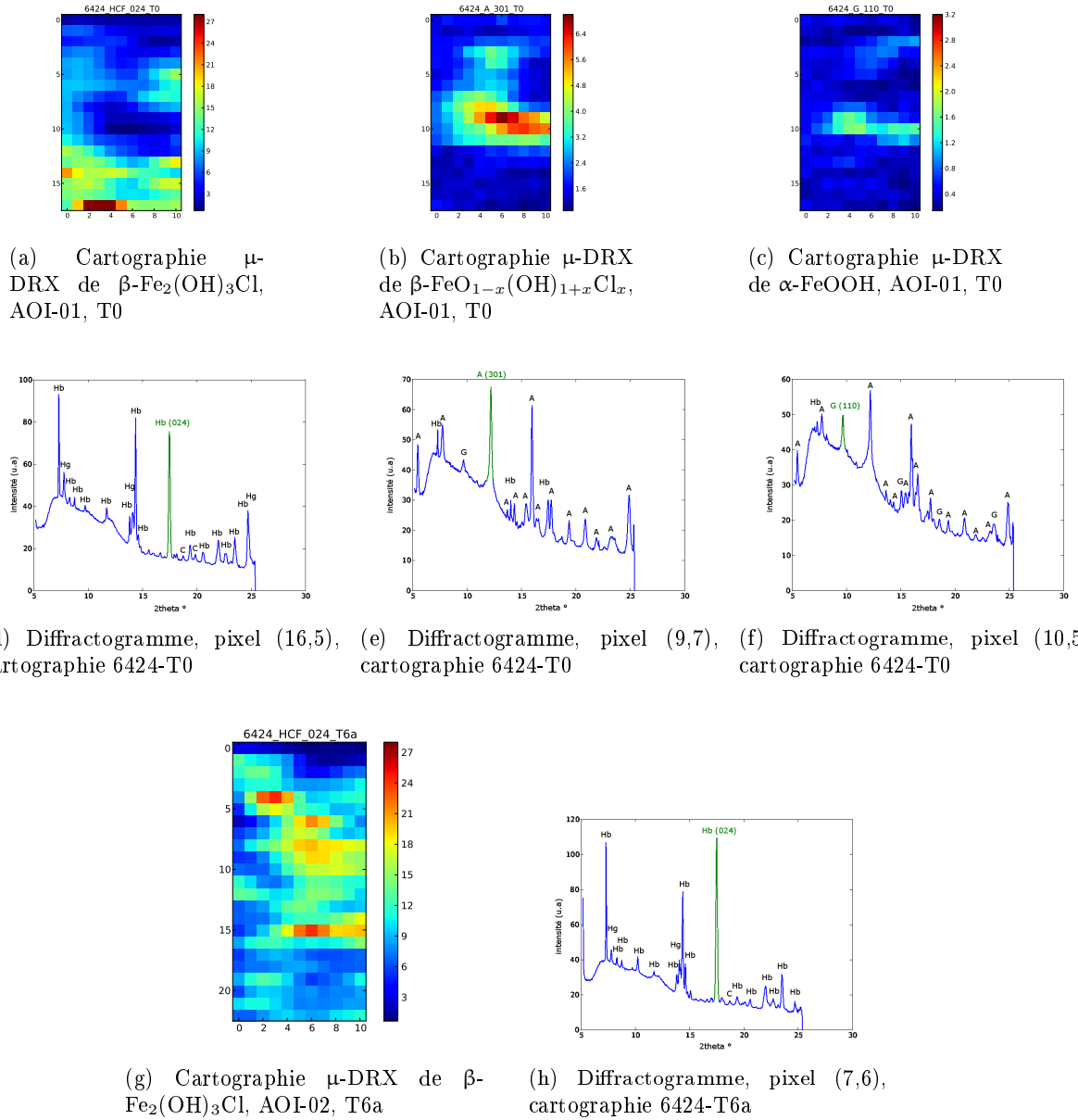


Fig 3.15 – Cartographies μ -DRX de distribution des phases et diffractogrammes des zones AOI-01 et AOI-02 avant le début de l'étape de traitement, échantillon SM9-6424; fiches PDF correspondantes, Hb (β - $\text{Fe}_2(\text{OH})_3\text{Cl}$) : 00-034-0199, Hg (γ - $\text{Fe}_2(\text{OH})_3\text{Cl}$) : 00-046-1452, A (β - $\text{FeO}_{1-x}(\text{OH})_{1+x}\text{Cl}_x$) : 01-080-1770, G (α - FeOOH) : 00-029-0713, C (Fe_3C) : 00-035-0772; le haut de la cartographie de la zone AOI-01 équivaut à l'interface CPC / Canal et le haut de la cartographie de la zone AOI-02 équivaut à l'interface AOI-01 / AOI-02, taille du pixel = $100 \times 20 \mu\text{m}^2$

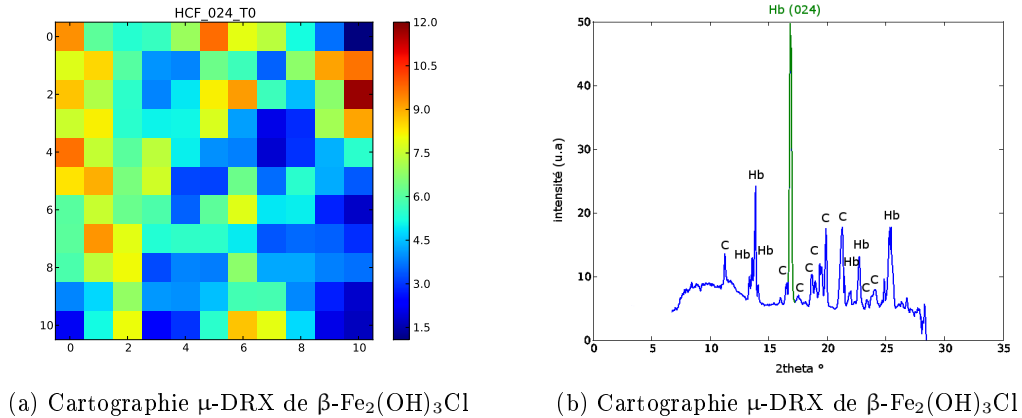


Fig 3.16 – Analyses structurales μ -DRX avant le début de l'étape de traitement, échantillon SM9-8581 ; fiches PDF correspondantes, Hb ($\beta\text{-Fe}_2(\text{OH})_3\text{Cl}$) : 00-034-0199, C (Fe_3C) : 00-035-0772 ; taille du pixel = $100 \times 20 \mu\text{m}^2$

3.2.1.2 Modes de représentation des résultats

Le suivi de l'aire d'un pic de diffraction (Tab 3.4) permet, comme expliqué §2.1.3 p.45, de mettre en évidence les évolutions temporelle et spatiale de l'évolution des phases durant le protocole de stabilisation. Ainsi, l'aire intégrée ou autrement dit les Intensités Intégrales Corrigées (IIC) des pics de diffraction des diffractogrammes de chaque pixel situé à une certaine distance de l'interface CPC / Canal, leurs moyennes (schématisées par des ronds noirs) et leurs écart-types sont représentés sur les profils (par exemple Fig B.1). Les profils des IIC associés aux cartographies μ -DRX de distribution spatiale des phases représentent donc des images de la distribution de la phase considérée pour la période de temps nécessaire pour cartographier la zone d'intérêt (Tab 3.5, Tab 3.6 et Tab 3.7).

Pour les phases qui disparaissent durant le traitement au profit de nouvelles phases, un rapport des moyennes des IIC (schématisée par un rectangle rouge) pour chaque période de temps sur la période de temps initiale, rapport noté $\frac{I_{T_n}(\text{phase})}{I_{T_0}(\text{phase})}$, est représenté et permet de mettre en évidence le début de disparition de la phase considérée (pour les phases chlorurées $\beta\text{-Fe}_2(\text{OH})_3\text{Cl}$ et $\beta\text{-FeO}_{1-x}(\text{OH})_{1+x}\text{Cl}_x$ notamment).

Dans le cas des phases qui apparaissent en solution et plus particulièrement pour $\text{Fe}(\text{OH})_2$ et Fe_3O_4 , le précédent rapport est substitué par le rapport des IIC de $\text{Fe}(\text{OH})_2$ sur Fe_3O_4 pour une même période de temps, rapport noté $\frac{I_{T_n}(\text{H})}{I_{T_n}(\text{M})}$. Il permet une évaluation qualitative de la proportion de $\text{Fe}(\text{OH})_2$ par rapport au Fe_3O_4 en fonction du temps de traitement et de la localisation dans la couche de produits de corrosion.

Deux seuils principaux (représentés par des lignes horizontales en pointillées sur les profils) sont également définis⁶ :

- le seuil d'apparition ou de dissolution complète de la phase,
- le seuil de début de dissolution de la phase (ne concernent uniquement les phases chlorurées présentes avant le début de l'étape de traitement).

Cette représentation permet de décrire le système de déchloruration en trois zones lors de l'étape de traitement⁷ (la définition de ces zones est explicitée §2.3.2 p.66) :

- une Zone Traitée (ZT), définie comme la zone exempte de phases chlorurées,
- une Zone de Déchloruration (ZD), définie comme la zone en cours de transformation,
- une Zone Non Traitée (ZNT), définie comme la zone n'ayant pas subi d'évolution par rapport au système de corrosion initial.

Enfin, une dernière remarque concerne l'hétérogénéité des valeurs des IIC pour une phase donnée au sein d'une même cartographie (par exemple pour $\beta\text{-Fe}_2(\text{OH})_3\text{Cl}$ Fig B.1, cette remarque étant valable quelle que soit la phase considérée). Il est établi que l'intensité intégrale est directement proportionnelle à la quantité de matière irradiée [51]. Or, nous avons vu précédemment (§3.1.1 p.73) que les couches de produits de corrosion des échantillons archéologiques provenant d'un milieu marin peuvent être plus ou moins poreuses et contenir localement des zones de mélanges de phases. Ainsi, la porosité et la présence de mélange aux échelles microscopiques vont avoir une influence non négligeable sur la valeur de l'intensité intégrale.

6. Le calcul des erreurs est explicité §2.3.2 p.65.

7. Zones indiquées sur les profils de l'IIC.

Tab 3.4 – Pics de diffraction choisis pour le suivi *in situ*

Echantillons	Phases	Plan cristallographique	Intensité relative au pic principal
SM9-8522	β -Fe ₂ (OH) ₃ Cl	(024)	45%
	β -FeO _{1-x} (OH) _{1+x} Cl _x	(301)	57%
	α -FeOOH	(110)	100%
	Fe(OH) ₂	(102)	80%
	Fe ₃ O ₄	(311)	100%
SM9-6424	β -Fe ₂ (OH) ₃ Cl	(024)	45%
	β -FeO _{1-x} (OH) _{1+x} Cl _x	(301)	57%
	α -FeOOH	(110)	100%
	Fe(OH) ₂	(001)	80%
	Fe ₃ O ₄	(220)	30%
	Rouille verte chlorurée	(018)	10%
SM9-8581	β -Fe ₂ (OH) ₃ Cl	(024)	45%
	Fe(OH) ₂	(102)	80%
	Fe ₃ O ₄	(311)	100%

Tab 3.5 – Caractéristiques des cartographies μ -DRX de distribution spatiale des phases, échantillon SM9-8522 ; Int. : Interface

Cartographie	Durée de traitement	Dimensions (H \times V)	Localisation (pixel(0,0))
T0*	0 min à 38 min	500 \times 480 μm^2	Int. CPC/C
T1	39 min à 1h12	500 \times 480 μm^2	Int. CPC/C
T2*	1h13 à 1h46	500 \times 480 μm^2	Int. CPC/C
T3	1h47 à 2h20	500 \times 480 μm^2	Int. CPC/C
T4*	2h21 à 2h54	500 \times 480 μm^2	Int. CPC/C
T5	3h à 3h33	500 \times 520 μm^2	120 μm de l'int. CPC/C
T6	3h34 à 4h07	500 \times 520 μm^2	120 μm de l'int. CPC/C
T7*	4h08 à 4h41	500 \times 520 μm^2	120 μm de l'int. CPC/C
T8	4h42 à 5h15	500 \times 520 μm^2	120 μm de l'int. CPC/C
T9	5h16 à 5h49	500 \times 520 μm^2	120 μm de l'int. CPC/C
T10*	5h50 à 6h23	500 \times 520 μm^2	120 μm de l'int. CPC/C
T11	6h24 à 6h57	500 \times 520 μm^2	120 μm de l'int. CPC/C
T12	6h58 à 7h31	500 \times 520 μm^2	120 μm de l'int. CPC/C
T13*	7h32 à 8h05	500 \times 520 μm^2	120 μm de l'int. CPC/C
T14	8h06 à 8h39	500 \times 520 μm^2	120 μm de l'int. CPC/C
T15*	8h40 à 9h13	500 \times 520 μm^2	120 μm de l'int. CPC/C
T16	9h14 à 9h47	500 \times 520 μm^2	120 μm de l'int. CPC/C
T17*	9h48 à 10h21	500 \times 520 μm^2	120 μm de l'int. CPC/C

*Cartographies représentées dans les résultats

Tab 3.6 – Caractéristiques des cartographies μ -DRX de distribution spatiale des phases, échantillon SM9-6424 ; Int. : Interface

Cartographie	Durée de traitement	Dimensions (H \times V)	Localisation (pixel(0,0))
T0*	0 min à 39 min	1000 \times 340 μm^2	Int. CPC/C
T1*	39 min à 1h22	1000 \times 340 μm^2	Int. CPC/C
T2*	1h22 à 1h57	1000 \times 340 μm^2	Int. CPC/C
T3*	1h57 à 2h37	1000 \times 340 μm^2	Int. CPC/C
T4*	2h37 à 3h16	1000 \times 340 μm^2	Int. CPC/C
T5*	3h16 à 3h56	1000 \times 340 μm^2	Int. CPC/C
T6*	3h56 à 4h33	1000 \times 340 μm^2	Int. CPC/C
T6a*	4h42 à 5h32	1000 \times 520 μm^2	280 μm de l'int. CPC/C
T6b*	5h33 à 6h23	1000 \times 520 μm^2	280 μm de l'int. CPC/C
T6c*	6h24 à 7h13	1000 \times 520 μm^2	280 μm de l'int. CPC/C
T6d*	7h14 à 8h04	1000 \times 520 μm^2	280 μm de l'int. CPC/C
T6e*	8h05 à 8h55	1000 \times 520 μm^2	280 μm de l'int. CPC/C
T6f*	8h56 à 9h46	1000 \times 520 μm^2	280 μm de l'int. CPC/C
T6g	7h32 à 8h05	1000 \times 520 μm^2	280 μm de l'int. CPC/C
T6h*	17h39 à 18h29	1000 \times 520 μm^2	280 μm de l'int. CPC/C
T6i*	18h30 à 19h20	1000 \times 520 μm^2	280 μm de l'int. CPC/C
T7*	23h15 à 23h50	1000 \times 340 μm^2	Int. CPC/C
T8*	24h à 24h37	1000 \times 340 μm^2	Int. CPC/C
T9*	25h à 25h37	1000 \times 340 μm^2	Int. CPC/C
T10*	25h48 à 26h25	1000 \times 340 μm^2	Int. CPC/C

*Cartographies représentées dans les résultats

Tab 3.7 – Caractéristiques des cartographies μ -DRX de distribution spatiale des phases, échantillon SM9-8581 ; Int. : Interface

Cartographie	Durée de traitement	Dimensions (H \times V)	Localisation (pixel(10,0))
T0*	0 min à 23 min	1000 \times 200 μm^2	Int. CPC/C
T1*	24 min à 47 min	1000 \times 200 μm^2	Int. CPC/C
T2	48 min à 1h11	1000 \times 200 μm^2	Int. CPC/C
T3*	1h16 à 1h39	1000 \times 200 μm^2	Int. CPC/C
T4	1h40 à 2h03	1000 \times 200 μm^2	Int. CPC/C
T5*	2h22 à 2h45	1000 \times 200 μm^2	Int. CPC/C
T6	2h46 à 3h09	1000 \times 200 μm^2	Int. CPC/C
T7*	3h10 à 3h33	1000 \times 200 μm^2	Int. CPC/C
T8	3h39 à 4h14	1000 \times 300 μm^2	Int. CPC/C
T9*	4h15 à 4h50	1000 \times 300 μm^2	Int. CPC/C
T10	7h10 à 8h06	1000 \times 400 μm^2	Int. CPC/C
T11*	8h07 à 9h03	1000 \times 400 μm^2	Int. CPC/C
T12	9h10 à 10h06	1000 \times 400 μm^2	Int. CPC/C
T13*	10h07 à 11h03	1000 \times 400 μm^2	Int. CPC/C

*Cartographies représentées dans les résultats

3.2.1.3 Solution aérée

L'évolution structurale du système de corrosion des échantillons SM9-8522 et SM9-6424 a été suivie *in situ* lors de l'étape de traitement par une solution de 0.5 M NaOH_{amb} aérée pour des durées respectives de 12h et 24h.

a) Evolution des phases chlorurées présentes avant l'étape de traitement

Evolution de l'hydroxychlorure de fer $\beta\text{-Fe}_2(\text{OH})_3\text{Cl}$

Pour l'échantillon SM9-8522, la zone de déchloruration est délimitée par le front de début de dissolution de l'HydroxyChlorure de Fer (HCF) $\beta\text{-Fe}_2(\text{OH})_3\text{Cl}$, défini lorsque la valeur du rapport $\frac{I_{T_n}(\text{HCF})}{I_{T_0}(\text{HCF})}$ est inférieure à 0,8 et le front de dissolution complète de $\beta\text{-Fe}_2(\text{OH})_3\text{Cl}$, caractérisé lorsque la valeur de l'IIC est inférieure à 2,5 (Fig B.1 et Fig B.2). Afin de suivre la zone de déchloruration au sein de la CPC, notons qu'un déplacement vertical de 180 μm est effectué à partir de la cartographie liée au temps T7. La ligne associée au pixel 0 de la cartographie T7 équivaut donc à la ligne associée au pixel 9 de la cartographie T4. Spécifions également que la nouvelle zone d'analyse, située à une distance de 460 à 640 μm de l'interface CPC / Canal, n'a pas été analysée avant le début du traitement. Par conséquent ni le rapport $\frac{I_{T_n}(\text{HCF})}{I_{T_0}(\text{HCF})}$ ni la localisation du front de début de disparition ne sont connus pour ces profondeurs.

Pour l'échantillon SM9-6424, la zone d'analyse AOI-01 (Fig B.3 et Fig B.4) nous permet de suivre les fronts de début de dissolution et de dissolution complète de $\beta\text{-Fe}_2(\text{OH})_3\text{Cl}$ sur une profondeur de 340 μm . Le front de début de dissolution est ici défini pour une valeur de $\frac{I_{T_n}(\text{HCF})}{I_{T_0}(\text{HCF})}$ inférieure à 0,9 et le front de dissolution complète est toujours défini pour une valeur de l'IIC inférieure à 2,5. Les figures Fig B.4g et Fig B.4h représentent la zone AOI-01 à la toute fin de l'étape de traitement. La zone AOI-02 (Fig B.5 et Fig B.6) permet de suivre uniquement le front de dissolution complète de $\beta\text{-Fe}_2(\text{OH})_3\text{Cl}$.

Etablie à partir de ces données, la Fig 3.17 illustre la profondeur au sein de la CPC à laquelle sont détectés les fronts de dissolution complète et de début de dissolution de

$\beta\text{-Fe}_2(\text{OH})_3\text{Cl}$ en fonction du temps de traitement pour les deux échantillons.

Nous observons tout d'abord que la profondeur du front de dissolution complète de $\beta\text{-Fe}_2(\text{OH})_3\text{Cl}$ est relativement similaire pour un temps de traitement donné pour les deux échantillons. A titre d'exemple, au bout de 4h30 de traitement, le front de dissolution complète de $\beta\text{-Fe}_2(\text{OH})_3\text{Cl}$ est situé à 240 μm pour l'échantillon SM9-6424 et 220 μm pour l'échantillon SM9-8522. Puis ce même front est situé à environ 350 μm pour une durée de traitement avoisinant les 10h. Le front de début de dissolution de $\beta\text{-Fe}_2(\text{OH})_3\text{Cl}$ connaît également une tendance similaire pour les deux échantillons pour les durées connues (jusqu'à 8 heures). L'épaisseur de la zone de déchloruration évolue entre 60 et 120 μm pour l'échantillon SM9-8522 et entre 80 et 120 μm pour l'échantillon SM9-6424 pour des durées de traitement similaires (jusqu'à 4h).

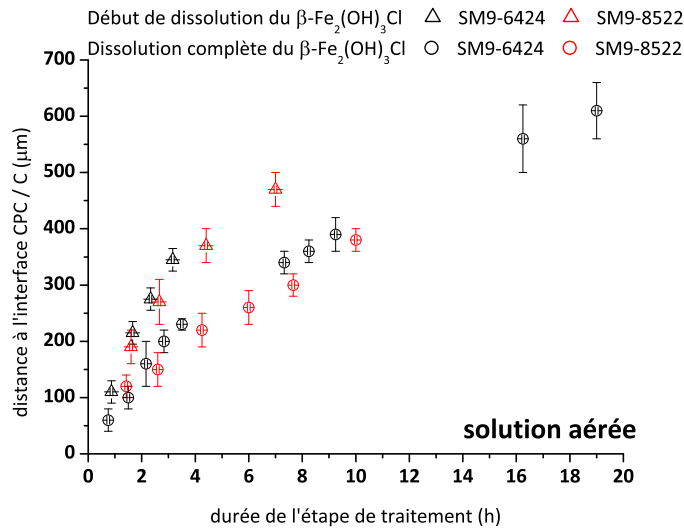


Fig 3.17 – Evolution structurale du $\beta\text{-Fe}_2(\text{OH})_3\text{Cl}$ durant l'étape de traitement, solution aérée, SM9-6424 et SM9-8522

Evolution de l'akaganéite $\beta\text{-FeO}_{1-x}(\text{OH})_{1+x}\text{Cl}_x$

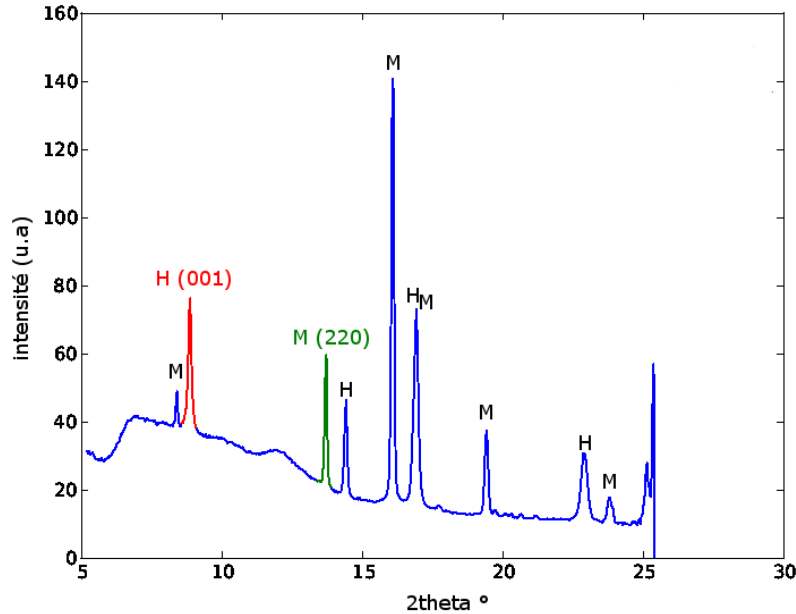
En adoptant la démarche analytique précédemment explicitée, nous pouvons suivre l'évolution de l'aire du pic de diffraction correspondant au plan cristallographique (301)

de l'akaganéite présente avant le traitement sur les échantillons SM9-8522 et SM9-6424 (Fig B.7 à B.10). En effet, la couche de produits de corrosion des échantillons SM9-8522 et SM9-6424 contient localement des zones de quelques centaines de micromètres constituées d'akaganéite. Ces zones sont respectivement situées à 140 et 40 μm de la surface externe de la couche. La localisation et les IIC de la zone d'akaganéite au sein de la CPC de l'échantillon SM9-8522 sont exposées sur les figures Fig B.7a et Fig B.7b. Le seuil de début de dissolution de la phase est situé à une valeur de 0,8 et le seuil de dissolution complète à 2,25. Le passage du front de dissolution complète de $\beta\text{-Fe}_2(\text{OH})_3\text{Cl}$ est noté sur les figures Fig B.7c à Fig B.8h (ligne en pointillés noirs définissant la limite entre ZD et ZNT). Nous constatons la présence de $\beta\text{-FeO}_{1-x}(\text{OH})_{1+x}\text{Cl}_x$ bien après le passage du front de déchloruration de $\beta\text{-Fe}_2(\text{OH})_3\text{Cl}$ (Fig B.7g et Fig B.7h). Finalement la zone d'akaganéite disparaît complètement pour une durée de traitement comprise entre 8h et 8h30 (Fig B.8e et Fig B.8f). La dissolution complète de $\beta\text{-Fe}_2(\text{OH})_3\text{Cl}$ était effective à la même profondeur pour une durée comprise entre 2h30 et 3h (Fig B.7e et Fig B.7f).

Pour l'échantillon SM9-6424, la zone d'akaganéite est localisée entre 40 et 240 μm de l'interface CPC / Canal. Une ligne verticale en pointillés rouge sépare la zone de dissolution complète de $\beta\text{-FeO}_{1-x}(\text{OH})_{1+x}\text{Cl}_x$ de la zone où persiste encore cette phase (Fig B.9 à B.10). Comme pour l'échantillon SM9-8522, nous remarquons que la dissolution complète de l'akaganéite s'effectue avec un retard par rapport à la dissolution complète observée de $\beta\text{-Fe}_2(\text{OH})_3\text{Cl}$. La phase $\beta\text{-Fe}_2(\text{OH})_3\text{Cl}$ a disparu sur 180 μm en près de 2h30 de traitement tandis que l'akaganéite a disparu en près de 4h de traitement.

b) Evolution des phases formées durant l'étape de traitement

Afin de suivre dynamiquement l'évolution de ces phases, les IIC des pics de diffraction des plans cristallographiques (001) de $\text{Fe}(\text{OH})_2$ et (220) de Fe_3O_4 (Fig 3.18) formées durant le traitement ont été déterminées.



(a) Diagramme de diffraction du pixel (12,3) de la cartographie T7

Fig 3.18 – Pics de diffraction choisis pour le suivi de l'évolution de la magnétite et de l'hydroxyde ferreux durant l'étape de traitement, SM9-6424 ; fiches PDF correspondantes, H ($\text{Fe}(\text{OH})_2$) : 00-013-0089, M (Fe_3O_4) : 00-019-0629

Evolution de l'hydroxyde ferreux $\text{Fe}(\text{OH})_2$

Nous constatons tout d'abord sur les Fig B.11c et Fig B.13d que l'apparition de $\text{Fe}(\text{OH})_2$, phase de degré d'oxydation du fer +2, coïncide avec la position du front de début de dissolution de $\beta\text{-Fe}_2(\text{OH})_3\text{Cl}$.

Nous observons ensuite sur les cartographies $\mu\text{-DRX}$ de distribution de $\text{Fe}(\text{OH})_2$ réalisées au cours de l'étape de traitement (voir par exemple Fig B.12d) que sa répartition au sein de la CPC est liée, par comparaison à la Fig B.6b, à la présence initiale de $\beta\text{-Fe}_2(\text{OH})_3\text{Cl}$. Nous constatons également que l'emplacement correspondant à la zone d'akaganéite, phase de degré d'oxydation +3 (Fig B.9b) est exempt de $\text{Fe}(\text{OH})_2$.

Il est de plus établi que l'évolution de $\text{Fe}(\text{OH})_2$ n'est pas uniforme sur l'ensemble de

la CPC. La comparaison entre les cartographies réalisées aux temps T6 (entre 3h56 et 4h33) Fig B.12f et T7 (entre 23h15 et 23h50) Fig B.12h montre la dissolution de l'îlot de $\text{Fe}(\text{OH})_2$ localisé autour du pixel 5 (100 μm de profondeur) à droite de la cartographie alors qu'à cette même profondeur l'îlot de $\text{Fe}(\text{OH})_2$ localisé à gauche de la cartographie est toujours présent.

Enfin, la valeur du rapport $\frac{I_{T_n}(\text{H})}{I_{T_n}(\text{M})}$ (H : $\text{Fe}(\text{OH})_2$ et M : Fe_3O_4) est en moyenne de 0,2, de l'interface CPC / Canal à une profondeur de 300 μm dans la zone AOI-01 (Fig B.12g). Plus profondément dans la couche, nous observons que cette valeur augmente. Elle est de 0,3 à 320 μm et de 0,4 à 340 μm (Fig B.12g) pour atteindre des valeurs comprises entre 0,6 et 1 zone AOI-02 (Fig B.14g).

Evolution de la magnétite Fe_3O_4

La phase de valence mixte du fer II et III apparaît au sein du système de corrosion avec un léger retard par rapport à l'apparition du front de déchloruration associé au début de la dissolution de $\beta\text{-Fe}_2(\text{OH})_3\text{Cl}$ et à l'apparition de $\text{Fe}(\text{OH})_2$. Par exemple, au temps T1, $\text{Fe}(\text{OH})_2$ est présent jusqu'à 120 μm (Fig B.11c) tandis que la magnétite est détectée jusqu'à 100 μm (Fig B.15c). Ce retard n'est plus détectable lorsque le front atteint une profondeur de 160 μm au sein de la CPC (Fig B.11e et Fig B.15e). De plus, Fe_3O_4 apparaît de façon homogène au sein de la zone AOI-01 contrairement à ce qui a été observé pour $\text{Fe}(\text{OH})_2$. Nous constatons cependant Fig B.16h qu'à partir d'une profondeur d'environ 280 μm , soit le pixel 14, la valeur de l'aire du pic de diffraction (220) de Fe_3O_4 diminue et qu'en certaines zones Fe_3O_4 n'est plus identifiée. Cette observation est en lien avec le début de l'augmentation de la valeur du rapport $\frac{I_{T_n}(\text{H})}{I_{T_n}(\text{M})}$ (Fig B.16g).

En poursuivant l'observation de l'évolution de Fe_3O_4 plus profondément au sein de la CPC, nous mettons en lumière que la zone AOI-02 comporte très peu de magnétite à l'issue d'environ 24h de traitement. La figure Fig B.18h représentant la distribution de Fe_3O_4 au sein de la zone AOI-02 pour un temps de traitement compris entre 18h30 et

19h20 montre que le maximum de Fe_3O_4 détecté est situé à gauche de la cartographie. Ces zones correspondent aux zones de moindre présence de $\text{Fe}(\text{OH})_2$ (Fig B.14h).

L'augmentation de la valeur du rapport $\frac{I_{T_n}(\text{H})}{I_{T_n}(\text{M})}$ qui définit qualitativement la proportion de $\text{Fe}(\text{OH})_2$ par rapport au Fe_3O_4 est donc à imputer à une baisse de la quantité de Fe_3O_4 à partir d'une profondeur d'environ 300 μm au sein de la CPC.

En plus de la formation de l'hydroxyde ferreux et de la magnétite durant l'étape de traitement, deux autres phases intermédiaires ont été mises en évidence de façon non systématique. Il s'agit de la rouille verte chlorurée, $[\text{Fe}_3^{\text{II}}\text{Fe}^{\text{III}}(\text{OH})_8]^+[\text{Cl.nH}_2\text{O}]^-$ (Fig 3.19), phase de valence mixte en fer, à l'instar de la magnétite⁸, et de la goethite (Fig 3.20). Notons que la hauteur relative des pics de diffraction correspondant à la rouille verte chlorurée n'est pas respectée sur nos diagrammes de diffraction (Fig 3.19). Cette caractéristique des diagrammes de diffraction est sans doute liée à des phénomènes d'orientations préférentielles.

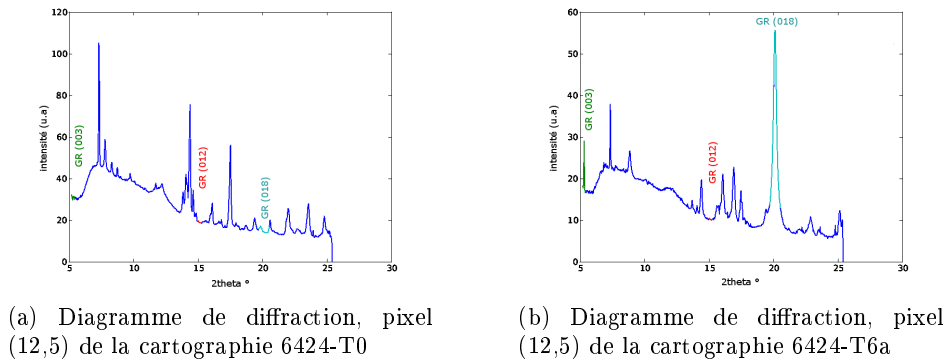


Fig 3.19 – Evolution des pics de diffraction correspondants à la rouille verte chlorurée entre 0h et 5h30 de traitement, solution aérée, SM9-6424

Evolution de la rouille verte chlorurée $[\text{Fe}_3^{\text{II}}\text{Fe}^{\text{III}}(\text{OH})_8]^+[\text{Cl.nH}_2\text{O}]^-$

Nous observons sur les figures B.19 et B.20 que l'apparition de la rouille verte est corrélée

8. D'après Misawa et al. [74], le degré moyen d'oxydation du fer de la rouille verte chlorurée est compris entre 2,33 et 2,5 tandis que celui de la magnétite est de 2,67.

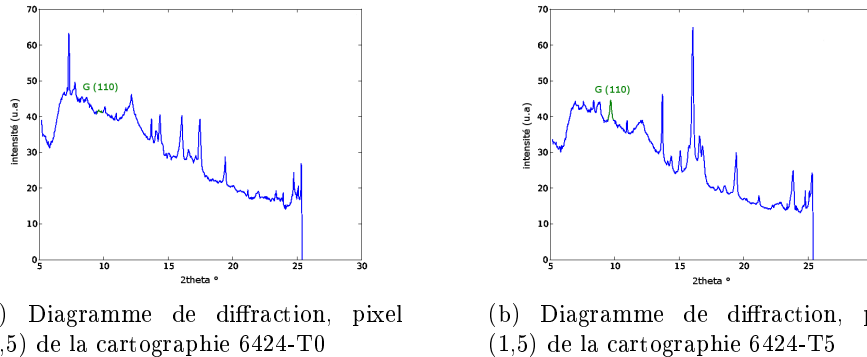


Fig 3.20 – Evolution du pic de diffraction correspondant au plan cristallographique (110) de α -FeOOH entre 0h et 3h de traitement, solution aérée, SM9-6424

avec l'avancée de la zone de déchloruration. Le profil de distribution de la rouille verte observée Fig B.20h est lié aux zones où la présence de la magnétite est moindre pour des temps de traitement similaires (Fig B.16h) et la comparaison entre les profils d'intensités (Fig B.16g et Fig B.20g) permet de souligner que la rouille verte chlorurée apparaît et semble se substituer à la magnétite à partir de 240 μm de profondeur. Finalement, la zone AOI-02 est presque entièrement composée de rouille verte chlorurée (Fig B.22h). Les zones de moindre présence de rouille verte sont associées à la présence de magnétite et d'hydroxyde ferreux (Fig B.18h).

Evolution de la goethite α -FeOOH

Les figures Fig B.23a et Fig B.23b montrent la répartition des intensités et la distribution spatiale initiale de la goethite au sein de la CPC. Nous avons précédemment identifié des zones de goethite avant le début de l'étape de traitement (Fig 3.15a à Fig 3.15f). Afin de s'assurer de la formation ou non de goethite durant l'étape de traitement, il est nécessaire de distinguer les zones comportant de la goethite de celles n'en comportant pas initialement. Le seuil de détection de la phase fixée à la valeur 0,6 nous permet de réaliser cette identification. Ainsi, les pixels ne comportant pas de goethite avant le début du traitement sont les pixels situés sous le seuil de détection et sont schématisés par des ronds bleus (Fig B.23 et Fig B.24). Cette précaution prise, nous observons sans ambiguïté

la formation de goethite sur les 80 premiers microns en comparant les profils d'intensités des pixels bleus Fig B.18b et B.16h. Cette progression de la goethite en zone externe de la CPC est à relier avec la forme en cloche du profil des intensités de la magnétite (Fig B.16h), semblant signifier qu'en ces zones une quantité moindre de magnétite s'est constituée au profit de la goethite.

3.2.1.4 Solution désaérée

L'évolution structurale du système de corrosion de l'échantillon SM9-8581 a été suivie lors de l'étape de traitement par une solution de 0.5 M NaOH_{amb} désaérée par bullage de diazote (N_2) durant 48h (concentration en O_2 dissous en solution < 100 ppb).

Les résultats du suivi de la transformation du système de corrosion sont ici illustrés pour une profondeur de 600 μm à partir de l'interface CPC / Canal. Pour rappel, afin de suivre l'avancée de la zone de déchloruration au sein de la CPC, la zone d'analyse initiale de 320 μm de profondeur a été agrandie au fur et à mesure du temps de traitement tout en conservant la même origine, le pixel (0,10) représentant l'interface CPC / Canal (zone de 320 μm , Fig B.25a et B.25b pour le $\beta\text{-Fe}_2(\text{OH})_3\text{Cl}$, B.27a et B.27b pour $\text{Fe}(\text{OH})_2$, B.29a et B.29b pour Fe_3O_4 ; zone de 400 μm Fig B.26c et Fig B.26d; puis zone de 600 μm Fig B.26e et Fig B.26f pour $\beta\text{-Fe}_2(\text{OH})_3\text{Cl}$, de même pour $\text{Fe}(\text{OH})_2$ et Fe_3O_4). Précisons également que l'interface CPC / Canal n'est pas parallèle à la zone d'analyse, ce qui explique la forme de l'avancée du front de déchloruration (par exemple Fig B.25h).

a) Evolution de la phase chlorurée $\beta\text{-Fe}_2(\text{OH})_3\text{Cl}$

Les Fig B.25 et Fig B.26 présentent le suivi de la dissolution de $\beta\text{-Fe}_2(\text{OH})_3\text{Cl}$ sur une profondeur de 600 μm à partir de l'interface CPC / Canal.

Le suivi de l'aire du pic de diffraction correspondant au plan cristallographique (024) de $\beta\text{-Fe}_2(\text{OH})_3\text{Cl}$ met en évidence les fronts de début de dissolution et de dissolution complète de $\beta\text{-Fe}_2(\text{OH})_3\text{Cl}$. Le rapport $\frac{I_{T_n}(\text{HCF})}{I_{T_0}(\text{HCF})}$ a été déterminé sur les 320 premiers micromètres à partir de l'interface CPC / Canal. Par conséquent la localisation du front de début de

dissolution n'est pas définie pour une profondeur supérieure à 320 μm .

Etablie à partir de ces données, la Fig 3.21 exprime la profondeur au sein de la CPC à laquelle sont détectés les fronts de début de dissolution et de dissolution complète de $\beta\text{-Fe}_2(\text{OH})_3\text{Cl}$ en fonction du temps de traitement.

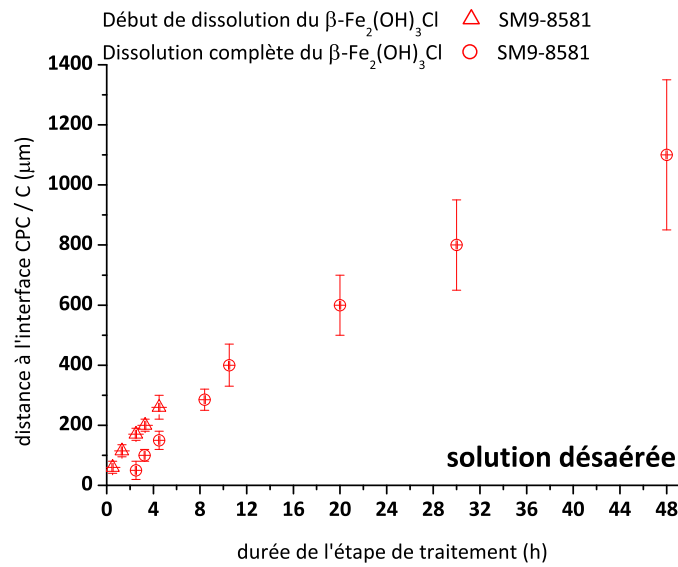


Fig 3.21 – Evolution structurale du $\beta\text{-Fe}_2(\text{OH})_3\text{Cl}$ durant l'étape de traitement, solution désaérée, SM9-8581

b) Evolution structurale des phases formées durant le traitement

Afin de suivre dynamiquement l'évolution de $\text{Fe}(\text{OH})_2$ et de Fe_3O_4 , les IIC des pics de diffraction des plans cristallographiques (102) et (311) (Fig 3.22) ont été déterminées.

Evolution de l'hydroxyde ferreux $\text{Fe}(\text{OH})_2$

Nous constatons tout d'abord Fig B.27e et Fig B.27f que l'apparition de $\text{Fe}(\text{OH})_2$ est corrélée avec l'apparition du front de début de dissolution de $\beta\text{-Fe}_2(\text{OH})_3\text{Cl}$, de la même façon que lors du traitement avec la solution aérée.

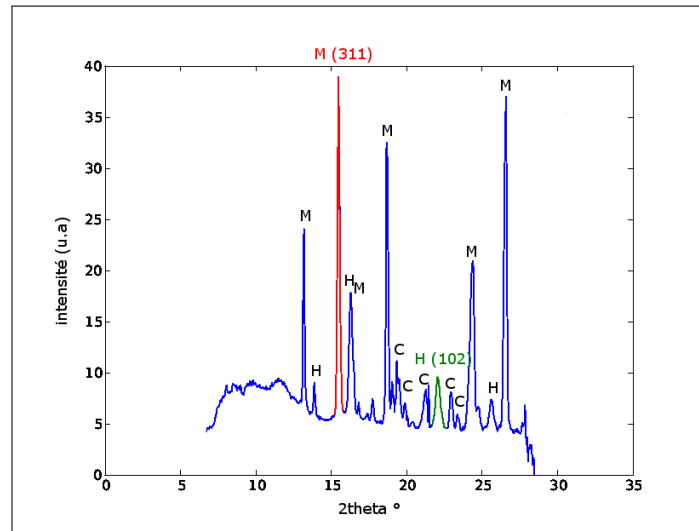


Fig 3.22 – Pics de diffraction choisis pour le suivi de l'évolution de la magnétite et de l'hydroxyde ferreux durant l'étape de traitement, SM9-8581, milieu désaéré

Nous révélons grâce aux profils d'intensités Fig B.27e à Fig B.28g, en se focalisant par exemple sur les 80 premiers micromètres, que $\text{Fe}(\text{OH})_2$ commence à apparaître et que l'aire intégrée atteint des valeurs comprises entre 5 et 6. Puis, au fur et à mesure du traitement, l'aire intégrée de $\text{Fe}(\text{OH})_2$ diminue pour atteindre des valeurs proche de 4. Le rapport $\frac{I_{T_n}(\text{H})}{I_{T_n}(\text{M})}$ associé, qui exprime la proportion de $\text{Fe}(\text{OH})_2$ par rapport à Fe_3O_4 , confirme ce comportement.

Evolution de la magnétite Fe_3O_4

Comme $\text{Fe}(\text{OH})_2$, Fe_3O_4 apparaît en même temps que le début de dissolution de $\beta\text{-Fe}_2(\text{OH})_3\text{Cl}$. $\text{Fe}(\text{OH})_2$ et Fe_3O_4 apparaissent donc simultanément durant le traitement. L'augmentation constante de l'aire intégrée de la magnétite est observée sur les profils d'intensités de la Fig B.29c à la Fig B.30g.

3.2.2 Extraction des ions chlorure en solution

Le suivi de l'extraction des ions chlorure en solution a été réalisé par chromatographie ionique pour huit échantillons : cinq traités par une solution aérée et trois par une solution désaérée.

Nous constatons, pour des échantillons composés d'une couche de produits de corrosion d'une épaisseur similaire, que la concentration en ions chlorure en solution est comprise entre $1 \cdot 10^1$ et $1 \cdot 10^2$ mg L⁻¹, soit de l'ordre de $1 \cdot 10^{-3}$ mol L⁻¹, quel que soit le milieu étudié et pour des durées de traitement allant jusqu'à 48h. La Fig 3.23 présente les concentrations en ions chlorure mesurées dans les solutions utilisées durant le suivi *in situ* en μ -DRX pour les échantillons SM9-6424 et SM9-8581, respectivement traités dans des conditions aérée et désaérée.

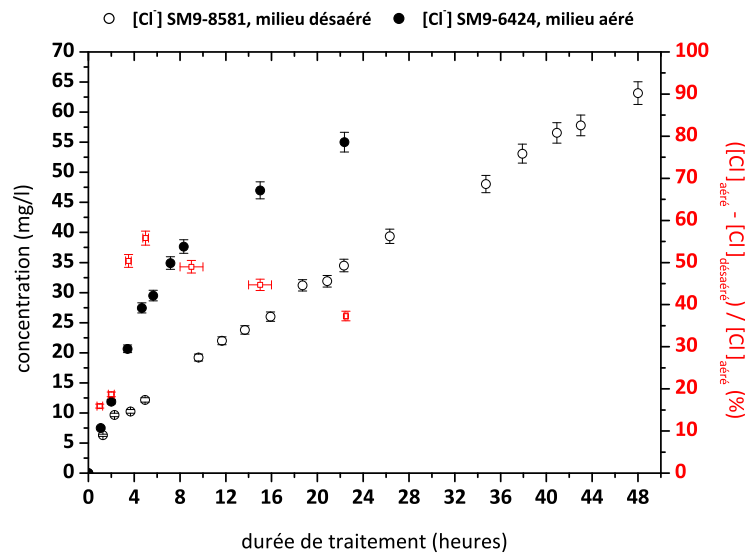


Fig 3.23 – Courbes d'extraction du chlore en solution

Nous observons tout d'abord, pour une durée de traitement allant jusqu'à 24h (durée de l'étape de traitement de l'échantillon SM9-6424), que la concentration en ions chlorure est supérieure pour les conditions aérées. Nous constatons cependant que la cinétique d'extraction des ions chlorure en conditions aérées semble décroître au fur et à mesure de la

durée de traitement, tendance nettement moins marquée en ce qui concerne la solution désaérée.

Le rapport $\frac{([Cl^-]_{aere} - [Cl^-]_{desaere})}{[Cl^-]_{aere}}$ (exprimé en pourcentage) témoigne de la plus forte teneur en ions chlorure extraits lors de la circulation de la solution aérée par rapport à la solution désaérée pour une durée de traitement allant jusqu'à 24h. Cependant, nous constatons également qu'à partir d'un temps de traitement compris entre 5 et 9h, une diminution régulière de la valeur de ce rapport traduit une inversion dans les rapports des cinétiques d'extraction des ions chlorure en solution entre les solutions au profit de la solution désaérée.

3.2.3 Bilan du suivi *in situ*

Les évolutions structurales observées durant la circulation des deux types de solutions sont résumées sur les schémas Fig 3.24. Ces différences entre systèmes de corrosion sont discutées dans le chapitre 4.

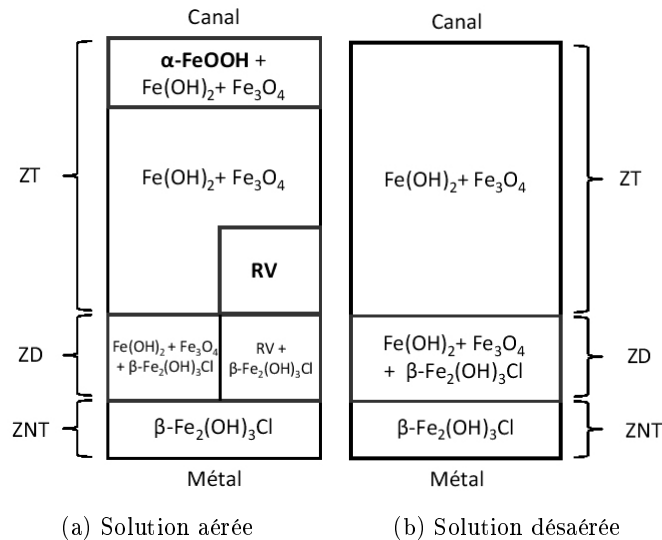


Fig 3.24 – Schémas de l'évolution de la CPC durant l'étape de traitement ; ZT : Zone Traitée, ZD : Zone en cours de Déchloruration, ZNT : Zone Non Traitée

3.3 Description du système de corrosion après réalisation du protocole de stabilisation

3.3.1 Généralités

Pour finaliser le protocoles de stabilisation et étudier l'influence des étapes de rinçage et de séchage sur les évolutions physico-chimiques du matériau, les échantillons ont été directement séchés ou soumis préalablement à un rinçage durant un temps plus ou moins long⁹.

Nous constatons tout d'abord que les méthodes de séchage utilisées dans le cadre de cette étude ne permettent pas de discriminer une évolution spécifique du système de corrosion. Que cette méthode soit basée sur un flux d'air important en atmosphère non contrôlé en humidité (cas du décapeur thermique) ou limité en atmosphère contrôlé en humidité (étuve-dessiccateur) ne semble pas jouer de rôle prépondérant sur l'évolution des phases. En revanche nous remarquons que la solution utilisée, à savoir aérée ou désaérée, ainsi que la présence ou non de l'étape de rinçage conditionnent fortement les évolutions du système de corrosion. Ces considérations sont développées ci-après en détaillant l'influence de ces étapes pour chaque zone du système de corrosion.

La description précédente du système de corrosion en solution reste valable, soit :

- une Zone Traitée (ZT)
- une Zone en cours de Déchloration (ZD)
- une Zone Non Traitée (ZNT)

9. Ce temps est défini par rapport aux durées de rinçage effectuées au laboratoire de conservation-restauration Arc'Antique sur le même type d'objets. Un temps long correspond ici à une durée comprise entre 20 et 30% de la durée de l'étape de traitement et un rinçage partiel de 1 à 10%.

3.3.2 Zone non traitée

La ZNT est définie comme la zone n'ayant pas été en contact avec la solution de traitement. Elle est par conséquent composée majoritairement d'hydroxychlorures de fer (formes β ou γ) (pointé 04 Fig 3.28) dont la teneur massique en chlore est comprise entre 18 et 22%_{mass} (voir zones ZNT Fig 3.26e, 3.27f, 3.30e et 3.35e).

3.3.3 Zone traitée et zone de déchloruration

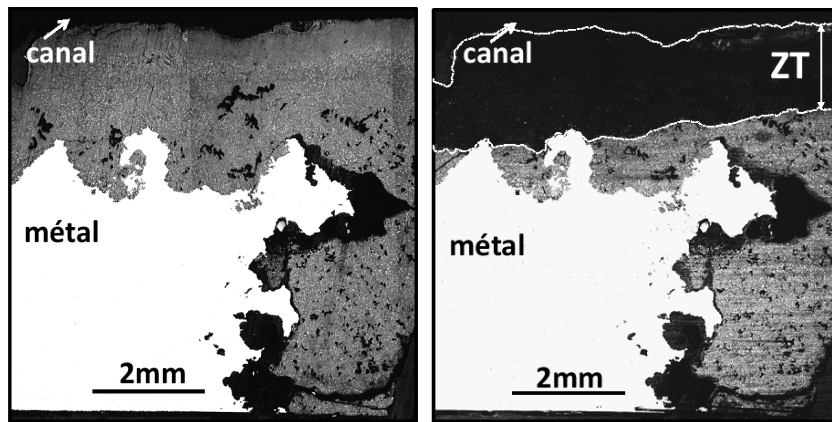
Les analyses morphologiques réalisées par MO et MEB permettent de souligner l'aspect sombre, granuleux, poreux et fissuré de la ZT (Fig 3.25). Il semble que la ZT soit sujet à des contraintes mécaniques augmentant la porosité et aggravant la fragilité de la CPC¹⁰. Deux principaux cas de figures se présentent :

- une perte de matière (Fig 3.25d),
- une augmentation de la porosité apparente et apparition de fissures (Fig 3.25f).

Notons que la présence de la couche de concrétion (habituellement conservée lors des traitements réels en ateliers de conservation et restauration) semble avoir un effet de tenue mécanique sur la CPC en évitant les pertes de matières. Généralement, ces dernières sont situées à l'interface CPC / Canal lorsque la CPC est directement en contact avec la solution de traitement. Enfin, précisons que les analyses morphologiques (MO et MEB) ne permettent que difficilement de faire la distinction entre la ZT et la ZD qui peut être considérée comme une zone semi-traitée. Seules les analyses élémentaires et structurales vont rendre possible une différenciation.

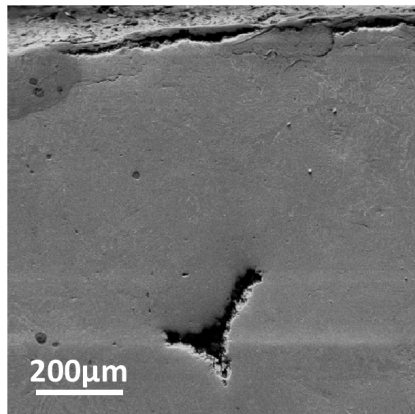
Dans la suite, les caractéristiques de ces différentes zones vont être présentées en fonction du type de solution (aérée ou désaérée) et des étapes du protocole de stabilisation réalisées (rinçage et séchage).

10. La fenêtre de Kapton[®] utilisée pour maintenir l'étanchéité de la cellule peut également fragiliser la CPC si elle n'est pas délicatement enlevée peu de temps après l'étape de traitement.

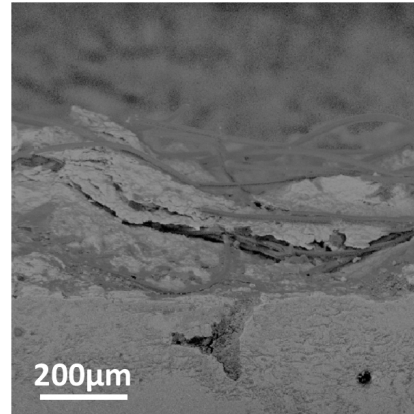


(a) SM9-8523, avant traitement

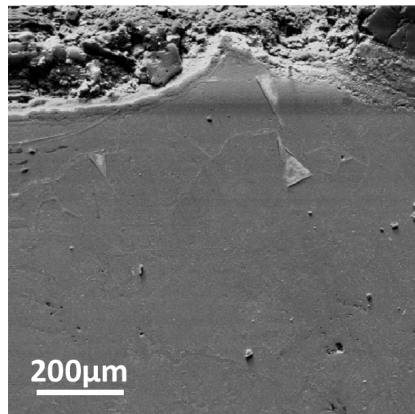
(b) SM9-8523, après traitement



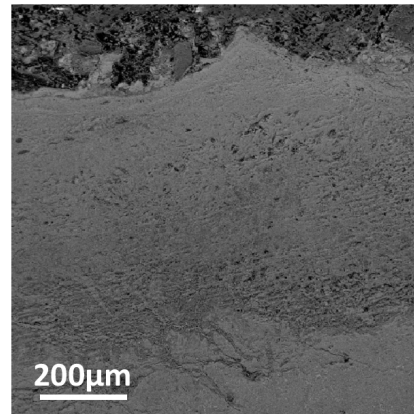
(c) SM9-8522, AOI1 avant traitement



(d) SM9-8522, AOI1 après traitement



(e) SM9-8522, AOI2 avant traitement



(f) SM9-8522, AOI2 après traitement

Fig 3.25 – Altération de la CPC au niveau de la ZT, micrographies optiques et MEB avant/après traitement, échantillons SM9-8523 et SM9-8522

3.3.3.1 Solution aérée

a) Zone traitée

Sans rinçage ou rinçage partiel

Les analyses structurales *in situ* ont permis de définir la ZT comme un mélange de Fe_3O_4 et de $\text{Fe}(\text{OH})_2$, phases ne contenant pas de chlore au sein de leur structure. Cependant, les cartographies et profils élémentaires EDS (Fig 3.26 et Fig 3.27) réalisées sur des échantillons partiellement rincés soulignent la présence non négligeable de chlore, pour des teneurs comprises entre 1 et 6%_{mass}. L'élément sodium est également identifié pour des teneurs équivalentes et témoigne de la pénétration de la solution de traitement.

Les analyses structurales réalisées par μ -DRX (pointés 01 et 02 Fig 3.28) sur un échantillon partiellement rincé témoignent de la présence de Fe_3O_4 et de α - FeOOH , existant sous forme d'un mélange à l'échelle du faisceau X d'analyse ($30 \times 600 \mu\text{m}^2$). Les analyses μ -RS sur un échantillon non rincé permettent d'identifier un même mélange de phases à une échelle spatiale plus réduite (spot d'analyse $\varnothing = 3 \mu\text{m}^2$) et nous observons une distribution spatiale plus importante de la phase α - FeOOH sur Fe_3O_4 (AOI-01 Fig 3.29b).

Rinçage long

Les cartographies et profils élémentaires EDS (Fig 3.30) soulignent l'absence de sodium, témoignant de l'efficacité du rinçage et détectent le chlore à des teneurs moyennes de 1%_{mass}. Une coexistence des phases Fe_3O_4 et α - FeOOH est révélée par les analyses structurales réalisées par μ -DRX (pointé 01 Fig 3.31).

b) Zone de déchloruration

Sans rinçage ou rinçage partiel

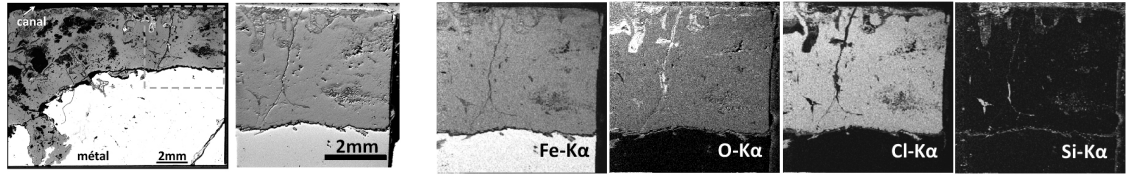
Les analyses structurales *in situ* ont permis de définir la ZD comme un mélange des phases Fe_3O_4 , $\text{Fe}(\text{OH})_2$ et β - $\text{Fe}_2(\text{OH})_3\text{Cl}$. Les profils élémentaires EDS (Fig 3.26e et Fig 3.27f) mettent en évidence une décroissance de la teneur massique en chlore de la ZNT vers la

ZT. Elle est comprise entre 20 et 2%_{mass}. La teneur moyenne en sodium est de 1%_{mass}. Nous observons que les profils de décroissance du chlore comportent un palier, sur des épaisseurs variables, dont la teneur massique est comprise entre 3 et 10%_{mass} de la ZT à la ZNT (Fig 3.26e et 3.27f). Les analyses μ -DRX (pointés 03 Fig 3.28) et μ -RS (AOI-03 Fig 3.29b) associent la présence d'akaganéite à ces paliers. Les phases magnétite, goethite et hydroxychlorure de fer sont également identifiées au sein de la ZD.

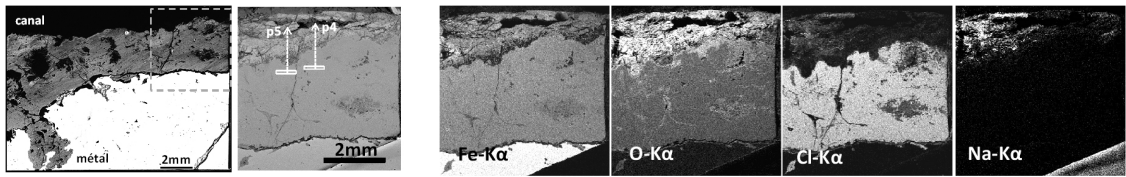
Rinçage long

Dans le cas d'un rinçage suffisamment long, nous voyons que la forme du profil élémentaire EDS du chlore est exempte de palier (Fig 3.30e). La teneur massique en chlore décroît de 22 à 1%_{mass} de la ZNT à la ZT et les valeurs de teneurs massiques du sodium sont en-dessous de la limite de détection en EDS. Les phases identifiées par μ -DRX sont Fe_3O_4 et $\beta\text{-Fe}_2(\text{OH})_3\text{Cl}$ (pointé 02 Fig 3.31).

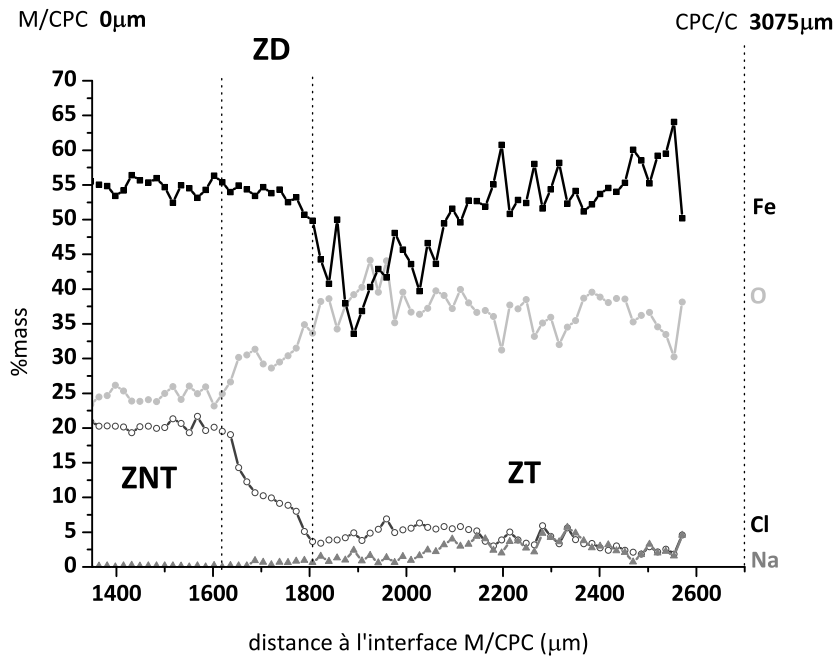
3.3 Description du système de corrosion après réalisation du protocole de stabilisation



(a) Micrographies optique à gauche et MEB à droite de la zone 1 avant traitement (b) Cartographies élémentaires EDS de la zone 1 avant traitement

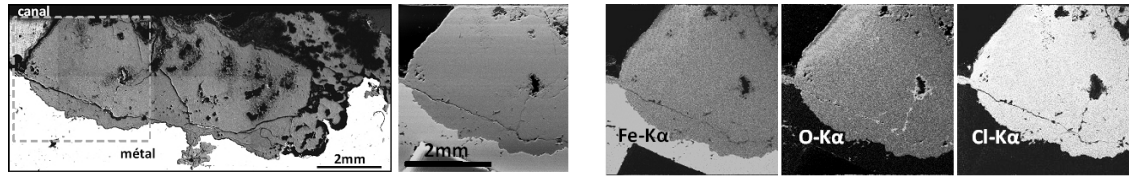


(c) Micrographies optique à gauche et MEB à droite de la zone 1 après traitement (d) Cartographies élémentaires EDS de la zone 1 après traitement



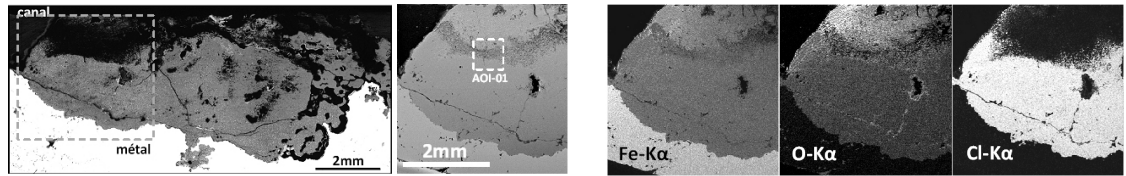
(e) Profil élémentaire EDS identifié p5 sur la micrographie MEB figure (c), 79 pts (rectangles de $615 \times 20 \mu\text{m}^2$), $\Delta = 17 \mu\text{m}$

Fig 3.26 – Analyses élémentaires EDS, zone 1, échantillon SM9-6424, rinçage partiel



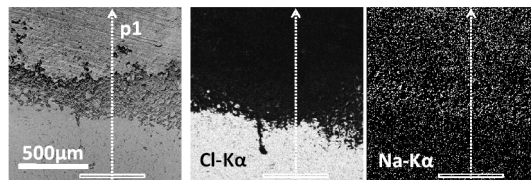
(a) Micrographies optique à gauche et MEB à droite avant traitement

(b) Cartographies élémentaires EDS avant traitement

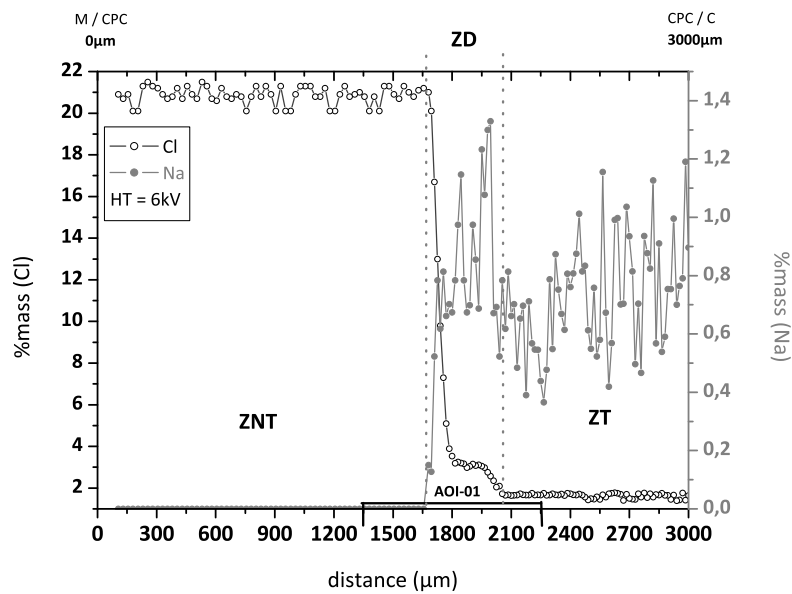


(c) Micrographies optique à gauche et MEB à droite après traitement

(d) Cartographies élémentaires EDS après traitement



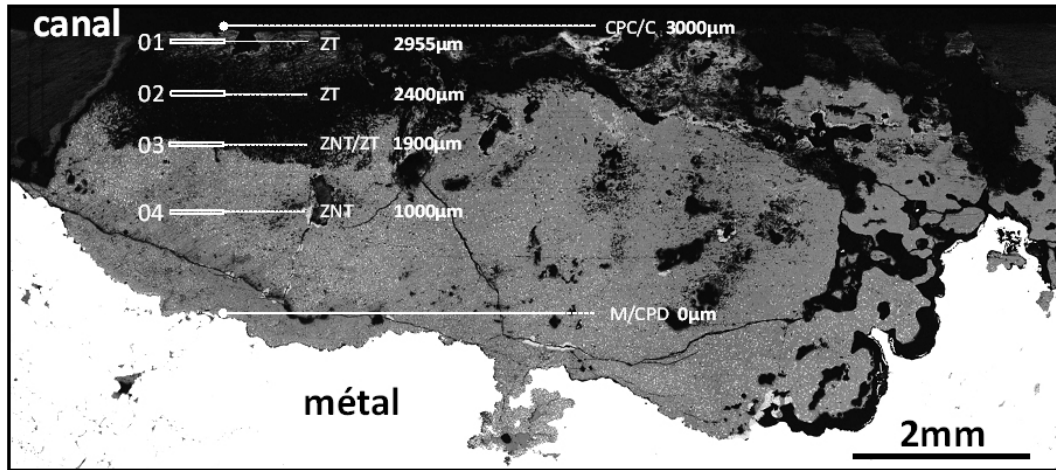
(e) Micrographie MEB de la zone AOI-01 à gauche et cartographies élémentaires correspondantes des éléments Cl et Na



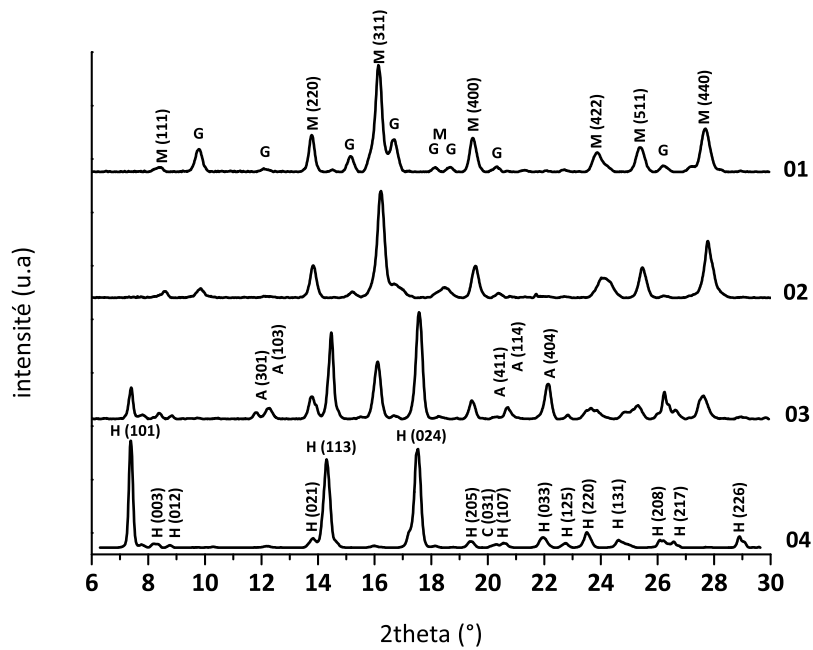
(f) Profil élémentaire EDS identifié p1 sur la figure (e), 150 pts (rectangles de $470 \times 25 \mu\text{m}^2$), $\Delta = 25 \mu\text{m}$

Fig 3.27 – Analyses élémentaires EDS, échantillon SM9-8573, rinçage partiel

3.3 Description du système de corrosion après réalisation du protocole de stabilisation

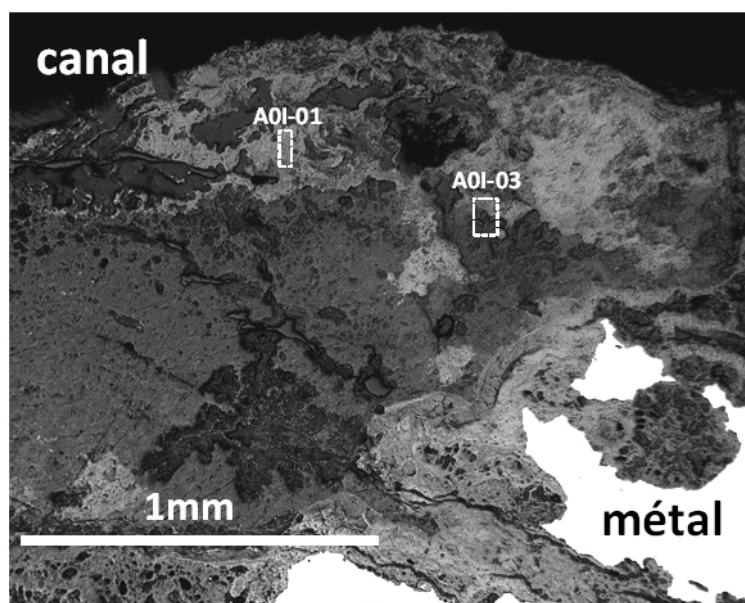


(a) Micrographie optique et localisation des pointés μ -DRX

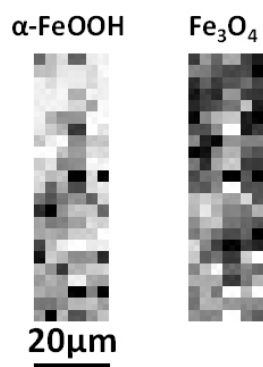


(b) Diffractogrammes, anode tournante

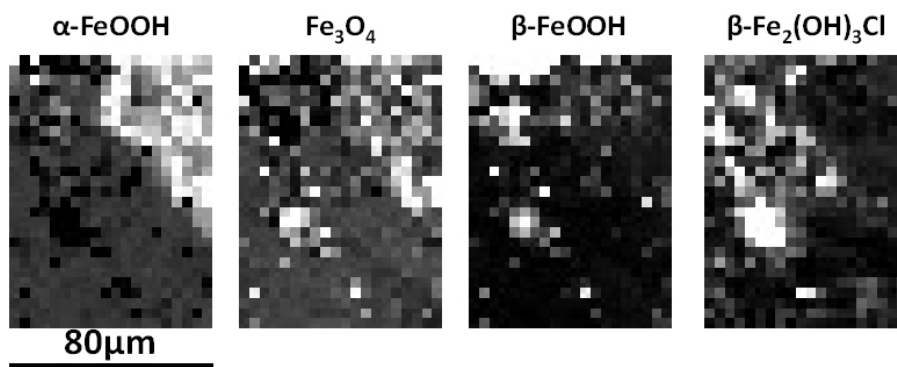
Fig 3.28 – Analyses structurales μ -DRX, échantillon SM9-8573, rinçage partiel



(a) Micrographie optique et localisation des cartographies hyperspectrales μ -RS



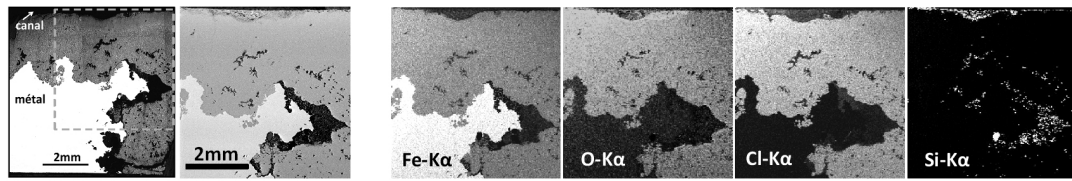
(b) AOI-01



(c) AOI-03

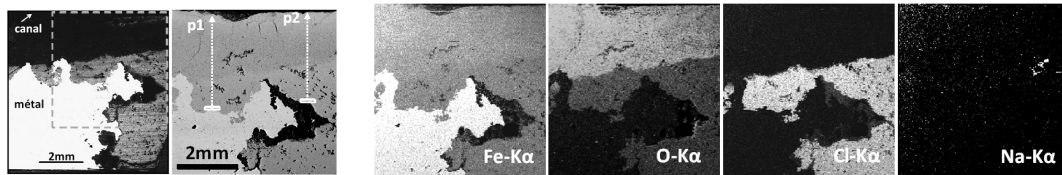
Fig 3.29 – Cartographies hyperspectrales μ -RS, échantillon SM9-8552, sans rinçage ; échelle d'intensités : ■ min □ max

3.3 Description du système de corrosion après réalisation du protocole de stabilisation



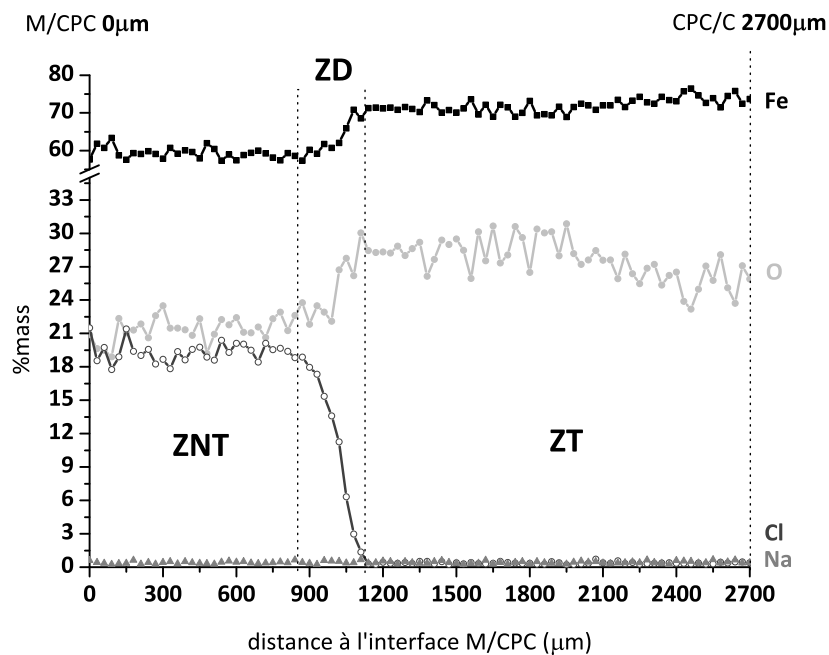
(a) Micrographies optique à gauche et MEB à droite avant traitement

(b) Cartographies élémentaires EDS avant traitement



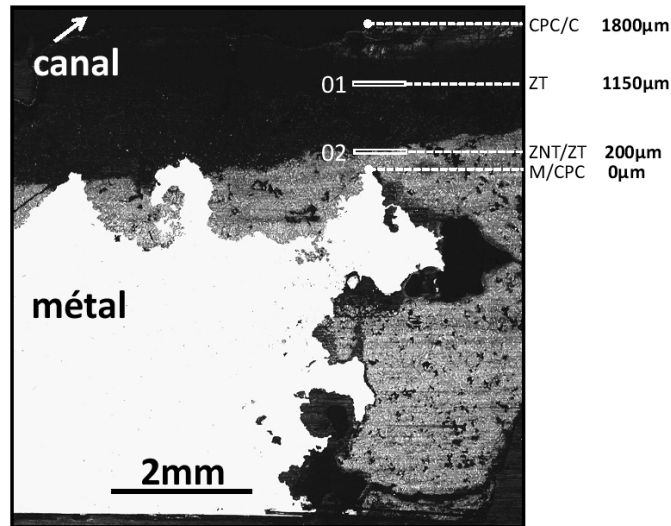
(c) Micrographies optique à gauche et MEB à droite après traitement

(d) Cartographies élémentaires EDS après traitement

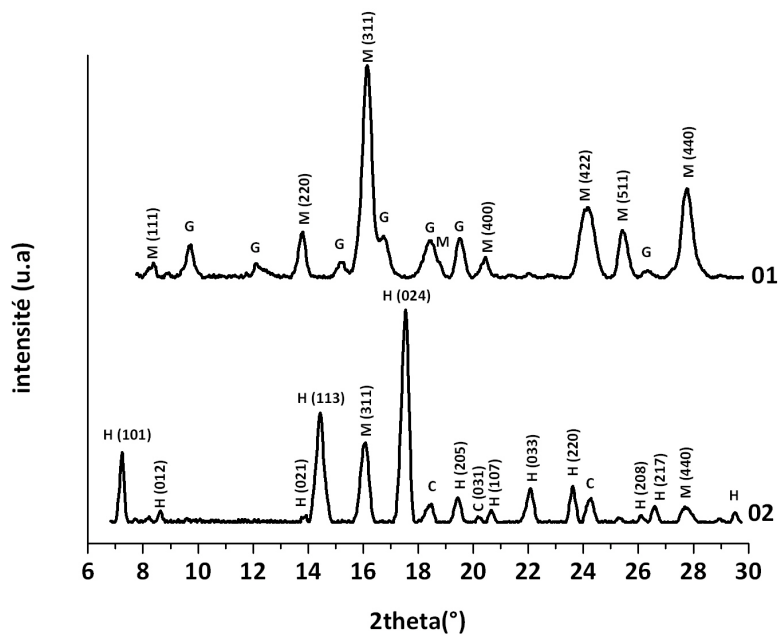


(e) Profil élémentaire EDS identifié p1 sur la micrographie MEB (c), 91 pts (rectangles de $420 \times 30 \mu\text{m}^2$), $\Delta = 30 \mu\text{m}$

Fig 3.30 – Analyses élémentaires EDS, échantillon SM9-8523, rinçage long



(a) Micrographie optique et localisation des pointsés μ -DRX



(b) Diffractogrammes, anode tournante

Fig 3.31 – Analyses structurales μ -DRX après traitement, échantillon SM9-8523, rinçage long

c) Bilan de l'effet de l'étape de rinçage après un traitement avec une solution aérée

L'étape de rinçage permet de diminuer les teneurs massiques des éléments chlore et sodium au sein des zones traitées et des zones de déchloruration à la suite de l'étape de traitement. Aucune différence significative d'un point de vue structurale n'est constatée dans la zone traitée entre des échantillons non rincés et rincés. Elle est constituée majoritairement de α -FeOOH associée à Fe_3O_4 . En revanche, nous constatons la présence de goethite et surtout d'akaganéite, phase chlorurée, au sein de la zone de déchloruration lorsque l'étape de rinçage est réalisée partiellement. Les épaisseurs des zones traitées et des zones en cours de déchloruration des échantillons traités avec une solution aérée et soumis ou non à une étape de rinçage sont proposées Tab 3.8.

Tab 3.8 – Valeurs des profondeurs et épaisseurs des échantillons traités avec une solution aérée ; épaisseur de la CPC des échantillons Tab 3.2 p.85

Echantillons	Durée de l'étape de traitement	Profondeur de la ZT (μm)	Epaisseur de la ZD (μm)
SM9-8562	2h	400-600	110-130
SM9-8551	8h	550-750	-
SM9-8552	8h	400-600	90-110
SM9-8521	10h	400-600	160-200
SM9-8522	10h	300-500	130-170
SM9-8573	11h	700-900	75-275
SM9-8523	22h30	1300-1500	175-225
SM9-8523	22h30	750-950	130-170
SM9-6424	24h	600-1000	140-160
SM9-8561	35h	1200-1400	110-150

3.3.3.2 Solution désaérée

a) Zone traitée

Sans rinçage ou rinçage partiel

A l'instar de la solution aérée, la présence de sodium est détectée au sein de la ZT par cartographies élémentaires EDS lorsque l'étape de rinçage n'est pas ou partiellement effectuée (Fig 3.32d). La forme du profil élémentaire du chlore dont la teneur massique est comprise entre 1.5 et 18%_{mass} est fortement corrélée à celle du profil élémentaire du sodium dont la teneur massique est comprise entre 6 et 13.5%_{mass} (Fig 3.32e). Ces analyses élémentaires EDS ne permettent pas de situer précisément la ZT. Les analyses structurales en μ -DRX permettent d'identifier Fe_3O_4 (pointé 05 Fig 3.33) tandis que les cartographies hyperspectrales réalisées en μ -RS identifient α -FeOOH peu cristallisé conjointement à la présence majoritaire de Fe_3O_4 (Fig 3.34).

Rinçage long

Les analyses élémentaires EDS (cartographies et profils) mettent en lumière l'absence de Na et la teneur moyenne en chlore est de 1%_{mass} (Fig 3.35). Les analyses structurales en μ -RS identifient uniquement Fe_3O_4 .

b) Zone de déchloruration

Sans rinçage ou rinçage partiel

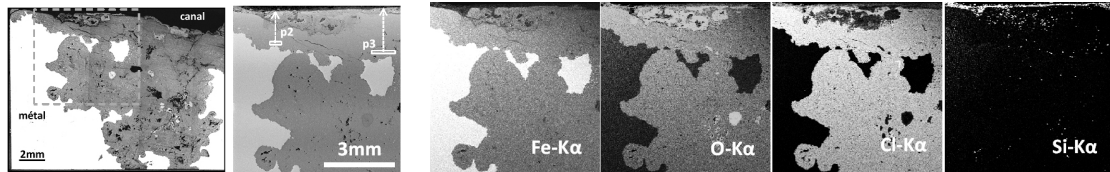
De la même manière que pour la zone traitée, la zone de déchloruration est très difficilement identifiée lors d'un rinçage partiel du fait d'une importante teneur en chlore et sodium. Les analyses structurales en μ -DRX (pointé 01 Fig 3.33) mettent en évidence la présence de magnétite et d'hydroxychlorure de fer.

Rinçage long

Lors d'un rinçage suffisamment long, la zone de déchloruration a une teneur massique en

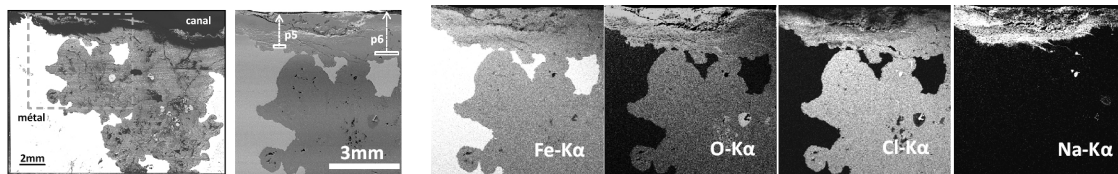
3.3 Description du système de corrosion après réalisation du protocole de stabilisation

chlore qui décroît entre 20 (ZNT) et 1%_{mass} (ZT) (Fig 3.35e). Les cartographies hyperspectrales μ -RS (Fig 3.36) soulignent la présence de Fe_3O_4 et de $\beta\text{-Fe}_2(\text{OH})_3\text{Cl}$.



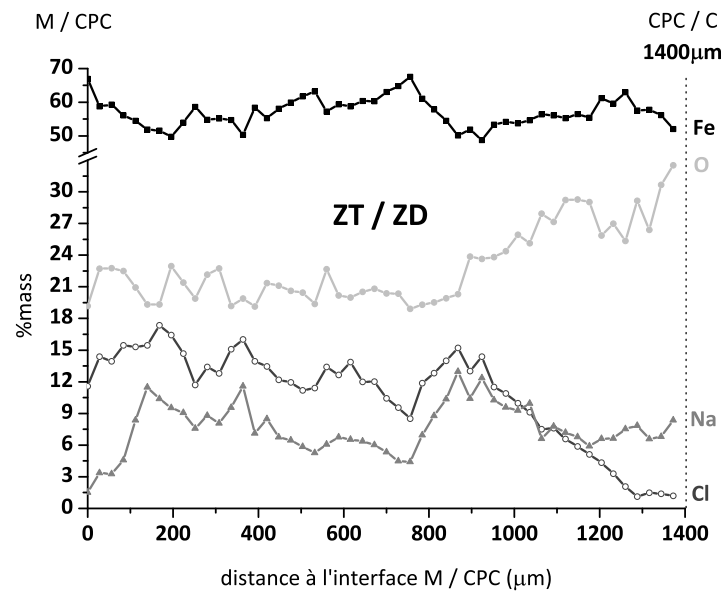
(a) Micrographies optique à gauche et micrographie MEB à droite avant traitement

(b) Cartographies élémentaires EDS avant traitement



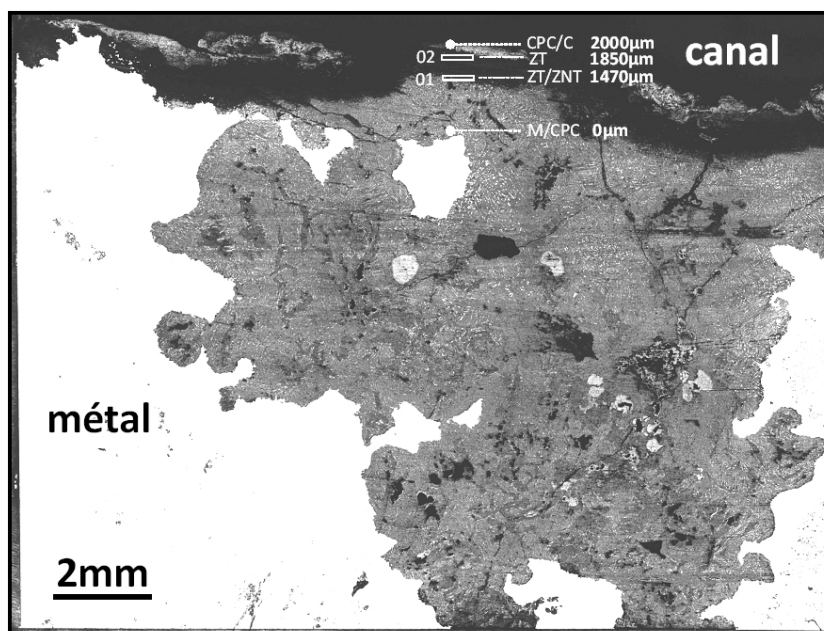
(c) Micrographies optique à gauche et micrographie MEB à droite après traitement

(d) Cartographies élémentaires EDS après traitement

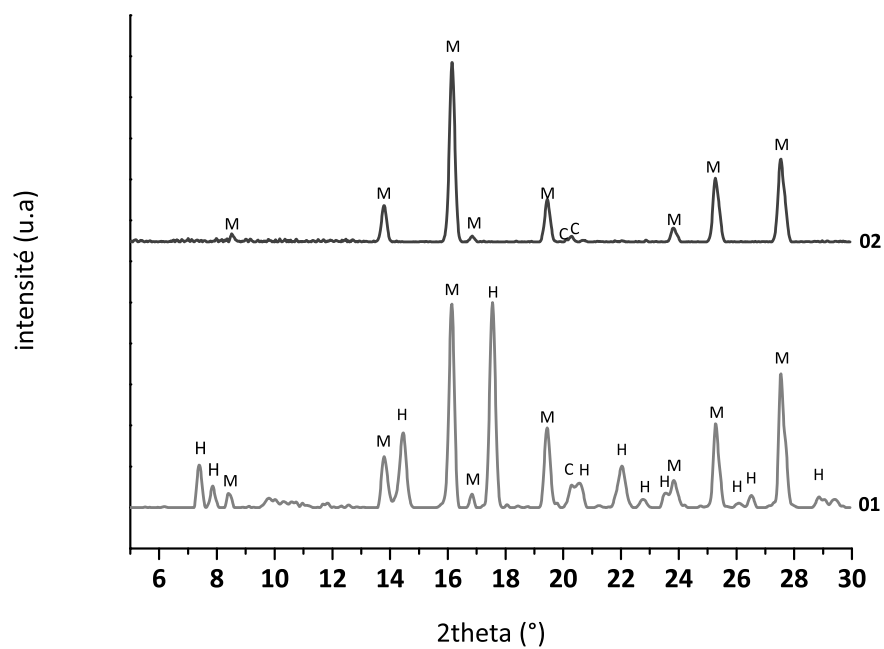


(e) Profil élémentaire EDS identifié p5 figure (c), 50 pts (rectangles de $450 \times 28 \mu\text{m}^2$), $\Delta = 28 \mu\text{m}$

Fig 3.32 – Analyses élémentaires EDS, échantillon SM9-8525, sans rinçage



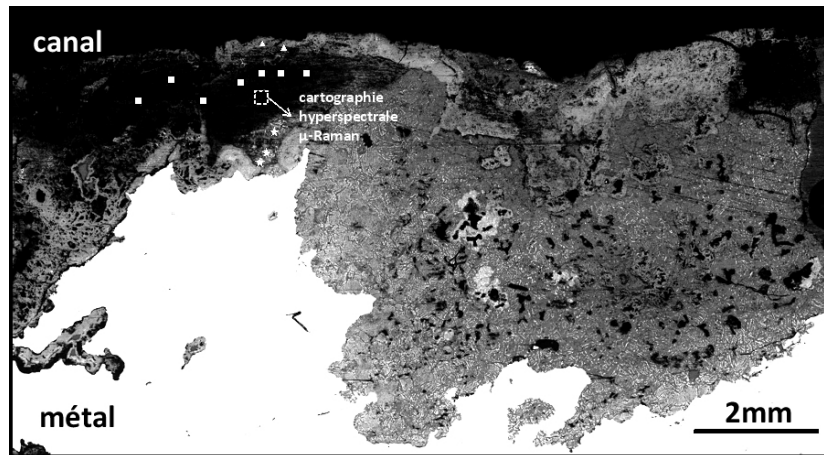
(a) Micrographie optique et localisation des pointés μ -DRX



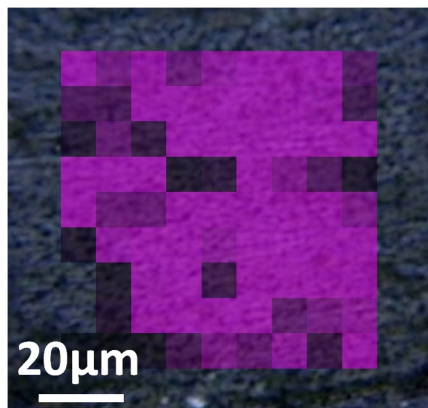
(b) Diffractogrammes, anode tournante

Fig 3.33 – Analyses structurales μ -DRX, échantillon SM9-8525, sans rinçage

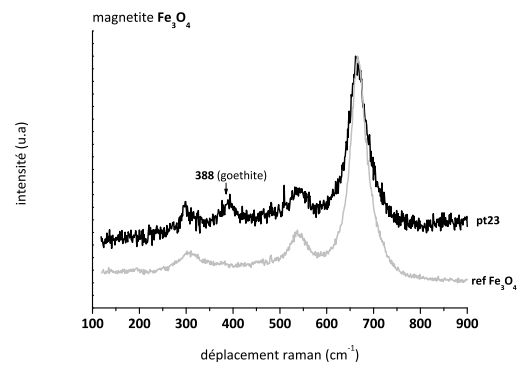
3.3 Description du système de corrosion après réalisation du protocole de stabilisation



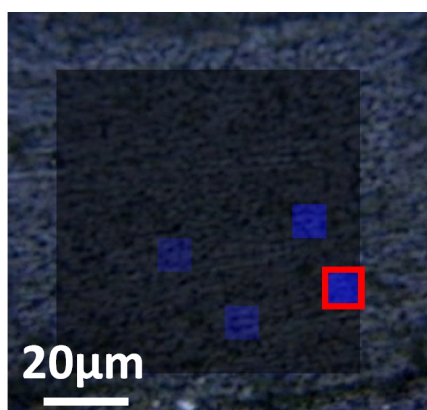
(a) Micrographie MO et localisation des cartographies hyperspectrales μ -RS



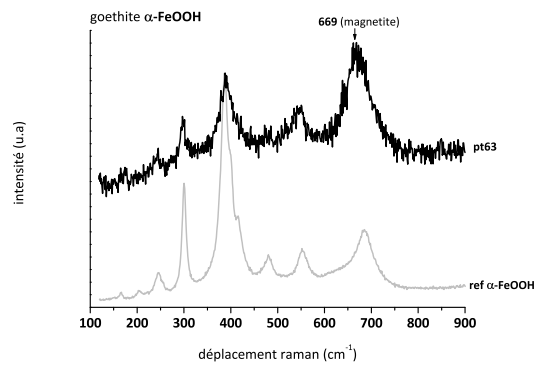
(b) Cartographie hyperspectrale μ -RS de Fe_3O_4 après traitement



(c) Spectres μ -RS de Fe_3O_4 avec contribution de α - FeOOH

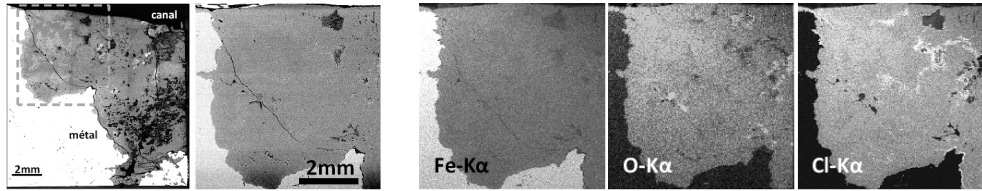


(d) Cartographie hyperspectrale de α - FeOOH après traitement

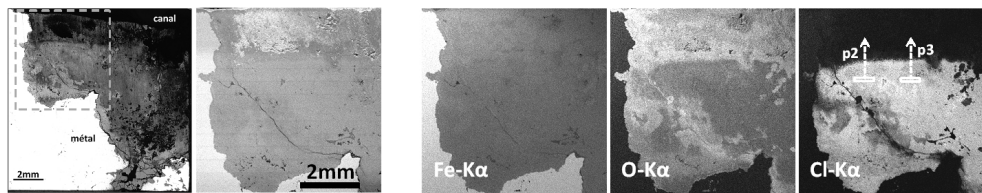


(e) Spectres μ -RS de α - FeOOH avec contribution de Fe_3O_4

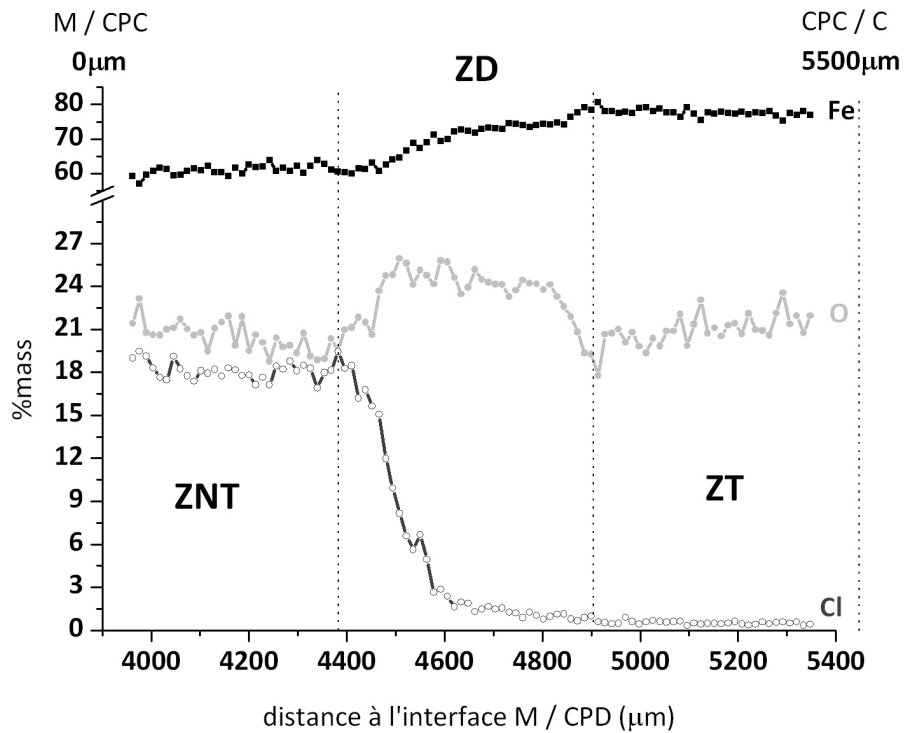
Fig 3.34 – Analyses structurales μ -RS; taille de la cartographie : $80 \times 80 \mu\text{m}^2$, $\Delta = 8 \times 8 \mu\text{m}^2$, échantillon SM9-8541, rinçage partiel



(a) Micrographies optique à gauche et MEB à droite avant traitement (b) Cartographies élémentaires EDS avant traitement



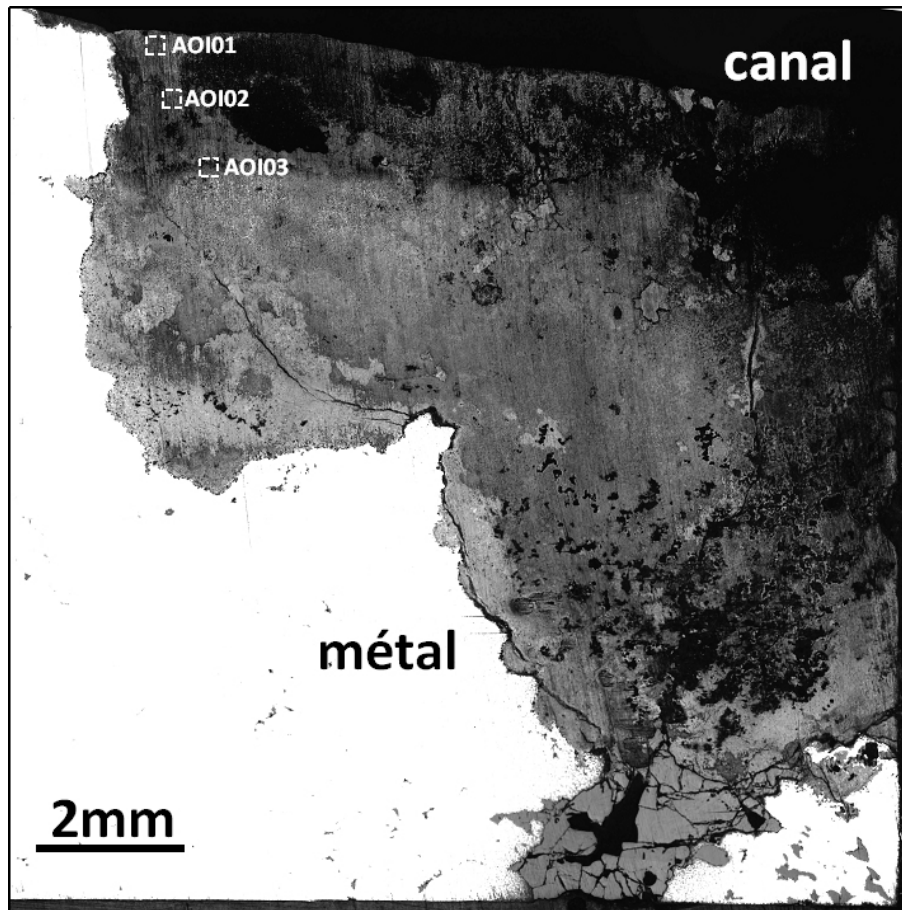
(c) Micrographies optique à gauche et MEB à droite après traitement (d) Cartographies élémentaires EDS après traitement



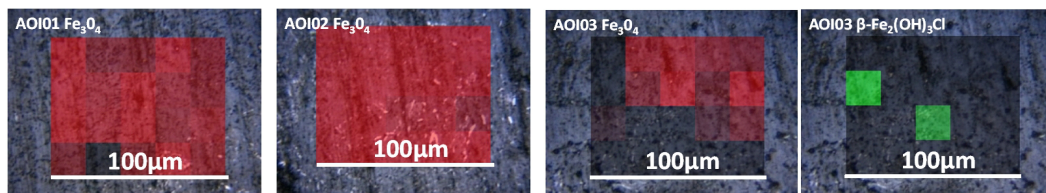
(e) Profil élémentaire EDS identifié p2 figure (c), 100 pts (rectangles de $420 \times 14 \mu\text{m}^2$), $\Delta = 14 \mu\text{m}$

Fig 3.35 – Analyses élémentaires EDS, échantillon SM9-8581, rinçage long

3.3 Description du système de corrosion après réalisation du protocole de stabilisation



(a) Micrographie optique et localisation des cartographies hyperspectrales μ -RS



(b) AOI01

(c) AOI02

(d) AOI03

Fig 3.36 – Cartographies hyperspectrales μ -RS, échantillon SM9-8581, rinçage long

c) Bilan de l'effet de l'étape de rinçage après un traitement avec une solution désaérée

Aucune différence significative n'est constatée entre les échantillons rincé, partiellement rincé et non rincé. Les épaisseurs des zones traitées et des zones de déchloruration des échantillons traités avec une solution désaérée et soumis ou non à une étape de rinçage sont détaillées Tab 3.9.

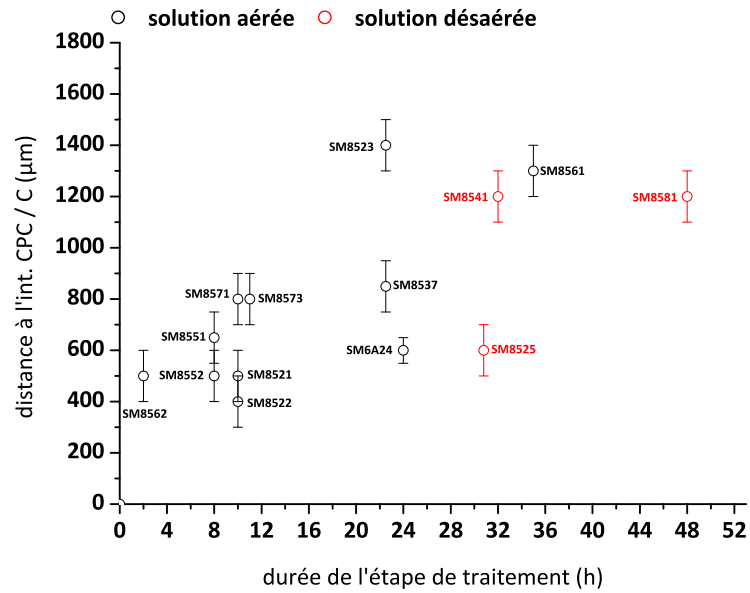
Tab 3.9 – Valeurs des profondeurs et épaisseurs des échantillons traités, solution désaérée, épaisseur de la CPC des échantillons Tab 3.2 p.85

Echantillons	Durée de l'étape de traitement	Profondeur de la ZT (μm)	Epaisseur de la ZD (μm)
SM9-8541	30h50	1100-1300	270-330
SM9-8525	32h	500-700	375-425
SM9-8581	48h	1000-1400	380-520

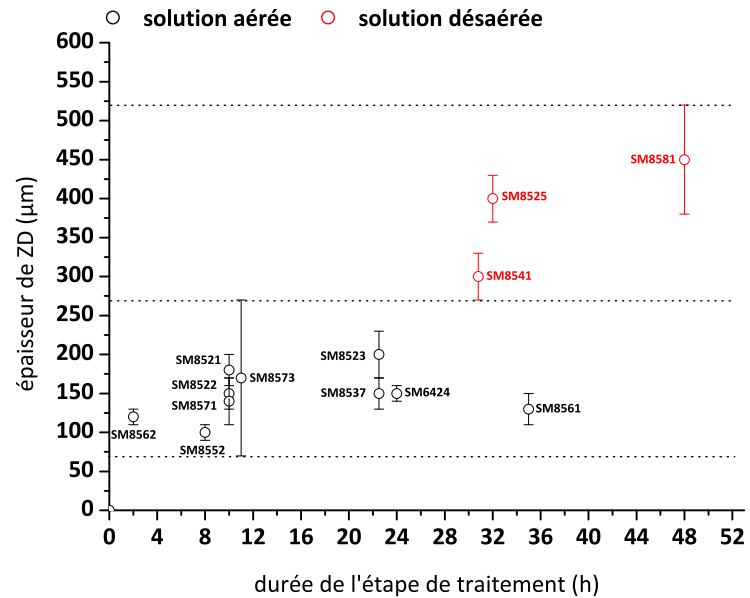
3.3.4 Bilan de l'analyse *ex situ*

Les épaisseurs des zones traitées et des zones en cours de déchloruration des différents échantillons analysés sont représentées Fig 3.37. Nous constatons que pour des durées de traitement d'environ 30h, les épaisseurs de zones traitées sont relativement similaires quelles que soient les conditions de traitement (aéré et désaéré). En revanche, une tendance à l'augmentation de l'épaisseur de la zone de déchloruration, lors de la circulation de la solution désaérée, est constatée. Cette épaisseur de zone de déchloruration est comprise entre 75 et 275 μm pour les conditions aérées et entre 275 et 525 μm pour les conditions désaérées. Les différences élémentaires et structurales des systèmes de corrosion lors de la réalisation du protocole de stabilisation dans des conditions aérées et désaérées comportant ou non la présence de l'étape de rinçage sont synthétisées Fig 3.38. Il est notamment révélé la présence de la phase chlorurée akaganéite au sein de la zone de déchloruration lorsque l'étape de rinçage n'est pas effectuée. Ces zones peuvent être des aires de reprise de corrosion favorable au sein du matériau. De plus, la présence plus importante de chlore au sein de la zone traitée peut également faire courir un risque d'altération ultérieure au matériau.

3.3 Description du système de corrosion après réalisation du protocole de stabilisation

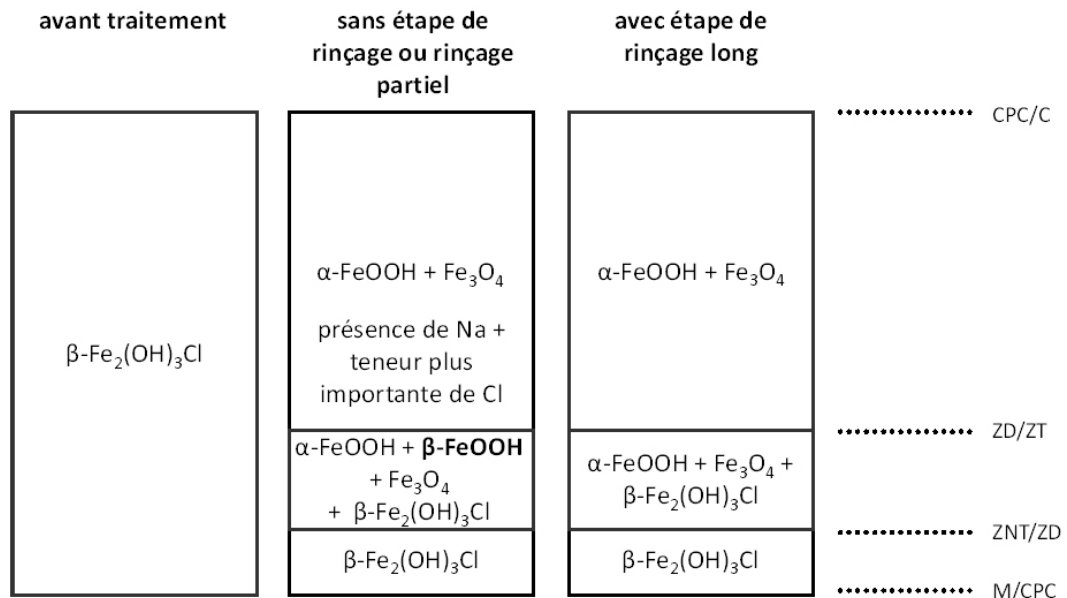


(a) Profondeur de la zone traitée

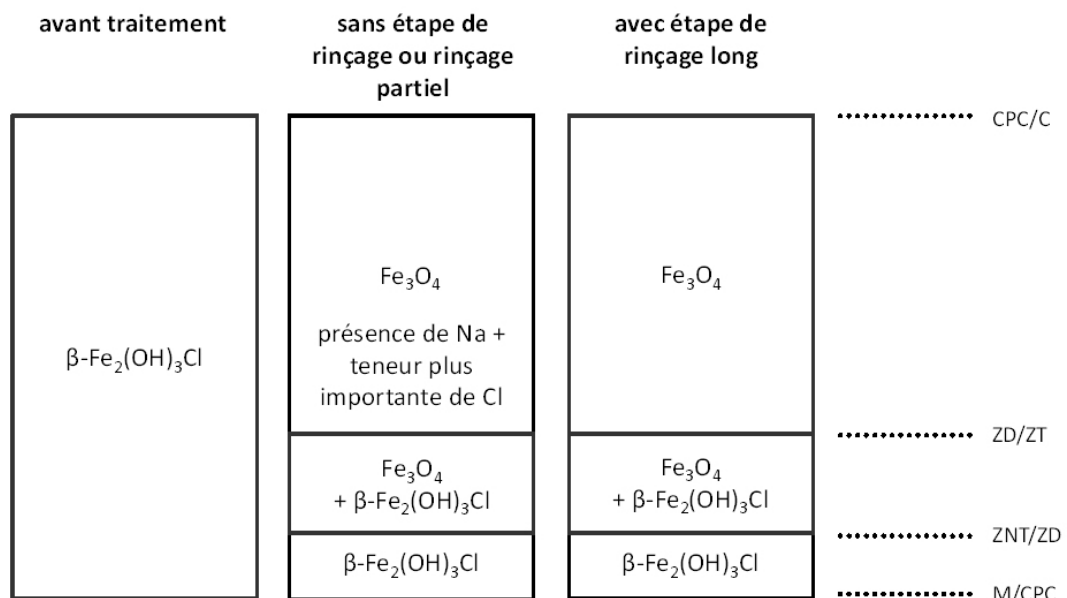


(b) Épaisseur de la zone de déchloruration

Fig 3.37 – Profondeur et épaisseur des zones traitées et de déchloruration, solutions aérée et désaérée



(a) Solution aérée



(b) Solution désaérée

Fig 3.38 – Schémas des systèmes de corrosion après réalisation du protocole de stabilisation

3.4 Bilan des résultats

La caractérisation des systèmes de corrosion d'objets fraîchement sortis de fouilles archéologiques sous-marines a mis en avant la présence majoritaire de l'hydroxychlorure de fer $\beta\text{-Fe}_2(\text{OH})_3\text{Cl}$. De plus, nous avons souligné l'évolution de ces systèmes de corrosion en un mélange d'oxyhydroxydes de fer plus ou moins cristallisés et de l'akaganéite lors de l'exposition de ces objets e atmosphère non contrôlée.

Le suivi *in situ* de l'évolution structurale de la couche de produits de corrosion et de l'extraction des chlorures en solution durant l'étape de traitement a permis de dégager les principaux points communs lors de l'utilisation d'une solution aérée et désaérée tels que la précipitation de $\text{Fe}(\text{OH})_2$ et de Fe_3O_4 ainsi que les principales différences : formation de goethite et rouille verte chlorurée en solution aérée, vitesse de progression du front de déchloruration plus élevée en solution aérée durant les premières heures de traitement, différence de forme de courbe d'extraction des chlorures, etc.

Nous proposons maintenant de discuter une partie de ces résultats à l'aide d'une approche combinant thermodynamique et cinétique et permettant notamment de faire le lien entre les évolutions structurales observées au sein des couches de corrosion et les données d'extraction des chlorures en solution.

Chapitre 4

Discussion

Sommaire

4.1	Evolution de la CPC : approche thermodynamique	131
4.1.1	Evolution de $\beta\text{-Fe}_2(\text{OH})_3\text{Cl}$ lors de l'étape de traitement	131
4.1.2	Evolution du système de corrosion après les étapes de rinçage et de séchage	146
4.1.3	Bilan des transformations structurales au sein de la CPC durant l'étape de traitement	151
4.2	Evolution de la CPC : approche cinétique	152
4.2.1	Cinétiques de dissolution de $\beta\text{-Fe}_2(\text{OH})_3\text{Cl}$	152
4.2.2	Extraction des ions Cl^- : Courbes de déchloruration	159
4.3	Bilan	165
4.3.1	Comportement de la CPC lors du protocole de stabilisation	165
4.3.2	Comparaison avec les traitements en atelier de conservation	168

Cette partie est articulée autour de trois axes. Dans un premier temps, les processus de déchloruration de $\beta\text{-Fe}_2(\text{OH})_3\text{Cl}$ lors de l'étape de traitement proprement dite ainsi que les évolutions de la couche de produits de corrosion lors des étapes de rinçage et de séchage seront discutés à l'aide des données thermodynamique. Dans un second temps, les mécanismes de dissolution de $\beta\text{-Fe}_2(\text{OH})_3\text{Cl}$ et d'extraction des ions chlorure seront commentés sur le plan de la cinétique. Enfin un bilan sera exposé afin de synthétiser les comportements de la couche de produits de corrosion observés lors de la réalisation d'un protocole de stabilisation et une comparaison avec des résultats obtenus lors d'un traitement réalisé en atelier de conservation sera effectuée.

4.1 Evolution de la CPC : approche thermodynamique

Ce paragraphe discute d'un point de vue thermodynamique les différents processus prenant place au sein de la couche de produits de corrosion lors de la circulation d'une solution de 0,5 M NaOH_{amb} désaérée ou aérée puis lors des étapes de rinçage et de séchage.

4.1.1 Evolution de $\beta\text{-Fe}_2(\text{OH})_3\text{Cl}$ lors de l'étape de traitement

4.1.1.1 Transformation de $\beta\text{-Fe}_2(\text{OH})_3\text{Cl}$ lors de la circulation de la solution de traitement

Les caractéristiques des solutions aérée et désaérée utilisées lors de l'étape de traitement sont rappelées Tab 4.1.

Tab 4.1 – Paramètres des solutions de traitement

	solution aérée	solution désaérée
concentration	0,5 M	0,5 M
température	25°C	25°C
pH	13,5	13,5
taux d'O ₂ dissous (mg L ⁻¹)	8,26	< 0,1

a) Solution désaérée

Les expériences de $\mu\text{-DRX}$ *in situ* ont montré que la circulation d'une solution de 0,5 M NaOH_{amb} désaérée (taux d'O₂ dissous < 0,1 ppm) provoque l'évolution de $\beta\text{-Fe}_2(\text{OH})_3\text{Cl}$ en hydroxyde ferreux Fe(OH)₂, de degré d'oxydation du fer +2, et en magnétite Fe₃O₄, composé de valence mixte II et III en fer. Cette transformation est constatée sur la totalité de la zone traitée et sur la zone en cours de déchloruration. L'apparition de ces deux phases semble avoir lieu simultanément, à la résolution temporelle de nos observations (10 s par cliché de diffraction). Suite à cette apparition, un deuxième processus met en avant la diminution progressive de l'aire du pic de diffraction utilisée pour pister la présence de Fe(OH)₂, témoignant de sa disparition au profit de l'augmentation simultanée de Fe₃O₄, qui se traduit par une augmentation nette de l'aire de son pic de diffraction caractéristique. De plus, le début de la disparition de Fe(OH)₂ au profit de Fe₃O₄ est corrélé

avec la disparition complète de $\beta\text{-Fe}_2(\text{OH})_3\text{Cl}$.

b) Solution aérée

La circulation d'une solution de 0,5 M NaOH_{amb} aérée (taux d' O_2 dissous de 8,26 ppm à 25°C) induit, quant à elle, l'évolution de $\beta\text{-Fe}_2(\text{OH})_3\text{Cl}$ en un système hétérogène composé d'hydroxyde ferreux $\text{Fe}(\text{OH})_2$, de magnétite Fe_3O_4 , de goethite $\alpha\text{-FeOOH}$ (essentiellement en zone externe, proche du canal) ou encore de rouille verte chlorurée $[\text{Fe}_3^{\text{II}}\text{Fe}^{\text{III}}(\text{OH})_8]^+[\text{Cl}.n\text{H}_2\text{O}]^-$ suivant la localisation au sein de la couche de produits de corrosion.

4.1.1.2 Domaines de prédominance de $\beta\text{-Fe}_2(\text{OH})_3\text{Cl}$

Dans un premier temps nous allons discuter les diagrammes de Pourbaix ou E-pH en milieu chloruré à 25°C en présence de $\beta\text{-Fe}_2(\text{OH})_3\text{Cl}$. Un tel diagramme est présenté Fig 4.1. L'activité des ions chlorure est fixée à 0,35 (valeur caractéristique au sein d'un milieu marin [122]). Les activités des Fe^{2+} égales respectivement à 1, $1 \cdot 10^{-2}$ et $1 \cdot 10^{-4}$ sont représentées afin de mettre en évidence l'évolution du domaine de stabilité de $\beta\text{-Fe}_2(\text{OH})_3\text{Cl}$ pour ces différentes concentrations. Le domaine de prédominance de $\beta\text{-Fe}_2(\text{OH})_3\text{Cl}$ est défini pour des activités en Fe^{2+} supérieures ou égales à $1 \cdot 10^{-2}$, un pH inférieur à 8 et un potentiel caractéristique d'un milieu peu aéré. Une précédente étude [122] a montré que ces conditions sont compatibles avec celles de l'eau de mer désaérée, que l'on peut retrouver à partir de certaines profondeur ou sous un biofilm formé à la surface des objets immergés. En revanche nous notons que toute modification de ces conditions, notamment de pH, devrait conduire à une disparition plus où moins rapide de ce composé.

Nous nous servons, dans les paragraphes suivants, d'un tel diagramme pour commenter les mécanismes d'évolution des couches de produits de corrosion lors des deux traitements (voir Annexe C p.229 pour les équations d'équilibres utilisées afin d'établir les différents diagrammes potentiel-pH).

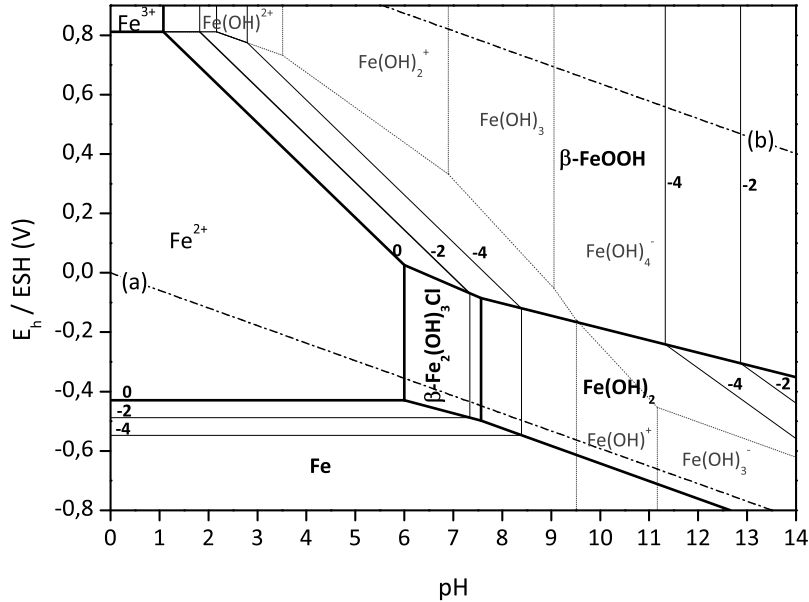


Fig 4.1 – Diagramme E-pH du fer en milieu chloruré à 25°C ; $a(\text{Cl}^-) = 0,35$ et différentes activités de Fe^{2+} , domaine de stabilité de l'eau compris entre les droites (a) et (b)

Le Tab 4.2 synthétise, sous forme de schémas réactionnels non équilibrés, les différents processus d'évolution de $\beta\text{-Fe}_2(\text{OH})_3\text{Cl}$ observées au sein de la CPC durant l'étape de traitement : un seul en désaéré et quatre possibles en aérée. La Fig 4.2 schématise les évolutions structurales au sein de la couche de produits de corrosion lors de l'étape de traitement.

Tab 4.2 – Evolutions de $\beta\text{-Fe}_2(\text{OH})_3\text{Cl}$ sous forme de schémas réactionnels non équilibrés

Solution	Processus
désaérée	$\beta\text{-Fe}_2(\text{OH})_3\text{Cl} \dashrightarrow \text{Fe}(\text{OH})_2 (\curvearrowright) + \text{Fe}_3\text{O}_4 (\curvearrowleft)$
aérée	$\beta\text{-Fe}_2(\text{OH})_3\text{Cl} \dashrightarrow \text{Fe}(\text{OH})_2 (\curvearrowright) + \text{Fe}_3\text{O}_4 (\curvearrowleft)$
	$\beta\text{-Fe}_2(\text{OH})_3\text{Cl} \dashrightarrow \text{Fe}(\text{OH})_2 (r) + \text{Fe}_3\text{O}_4 (r)$
	$\beta\text{-Fe}_2(\text{OH})_3\text{Cl} \dashrightarrow \text{Fe}(\text{OH})_2 (\curvearrowright) + \text{Fe}_3\text{O}_4 (\curvearrowleft) + \alpha\text{-FeOOH} (\curvearrowleft/\curvearrowright)$
	$\beta\text{-Fe}_2(\text{OH})_3\text{Cl} \dashrightarrow \text{RV}(\text{Cl}^-) (r)$

(\curvearrowright) : l'aire du pic de diffraction augmente puis diminue

(\curvearrowleft) : l'aire du pic de diffraction augmente continument

(r) : l'aire du pic de diffraction augmente puis se stabilise

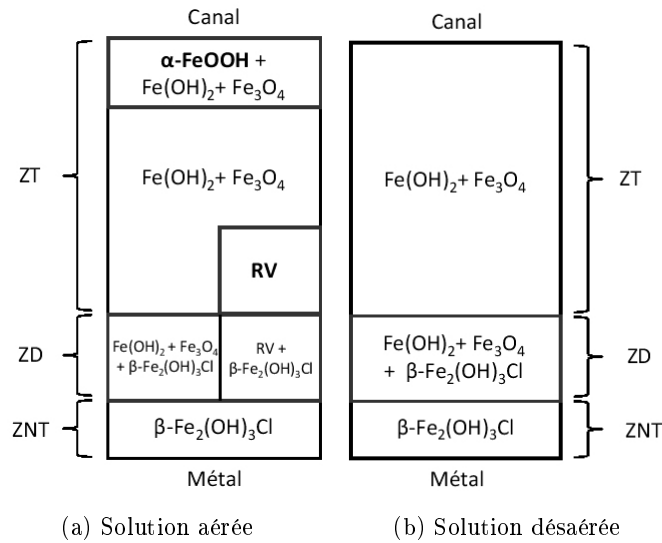


Fig 4.2 – Schémas de l'évolution de la CPC durant l'étape de traitement ; ZT : Zone Traitée, ZD : Zone en cours de Déchloration, ZNT : Zone Non Traitée

4.1.1.3 Mécanismes de transformation des phases dans la CPC

Nous allons dans la suite discuter les différents processus de formation ou dissolution des phases qui prennent place au sein de la couche de produits de corrosion.

a) Dissolution de $\beta\text{-Fe}_2(\text{OH})_3\text{Cl}$

Dans un premier temps, nous pouvons supposer qu'un processus général de dissolution de $\beta\text{-Fe}_2(\text{OH})_3\text{Cl}$ prend place lors de la circulation et de la pénétration de la solution de 0,5 M NaOH_{amb} au sein de la couche de produits de corrosion. En effet, il est constaté sur le diagramme E-pH Fig 4.4 que $\beta\text{-Fe}_2(\text{OH})_3\text{Cl}$ est instable à des pH élevés et nous pouvons considérer que, malgré de possibles variations locales sur lesquelles nous reviendrons, le pH dans l'eau porale soit relativement élevé et proche de celui de la solution de 0,5 M NaOH_{amb} jouant le rôle de solution tampon.

Le processus de dissolution se déroule selon l'équation suivante :



b) Diffusion de l'O₂ au sein de la CPC

Dans le cas de la solution aérée, nous pouvons par ailleurs penser que la pénétration de la solution de traitement favorise la présence de dioxygène dissous dans l'eau des pores de la couche de produits de corrosion. Les mécanismes de transport et de diffusion de la matière ont été étudiés dans de nombreux ouvrages de référence dont celui de Philibert [104]. La diffusion de dioxygène dissous dans l'eau porale au sein d'une couche de produits de corrosion d'objets archéologiques a été plus particulièrement étudiée par Vega [152] et Chitty [26]. Ces divers travaux ont permis d'estimer une valeur de coefficient de diffusion effectif du dioxygène au sein de ce type de système, $Deff_{O_2}$, de l'ordre de $1 \cdot 10^{-11} \text{ m}^2 \text{ s}^{-1}$ à 25°C. En posant l'hypothèse simplificatrice que le milieu est infini [77] nous pouvons, à partir des lois de Fick, déterminer la concentration d'O₂ dissous attendue pour une profondeur et un temps de traitement donnés grâce à la relation suivante :

$$C_x = C_s \left(1 - \operatorname{erf} \left(\frac{x}{2\sqrt{Deff_{O_2} \cdot t}} \right) \right) \quad (4.2)$$

Avec :

- C_s : concentration en dioxygène dissous au sein de la solution, $C_s = 8,26 \text{ mg L}^{-1}$ à 25°C,
- $Deff_{O_2}$: coefficient de diffusion effectif du dioxygène, $Deff_{O_2} = 1 \cdot 10^{-11} \text{ m}^2 \text{ s}^{-1}$ à 25°C,
- C_x : concentration en dioxygène dissous à une profondeur x de la couche de produits de corrosion (mg L^{-1}),
- x : profondeur dans la couche de produits de corrosion (m),
- t : temps (s).
- erf : la fonction d'erreur ou fonction de Gauss, $\operatorname{erf}(z) = \frac{2}{\sqrt{\pi}} \int_0^z e^{-u^2} du$

La Fig 4.3 représente le profil de concentration de l'O₂ en fonction de la profondeur au sein de la CPC pour une durée de 23h de traitement. D'après cette figure, le dioxygène dissous devrait être présent en quantité suffisante pour sortir du domaine de prédominance

des phases en Fe^{2+} , du moins sur la profondeur traitée, à l'issue de 23h de traitement. Or la présence avérée de $\text{Fe}(\text{OH})_2$ au sein des zones étudiées lors des expériences de $\mu\text{-DRX}$ *in situ* (jusqu'à 600 μm de profondeur) semble indiquer que les concentrations en dioxygène dissous sont significativement inférieures.

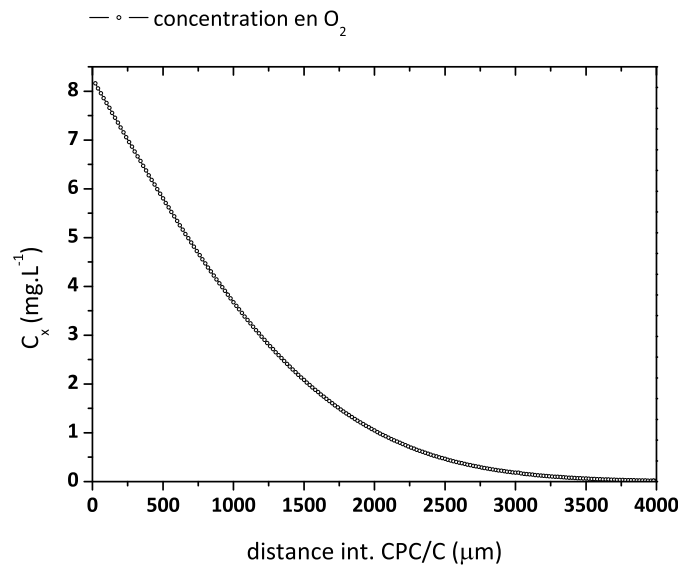


Fig 4.3 – Profil de diffusion de l' O_2 au sein de la couche de corrosion de SM9-6424, solution aérée, 23h de traitement ; hypothèse de milieu infini

Supposons que les ions Fe^{2+} générés par la dissolution de $\beta\text{-Fe}_2(\text{OH})_3\text{Cl}$ réagissent avec le dioxygène dissous provenant de la solution externe.

Posons :

- $\rho_\beta = 3,04 \text{ g cm}^{-3}$, masse volumique de $\beta\text{-Fe}_2(\text{OH})_3\text{Cl}$,
- $M_\beta = 198,5 \text{ g mol}^{-1}$, masse molaire de $\beta\text{-Fe}_2(\text{OH})_3\text{Cl}$,
- $M_{\text{O}_2} = 32 \text{ g mol}^{-1}$, masse molaire de O_2 ,
- $N_A = 6,02 \cdot 10^{23}$, nombre d'Avogadro (défini le nombre d'entités chimiques contenues au sein d'une mole de matière),
- $T_{\text{O}_2} = 8,6 \text{ mg L}^{-1}$ (ou $8,6 \cdot 10^{-6} \text{ g cm}^{-3}$), taux de dioxygène dissous au sein de la solution à 25°C ,

- P = 25%, pourcentage de porosité supposé [151] au sein de la CPC. Cette valeur caractérise le volume disponible pour la solution (en considérant que la porosité n'évolue pas durant le traitement).

Considérons un volume $V_\beta = 1 \text{ cm}^3$ de produits de corrosion majoritairement constitué de $\beta\text{-Fe}_2(\text{OH})_3\text{Cl}$ et dont la porosité est de 25%, soit une masse disponible m_β de $\beta\text{-Fe}_2(\text{OH})_3\text{Cl}$ d'environ 2,3 g. Nous avons alors un nombre de molécules de $\beta\text{-Fe}_2(\text{OH})_3\text{Cl}$ équivalent à :

$$n_\beta = \frac{m_\beta}{M_\beta} \times n_A = 7 \cdot 10^{21} \quad (4.3)$$

Soit un nombre d'ions Fe^{2+} générés par la dissolution de 1 cm^3 de $\beta\text{-Fe}_2(\text{OH})_3\text{Cl}$ de :

$$n_{\text{Fe}^{2+}} = 1,4 \cdot 10^{20} \quad (4.4)$$

Dans ce volume d'une porosité de 25% saturé en H_2O elle même saturée en O_2 , nous avons une masse d' O_2 dissous de (en g cm^{-3}) :

$$m_{\text{O}_2} = 0,25 \times T_{\text{O}_2} = 2,1 \cdot 10^{-6} \quad (4.5)$$

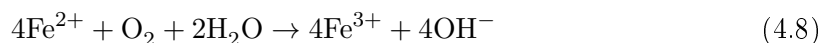
Soit une quantité d' O_2 dissous de :

$$n_{\text{O}_2} = \frac{m_{\text{O}_2}}{M_{\text{O}_2}} \times N_A = 4 \cdot 10^{16} \quad (4.6)$$

Le rapport des quantités en Fe^{2+} et d' O_2 dissous est donc de :

$$\frac{n_{\text{Fe}^{2+}}}{n_{\text{O}_2}} = \frac{1,4 \cdot 10^{20}}{2,3 \cdot 10^{16}} \iff \boxed{\frac{n_{\text{Fe}^{2+}}}{n_{\text{O}_2}} = 6,1 \cdot 10^3} \quad (4.7)$$

L'oxydation des ions Fe^{2+} en ions Fe^{3+} en présence d' O_2 se déroule selon la réaction :



Il faut une molécule d'O₂ pour oxyder quatre ions Fe²⁺, traduisant le fait qu'à l'issue de cette réaction il reste une quantité d'environ 1 · 10³ de Fe²⁺ en solution.

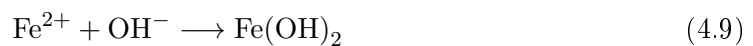
Ainsi, l'excès de Fe²⁺ semble impliquer une consommation totale du dioxygène dissous présent au sein de la couche de produits de corrosion expliquant les conditions relativement désaérées nécessaires à la présence de Fe(OH)₂ constatée au sein de la CPC.

Il est cependant important de noter que malgré le fait que des conditions favorisant la stabilité de Fe(OH)₂ résident au sein de la CPC quelle que soit l'aération initiale de la couche de produits de corrosion et en particulier pour la solution aérée, il existe pour cette dernière des différences qui se traduisent par la présence locale de phases de degré d'oxydation du fer en +3 et une cinétique de déchloruration différente. Il semble donc que les conditions dans la CPC, bien que relativement réductrices quelle que soit la solution, soient suffisamment différentes et vraisemblablement légèrement plus oxydantes avec une solution de traitement aérée afin de générer ces comportements distincts.

Nous allons dans la suite de la discussion proposer des mécanismes expliquant la formation des différentes phases en fonction des conditions environnementales.

c) Formation et évolution de l'hydroxyde ferreux Fe(OH)₂

La précipitation de Fe(OH)₂ s'effectue à la suite de la dissolution de β-Fe₂(OH)₃Cl en la présence des ions ferreux Fe²⁺ et hydroxyde OH⁻ selon la réaction suivante :



Le domaine de stabilité thermodynamique de Fe(OH)₂ est situé dans une région de pH supérieur ou égal à 7,5 et de potentiel E_h inférieur à 0 (Fig 4.4 lignes en pointillées). Cependant les résultats expérimentaux nous montrent que Fe(OH)₂ est toujours détecté simultanément à Fe₃O₄ à la résolution temporelle de nos observations. En présence de Fe₃O₄, le diagramme E-pH montre que le domaine de stabilité de Fe(OH)₂ est fortement réduit et est localisé sous la droite de réduction de l'eau (Fig 4.4). Il est défini pour des pH

4.1 Evolution de la CPC : approche thermodynamique

compris entre 8 et 13,5 et des potentiels E_h compris entre -0,8 et -0,5 V/ESH. Il apparaît ainsi que $\text{Fe}(\text{OH})_2$, pour les conditions supposées dans l'eau porale de la CPC (pH élevé et potentiel relativement bas) devra évoluer à terme vers Fe_3O_4 . Ceci est cohérent avec l'observation de la diminution de la quantité de $\text{Fe}(\text{OH})_2$ formée au profit de Fe_3O_4 observée dans certains cas. Il faut cependant souligner que sous certaines conditions, les cinétiques de disparition de $\text{Fe}(\text{OH})_2$ sont suffisamment lentes pour que cette phase perdure pendant toute la durée du traitement.

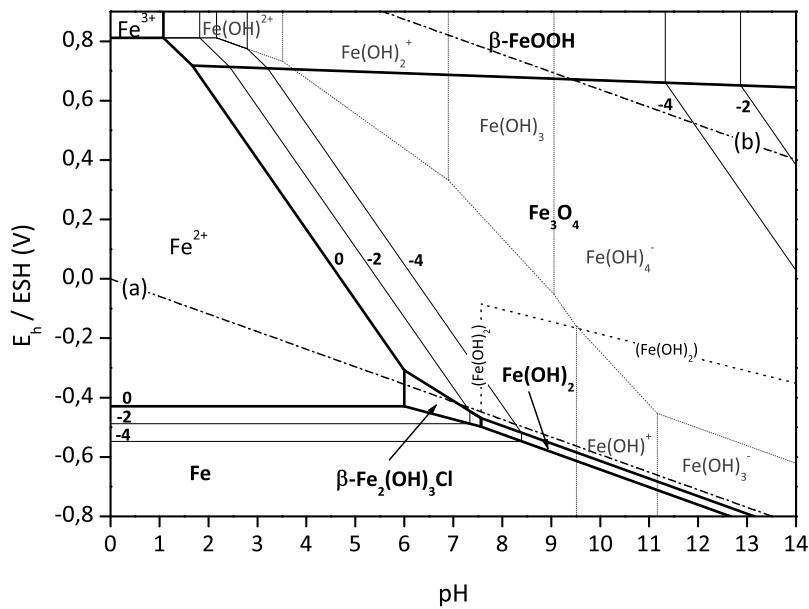


Fig 4.4 – Diagrammes E-pH du fer en milieu chloruré à 25°C ; $a(\text{Cl}^-) = 0,35$ et différentes activités de Fe^{2+} en présence de Fe_3O_4 , domaine de stabilité de l'eau compris entre les droites (a) et (b)

d) Formation de la rouille verte chlorurée $[\text{Fe}_3^{\text{II}}\text{Fe}^{\text{III}}(\text{OH})_8]^+[\text{Cl}\cdot\text{nH}_2\text{O}]^-$

Il a été montré que cette phase, bien qu'extrêmement instable, peut se former dans de nombreuses conditions expérimentales [1, 20, 23, 71, 95, 142]. Les travaux de Refait et al. et de Genin et al. [46, 45, 110, 107] ont mis en évidence que la formation de rouille verte chlorurée au sein d'une solution alcaline en présence de chlore peut se faire par précipitation directe en présence d'ions Fe^{2+} et Fe^{3+} ou par oxydation de $\text{Fe}(\text{OH})_2$ ou encore par oxydation directe de $\beta\text{-Fe}_2(\text{OH})_3\text{Cl}$ [112].

En supposant que le pH au sein de l'eau porale de la CPC reste proche de celui de la solution de traitement ($\approx 13,5$), il est constaté Fig 4.5 que l'existence de la rouille verte chlorurée est conditionnée par une forte activité en ions dioxygène. Cette observation est cohérente avec les travaux de Refait et al. [110] où il est démontré que la valeur du rapport $R' = \frac{[\text{Cl}^-]}{[\text{OH}^-]}$ influence les conditions d'apparition de rouille verte chlorurée par oxydation de $\text{Fe}(\text{OH})_2$:

- $1,11 < R' \leq 1,75$: essentiellement de la rouille verte,
- $1,025 < R' \leq 1,11$: mélange composé de magnétite non-stœchiométrique et de rouille verte issue de l'oxydation de $\text{Fe}(\text{OH})_2$,
- $1 \leq R' \leq 1,025$: uniquement de la magnétite hydratée.

Lorsque la rouille verte chlorurée est identifiée au sein de la CPC, seule ou à l'état de mélange avec de la magnétite, cela suppose que le rapport R' soit compris entre les valeurs 1,025 et 1,75. Ainsi pour un pH de 13,5, soit une concentration en OH^- de 0,5 M, la concentration en chlorures doit être comprise entre 0,5 M et 0,9 M. Nous pouvons supposer que cette concentration peut être atteinte au sein de zones où l'extraction des chlorures se fait difficilement et où ces derniers, par accumulation, finissent par favoriser la formation de rouille verte chlorurée. De plus, divers travaux [69, 93] stipulent que la formation des rouilles vertes est favorisée en milieu neutre ou alcalin dans les zones où la concentration en dioxygène est faible mais non négligeable, également appelées zones suboxiques ($[\text{O}_2] < 2 \cdot 10^{-1} \text{ mg L}^{-1}$ [124]).

Expérimentalement, la présence de rouille verte n'a été détectée *in situ* qu'au sein d'échantillons traités en solution aérée et à partir d'une certaine profondeur dans la couche de produits de corrosion (environ 200 μm). Nous pouvons supposer que les conditions requises pour la formation de rouille verte à partir de $\text{Fe}(\text{OH})_2$, c'est-à-dire une accumulation de chlorures et une zone suboxique, ne soient uniquement satisfaites pour des traitements en solution aérée et au sein de zones bien localisées de la CPC et non de façon uniforme au sein de cette dernière.

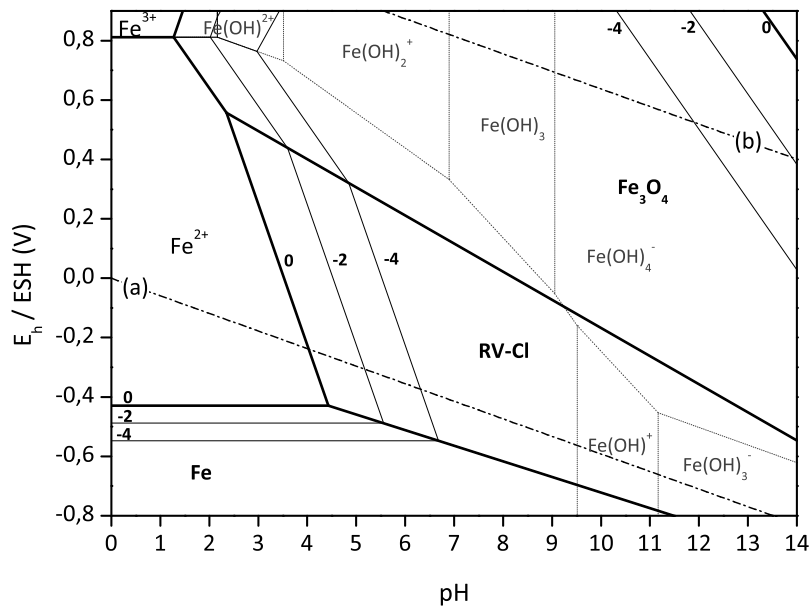
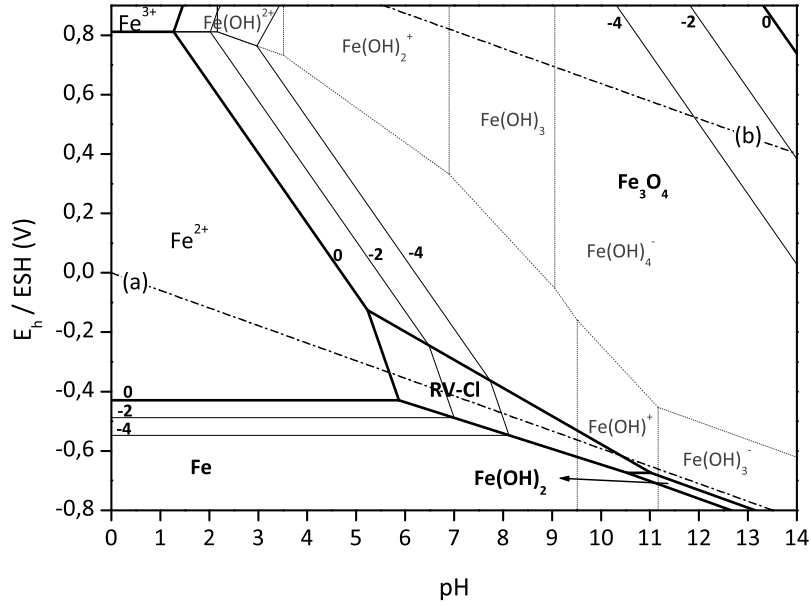


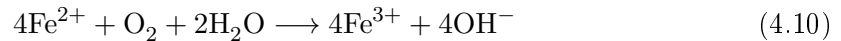
Fig 4.5 – Diagrammes E-pH du fer en milieu chloruré à 25°C pour différentes activités de Cl^- et $a(\text{Fe}^{2+}) = 1 \cdot 10^{-2}$ en présence de rouille verte chlorurée (RV-Cl), domaine de stabilité de l'eau compris entre les droites (a) et (b)

e) Formation de la magnétite Fe_3O_4

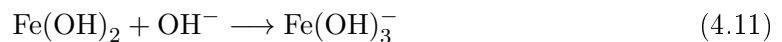
La magnétite, d'après les modélisations de Pourbaix, semble être la phase thermodynamiquement la plus stable et ce, dans un large domaine de conditions englobant celles résidant dans les pores des CPC. Nous pouvons cependant nous interroger sur les mécanismes de formation de cette phase à partir des ions Fe^{2+} dissous et en présence de faibles quantités de dioxygène dans l'eau porale. Rappelons que la magnétite a également été observée lors du traitement en solution désaérée. Plusieurs hypothèses de mécanismes de formation de Fe_3O_4 peuvent ainsi être proposées.

Oxydation des ions Fe^{2+}

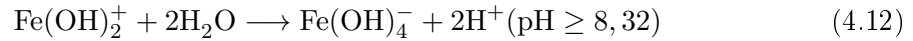
Une première hypothèse est de supposer un apport suffisant de dioxygène permettant d'oxyder $\text{Fe}(\text{OH})_2$ ou directement les ions Fe^{2+} afin de former Fe_3O_4 . Au vu des précédents calculs sur la consommation de dioxygène dissous par les ions Fe^{2+} générés lors de la dissolution de $\beta\text{-Fe}_2(\text{OH})_3\text{Cl}$, cette hypothèse ne peut expliquer la présence de Fe_3O_4 en quantité importante au sein de l'ensemble de la couche de produits de corrosion. Cependant, la réaction d'oxydation des ions Fe^{2+} par le dioxygène dissous peut avoir lieu en zone externe de la CPC lors des traitements en solution aérée uniquement, impliquant parfois la formation de goethite en extrême surface et de manière très limitée :

**Dissolution de $\text{Fe}(\text{OH})_2$ et réduction des oxyhydroxydes ferriques**

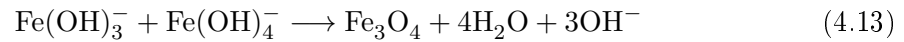
Ishikawa [56], Stratmann [143, 145] et Kuch [64] proposent que la formation de Fe_3O_4 en milieu désaéré se déroule par réaction entre espèces aqueuses issues de la dissolution de $\text{Fe}(\text{OH})_2$ et d'oxyhydroxydes de fer. D'après Misawa [73], la dissolution de $\text{Fe}(\text{OH})_2$ peut se réaliser à un $\text{pH} \geq 11,84$ selon la réaction :



La dissolution des oxyhydroxydes de fer se déroule selon plusieurs réactions et aboutit à la relation suivante :



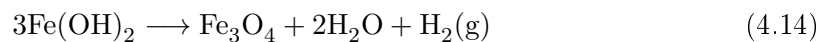
Finalement, la réaction menant à la formation de Fe_3O_4 peut s'écrire pour un $\text{pH} \geq 11,84$ comme (eq. (4.12) + eq. (4.12)) :



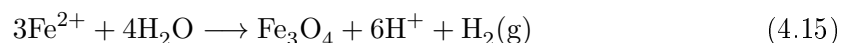
Cette hypothèse de formation de Fe_3O_4 ne peut être satisfaite qu'au niveau des îlots de goethite ou d'akaganéite présents au sein de la matrice de $\beta\text{-Fe}_2(\text{OH})_3\text{Cl}$ avant le début de l'étape de traitement, donc très localement, mais ne peut expliquer la présence de Fe_3O_4 dans l'ensemble de la couche de produits de corrosion.

Réaction de Schikorr

Enfin, une troisième hypothèse est basée sur la réaction de Schikorr [17, 56, 92, 128] :



Cette réaction, typique des milieux désaérés, est connue pour se dérouler à des cinétiques lentes à température ambiante (apparition de la magnétite au bout de 720h d'expérience à une température de 25°C [56]) et à des cinétiques plus rapides à haute température [17, 56, 128]. Cependant, ces cinétiques, beaucoup plus lentes que celles observées lors de nos expériences, sont relativisées par les travaux d'Odziemkowski et al. [92]. Les auteurs suggèrent notamment que la formation de Fe_3O_4 peut s'effectuer directement sans passer par la formation de Fe(OH)_2 à pH élevé (supérieur à 7) :



Cette dernière hypothèse suppose une quantité de dihydrogène produit, en supposant la quantité de Fe^{2+} produite par la dissolution de 1 cm^3 de $\beta\text{-Fe}_2(\text{OH})_3\text{Cl}$ égale à $1,4 \cdot 10^{20}$ (voir calcul de diffusion de l'O₂ §4.1.1.3 p.134), évaluée à environ $5 \cdot 10^{19}$ soit $8 \cdot 10^{-5}$ mol. Cette quantité de matière représente une concentration de H₂ dissous au sein de la solution de traitement de 300 mL d'environ $0,5 \text{ mg L}^{-1}$.

Ces différentes hypothèses nécessitent un processus de réduction de l'eau, ce qui implique un milieu réducteur compatible avec les conditions de stabilité thermodynamique de $\text{Fe}(\text{OH})_2$ en présence de Fe_3O_4 . Cependant il serait nécessaire de poursuivre les expériences afin de confirmer le mécanisme de Schikorr et d'expliquer la cinétique de formation extrêmement rapide de Fe_3O_4 comparée aux données majoritaires de la littérature.

f) Formation de la goethite $\alpha\text{-FeOOH}$

La formation de la goethite est avérée sur les 80 premiers micromètres de la CPC de l'échantillon traité en solution aérée. L'observation de cette phase à une faible profondeur dans les produits de corrosion est en accord avec le fait que le dioxygène soit rapidement consommé par les ions Fe^{2+} .

La goethite peut se former (i) par oxydation directe des ions Fe^{2+} générés lors de la dissolution de $\beta\text{-Fe}_2(\text{OH})_3\text{Cl}$, (ii) par oxydation des ions Fe^{2+} générés par la dissolution de $\text{Fe}(\text{OH})_2$ (à pH élevé la solubilité de $\text{Fe}(\text{OH})_2$ est importante [34]), (iii) par transformation topotactique de $\text{Fe}(\text{OH})_2$, qui est une transformation à l'état solide à basse température par réarrangement atomique [11, 73, 34].

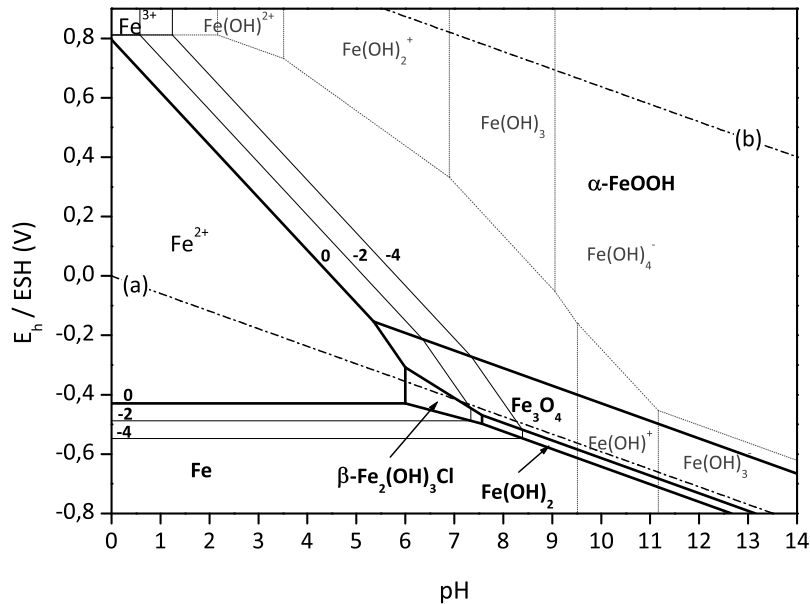
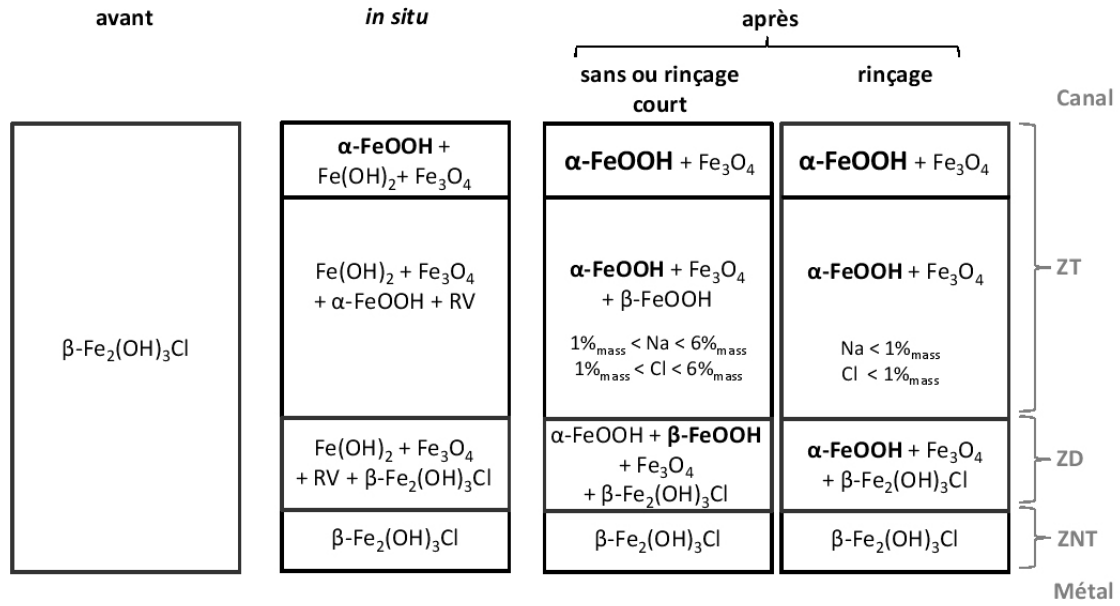


Fig 4.6 – Diagrammes E-pH du fer en milieu chloruré à 25°C ; $a(\text{Cl}^-) = 0,35$ et différentes activités de Fe^{2+} en présence de Fe_3O_4 et $\alpha\text{-FeOOH}$, domaine de stabilité de l'eau compris entre les droites (a) et (b)

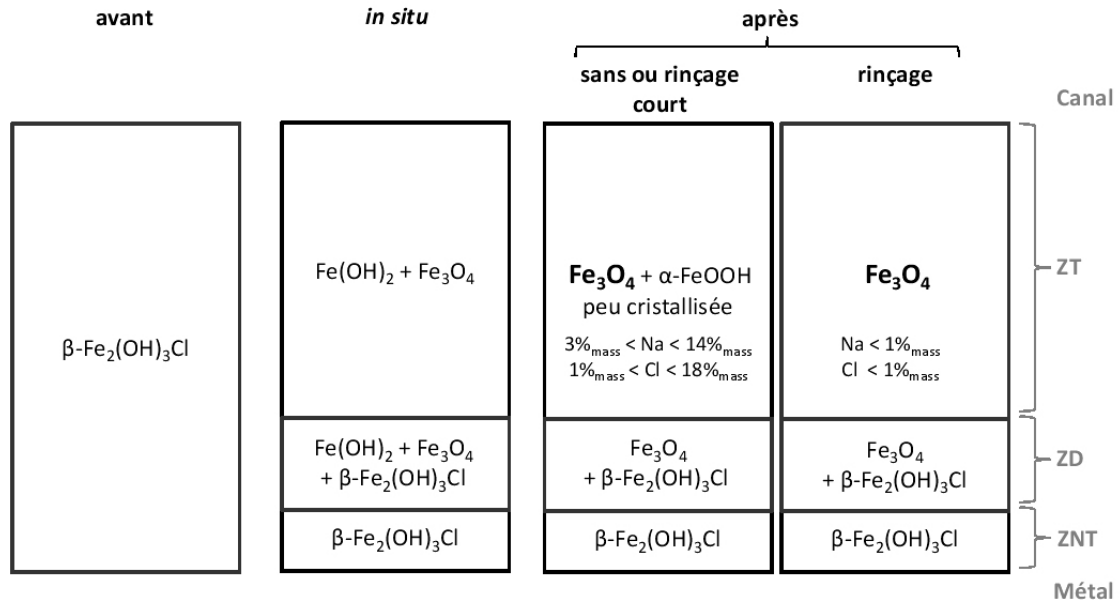
4.1.2 Evolution du système de corrosion après les étapes de rinçage et de séchage

A l'issue de l'étape de traitement, une étape de séchage précédée ou non d'une étape de rinçage est réalisée (Fig 2.1.2 p.43). Les résultats présentés §3.3 p.106 ont mis en évidence les différences d'évolutions structurales suivant les étapes de rinçage et de séchage. L'état final du système de corrosion est conditionné par l'ensemble des chemins suivis lors du protocole de stabilisation. La Fig 4.7 synthétise l'ensemble de ces résultats en représentant les transformations du système de corrosion durant l'étape de traitement et à l'issue des étapes de rinçage et/ou de séchage. De façon générale nous constatons que la stratigraphie de la couche de produits de corrosion mise en évidence lors des observations *in situ* est conservée après les étapes de rinçage et de séchage.

4.1 Evolution de la CPC : approche thermodynamique



(a) Solution aérée



(b) Solution désaérée

Fig 4.7 – Bilan des transformations structurales lors de l'application du protocole de stabilisation ; ZT : Zone Traitée, ZD : Zone en cours de Déchloration, ZNT : Zone Non Traitée

4.1.2.1 Solution aérée

La circulation de la solution aérée permet la formation de $\text{Fe}(\text{OH})_2$ et de Fe_3O_4 à la suite de la dissolution de $\beta\text{-Fe}_2(\text{OH})_3\text{Cl}$. Rappelons que les quantités d' O_2 dissous au sein de l'eau porale sont de plusieurs ordres de grandeur inférieures comparées aux quantités de Fe^{2+} libérées par la dissolution de $\beta\text{-Fe}_2(\text{OH})_3\text{Cl}$. Ainsi, la diffusion de l' O_2 dissous favorise essentiellement la formation de $\alpha\text{-FeOOH}$ en zone externe de la couche de produits de corrosion. La faible quantité d' O_2 dans le reste de la couche (conditions suboxiques) peut localement favoriser la précipitation de rouille verte chlorurée. Les étapes de rinçage et de séchage vont par la suite faire évoluer le système de corrosion observé *in situ*. Nous constatons, quelles que soient les étapes de rinçage et séchage suivies (Fig 2.1.2 p.43), que la zone externe de la couche de produits de corrosion est principalement constituée de $\alpha\text{-FeOOH}$. Nous pouvons supposer que la goethite formée en solution est toujours présente et que l'hydroxyde ferreux résiduel s'est également transformé en goethite par oxydation avec l'apport de dioxygène lors de l'étape de séchage. En revanche, le reste de la zone traitée et la zone de déchloruration évoluent différemment suivant la présence ou non de l'étape de rinçage. Cette étape a pour principal effet l'extraction des ions dissous dans l'eau des pores et non évacués par diffusion¹ (notamment Cl^- et Na^+) et d'abaisser le pH à la neutralité. Les observations expérimentales permettent de souligner la diminution effective de la teneur massique en chlore et en sodium au sein de la zone traitée à l'issue de l'étape de rinçage. Il est également constaté que la présence de zones d'akaganéite au sein de la couche de produits de corrosion est évitée au profit de la formation de goethite si l'étape de séchage est précédée d'une étape de rinçage. En nous basant sur les travaux de Refait et al. [112] à propos des processus d'oxydation de la rouille verte chlorurée nous pouvons supposer que le fait d'éliminer les chlorures résiduels au sein de la couche de produits de corrosion permet d'éviter la formation d'une rouille verte "sur-chlorurée" qui mène, lors de son oxydation, à l'akaganéite. En effet, d'après ces auteurs, la formation de rouille verte sur-chlorurée et son oxydation en akaganéite nécessite un pH relativement

1. La présence de ces résidus peut entraîner des conséquences néfastes sur l'évolution ultérieure de la couche de produits de corrosion [120].

acide ($4 < \text{pH} < 6$) et des concentrations en chlorures de l'ordre de 2 à 3 mol L⁻¹, des conditions réalistes dans une zone confinée avec accumulation de chlorures.

Les domaines de prédominance des différentes phases rencontrées sont représentés sur le diagramme de Pourbaix Fig 4.8.

4.1.2.2 Solution désaérée

La circulation d'une solution désaérée de 0,5 M NaOH_{amb} implique la transformation de $\beta\text{-Fe}_2(\text{OH})_3\text{Cl}$ en Fe_3O_4 et $\text{Fe}(\text{OH})_2$. L'étape de rinçage permet également d'abaisser fortement la teneur en sodium et en chlore au sein de la zone traitée.

En revanche, Fe_3O_4 est identifié de façon majoritaire au sein de la CPC et ce quelle que soit l'étape de rinçage/séchage réalisée. Cette observation permet de supposer que la tendance mise en avant lors de l'étape de traitement, à savoir la disparition progressive de $\text{Fe}(\text{OH})_2$ au profit de Fe_3O_4 , mène effectivement à la disparition quasi-totale de $\text{Fe}(\text{OH})_2$ au profit de la magnétite lors de l'étape de traitement. La couche serait alors entièrement constituée de magnétite à l'issue du traitement et ne serait donc pas fondamentalement modifiée lors des étapes ultérieures de rinçage et séchage.

Enfin il est important de noter que l'akaganéite n'a jamais été identifiée au sein des couches de produits de corrosion et ce que l'étape de rinçage ait été effectuée ou non. Nous pouvons donc supposer que l'étape de traitement par la circulation d'une solution désaérée évite d'une part la formation de rouille verte chlorurée et ainsi la formation ultérieure possible de zones d'akaganéite et d'autre part, évite toutes zones d'accumulation de chlorures en présence de $\text{Fe}(\text{OH})_2$ pouvant théoriquement conduire à la formation d'akaganéite lors de l'étape de séchage.

Les domaines de prédominance des différentes phases rencontrées sont représentés sur le diagramme de Pourbaix Fig 4.8.

4.1.3 Bilan des transformations structurales au sein de la CPC durant l'étape de traitement

Au vu des transformations structurales prenant place au sein de la couche de produits de corrosion, nous pouvons proposer un bilan sous forme schématique (Fig 4.9) en fonction de différents paramètres tels que le pH ou la concentration en éléments. Ces considérations sont principalement basées sur des données thermodynamiques.

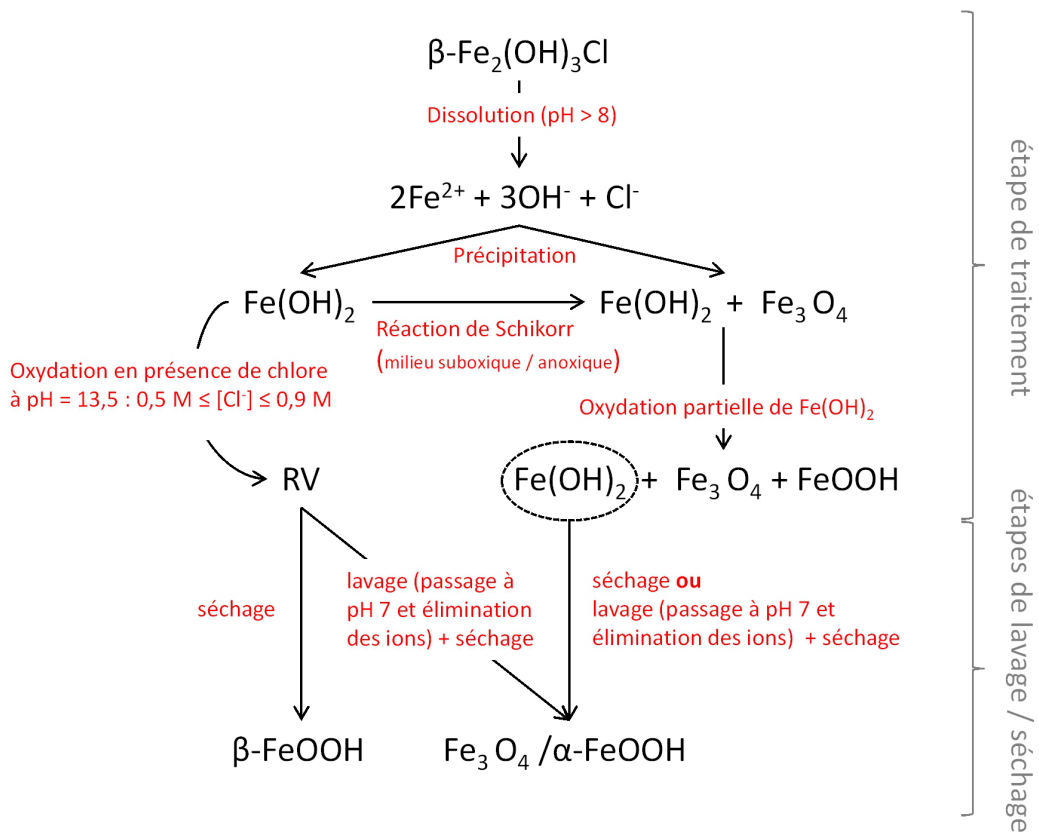


Fig 4.9 – Transformations des phases au sein de la CPC en fonction des paramètres environnementaux

4.2 Evolution de la CPC : approche cinétique

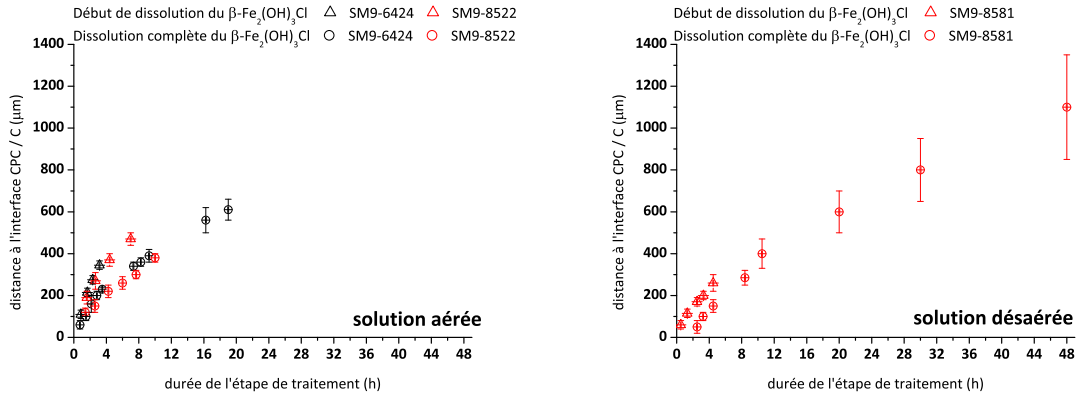
Les résultats obtenus lors des expériences de déchloruration *in situ* permettent d'une part de déterminer les cinétiques de dissolution de $\beta\text{-Fe}_2(\text{OH})_3\text{Cl}$ lors de la circulation des solutions de NaOH et d'autre part, par le suivi de l'évolution de la teneur en chlore relâché au sein de la solution de traitement, d'établir des courbes de déchloruration et de confronter les résultats expérimentaux aux modèles de diffusion des ions chlorure proposés dans la littérature.

4.2.1 Cinétiques de dissolution de $\beta\text{-Fe}_2(\text{OH})_3\text{Cl}$

La Fig 4.10 représente la position des fronts de début de dissolution et de dissolution complète de $\beta\text{-Fe}_2(\text{OH})_3\text{Cl}$ au sein de la CPC pour la solution aérée (Fig 4.10a) et pour la solution désaérée (Fig 4.10b). Ces données correspondent respectivement au début de la disparition des pics de diffraction de $\beta\text{-Fe}_2(\text{OH})_3\text{Cl}$ et à leur disparition complète sur les diagrammes de diffraction.

Nous constatons tout d'abord Fig 4.10a que l'avancée des fronts d'évolution de $\beta\text{-Fe}_2(\text{OH})_3\text{Cl}$ sont similaires et reproductibles pour des échantillons différents traités dans les mêmes conditions. Ceci est particulièrement vérifié pour la solution aérée pour laquelle un plus grand nombre de données est disponible.

Nous pouvons par ailleurs observer que la dissolution complète de $\beta\text{-Fe}_2(\text{OH})_3\text{Cl}$ demande un certain temps et que ce temps de disparition augmente avec la profondeur de pénétration des fronts dans les couches de produits de corrosion. Enfin, nous pouvons également observer une différence de vitesse de progression des fronts entre les traitements en solutions aérée et désaérée. L'ensemble de ces points est discuté dans la suite.



(a) Solution aérée, SM9-8522 et SM9-6424

(b) Solution désaérée, SM9-8581

Fig 4.10 – Durée et vitesse de dissolution de $\beta\text{-Fe}_2(\text{OH})_3\text{Cl}$, étape de traitement

4.2.1.1 Début de dissolution de $\beta\text{-Fe}_2(\text{OH})_3\text{Cl}$

La Fig 4.11 permet de comparer la position des fronts de début de dissolution de $\beta\text{-Fe}_2(\text{OH})_3\text{Cl}$ durant les cinq premières heures de circulation des solutions aérée et désaérée.

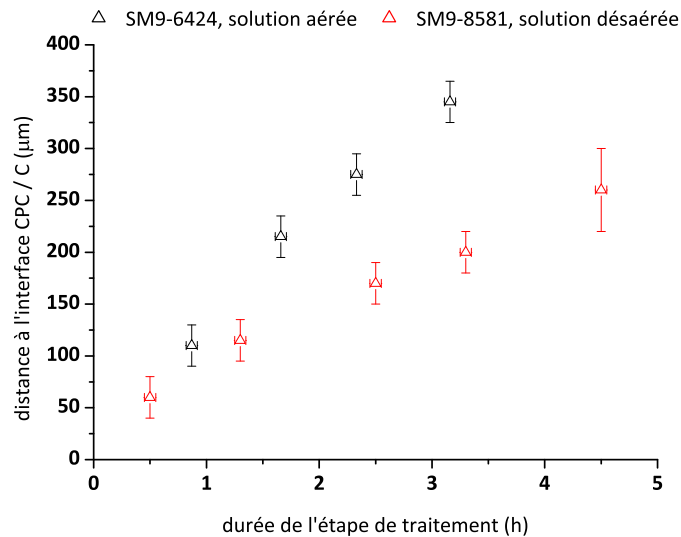


Fig 4.11 – Profondeur de début de dissolution du $\beta\text{-Fe}_2(\text{OH})_3\text{Cl}$ en fonction de la durée de l'étape de traitement pour les solutions aérée et désaérée

Nous pouvons faire l'hypothèse que le processus de début de dissolution de $\beta\text{-Fe}_2(\text{OH})_3\text{Cl}$ est lié au changement de pH dû à la pénétration de la solution de NaOH. Par ailleurs si nous faisons l'hypothèse que les pores des produits de corrosion sont initialement saturés en eau, nous pouvons considérer que ce phénomène est lié à la diffusion des ions OH^- dans l'eau de ces pores.

Nous avons vu précédemment que $\beta\text{-Fe}_2(\text{OH})_3\text{Cl}$ devient thermodynamiquement instable à partir d'un pH supérieur ou égal à 8. Ceci correspond à une activité en ions OH^- , que l'on associe ici à la concentration, équivalente à $1 \cdot 10^{-6} \text{ mol L}^{-1}$.

Pour une source de OH^- constante (le volume initial de solution de traitement de 300 mL est suffisant pour éviter toute variation importante de pH durant le traitement), en posant l'hypothèse simplificatrice d'un milieu infini et d'un volume poral inchangé tout au long du traitement, la distribution des ions OH^- peut être établie par la loi suivante (similaire à l'expression 4.2 p.135 utilisée pour la diffusion du dioxygène au sein de la CPC) :

$$C_x = C_s \left(1 - \operatorname{erf}\left(\frac{x}{2\sqrt{\operatorname{Deff}_{\text{OH}^-} \cdot t}}\right)\right) \quad (4.16)$$

Avec

- C_s : concentration en OH^- de la solution de traitement, $C_s = 5 \cdot 10^{-1} \text{ mol L}^{-1}$,
- C_x : concentration en OH^- au sein de la CPC permettant le début de dissolution de $\beta\text{-Fe}_2(\text{OH})_3\text{Cl}$, c'est-à-dire un $\text{pH} \geq 8$ soit $C_x = 1 \cdot 10^{-6} \text{ mol L}^{-1}$,
- $\operatorname{Deff}_{\text{OH}^-}$: coefficient de diffusion effectif des ions OH^- ($\text{m}^2 \text{ s}^{-1}$),
- x : profondeur dans la couche de produits de corrosion (m),
- t : temps (s)
- $\operatorname{erf}()$: fonction d'erreur.

De laquelle découle l'expression reliant la profondeur à laquelle $\beta\text{-Fe}_2(\text{OH})_3\text{Cl}$ commence à se dissoudre au sein de la CPC, x , au temps de traitement, t :

$$x = 2\sqrt{\operatorname{Deff}_{\text{OH}^-}} \operatorname{inverf}\left(1 - \frac{C_x}{C_s}\right)\sqrt{t} \quad (4.17)$$

Avec $\text{inverf}()$ fonction inverse de la fonction d'erreur erf.

Cette loi est linéaire en \sqrt{t} :

$$x = A\sqrt{t} \quad (4.18)$$

Avec A le coefficient directeur de la droite tel que :

$$A = 2\sqrt{\text{Deff}_{\text{OH}^-} \cdot \text{inverf}\left(1 - \frac{C_x}{C_s}\right)} \quad (4.19)$$

Et :

$$\text{Deff}_{\text{OH}^-} = \frac{1}{4} \left(\frac{A}{\text{inverf}\left(1 - \frac{C_x}{C_s}\right)} \right)^2 \quad (4.20)$$

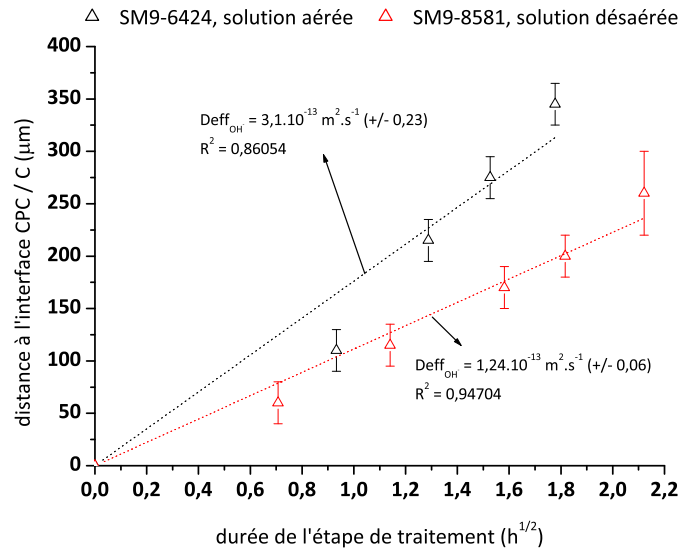


Fig 4.12 – Profondeur de début de dissolution de $\beta\text{-Fe}_2(\text{OH})_3\text{Cl}$ en fonction de la racine carrée du temps de traitement et détermination d'un coefficient effectif de diffusion des ions OH^-

La Fig 4.12 exprime les résultats précédemment présentés Fig 4.11 en fonction de \sqrt{t} . Les valeurs des coefficients de diffusion effectifs des ions OH^- , $\text{Deff}_{\text{OH}^-}$, déterminées à partir des coefficients directeurs des droites sont respectivement de $3,1 \cdot 10^{-13} \text{ m}^2 \text{ s}^{-1}$ pour la solution aérée et de $1,2 \cdot 10^{-13} \text{ m}^2 \text{ s}^{-1}$ pour la solution désaérée (Fig 4.12). Ces valeurs sont comprises entre celles déterminées au sein de solutions aqueuses (la littérature nous

fournit une valeur de coefficient de diffusion des ions OH^- de $5,273 \cdot 10^{-9} \text{ m}^2 \text{ s}^{-1}$ [126]) et au sein de solides (de l'ordre de $1 \cdot 10^{-15} \text{ m}^2 \text{ s}^{-1}$ pour différents ions), soit caractéristiques de la diffusion en milieu poreux (la tortuosité des pores diminuant la valeur du coefficient de diffusion effectif par rapport à celle du coefficient de diffusion effectif déterminée dans l'eau pure). Par comparaison, Chatterji [25] détermine des valeurs de coefficients de diffusion effectifs des ions OH^- compris entre 1 et $5 \cdot 10^{-11} \text{ m}^2 \text{ s}^{-1}$ au sein de matériaux cimentaires saturés.

Notons cependant qu'il existe un facteur d'environ 2,5 entre ces coefficients suggérant une vitesse de diffusion des ions OH^- plus rapide dans le cas de la solution aérée. Plusieurs facteurs sont, en fait, susceptibles de modifier la valeur de ce coefficient effectif. Ainsi, la modification structurale de la CPC durant l'étape de traitement peut impliquer une variation de la porosité du système compte tenu des différences de densité entre les phases initiales et formées (voir A.1 p.195). La différence de valeur des coefficients de diffusion effectif des ions OH^- entre les deux solutions pourrait ainsi être due à cette variation de porosité. Cette variation de porosité présumée dépendant du type de solution (aérée ou désaérée) pourrait également impliquer des vitesses de dissolution de $\beta\text{-Fe}_2(\text{OH})_3\text{Cl}$ différentes en permettant une meilleure extraction des espèces formées lors de cette dissolution. Cette hypothèse est discutée dans le paragraphe suivant.

4.2.1.2 Dissolution complète de $\beta\text{-Fe}_2(\text{OH})_3\text{Cl}$

La position des fronts de dissolution complète de $\beta\text{-Fe}_2(\text{OH})_3\text{Cl}$ au sein de la couche de produits de corrosion lors de la circulation des solutions aérée et désaérée sont comparées Fig 4.13. Nous constatons que la vitesse de propagation du front de dissolution complète de $\beta\text{-Fe}_2(\text{OH})_3\text{Cl}$ semble légèrement plus rapide lors de la circulation de solution aérée dans les premiers stades du traitement (pour des durées inférieures à 12h). En revanche ces vitesses semblent similaires, compte tenu des incertitudes de mesures, pour des durées supérieures à 12h.

Nous pouvons supposer que la position du front de dissolution complète de

β -Fe₂(OH)₃Cl au sein de la CPC est en fait la résultante de deux processus. Le premier processus, discuté précédemment, est la diffusion des ions OH⁻ permettant le début de la dissolution de β -Fe₂(OH)₃Cl. Le second processus est lié à la vitesse de dissolution de β -Fe₂(OH)₃Cl, soit la durée nécessaire pour déchlorurer un volume donné de β -Fe₂(OH)₃Cl pour une profondeur donnée de la CPC. Ce second processus est mis en évidence Fig 4.14.

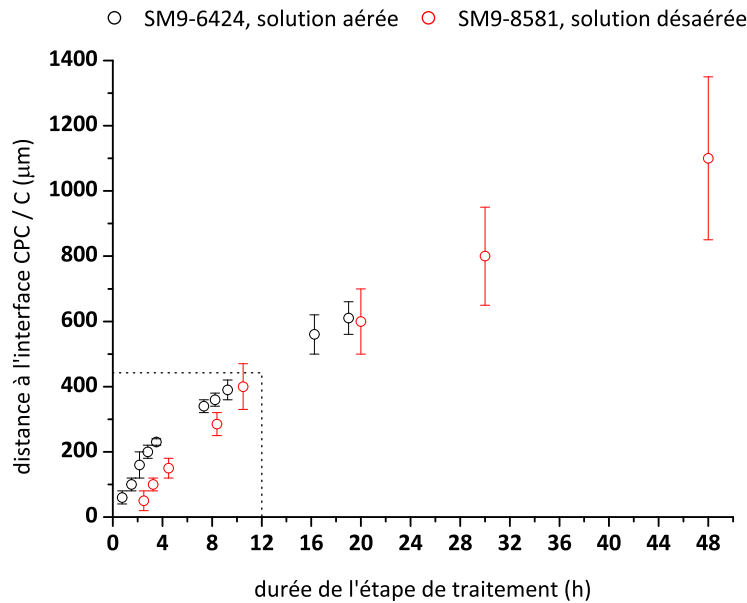
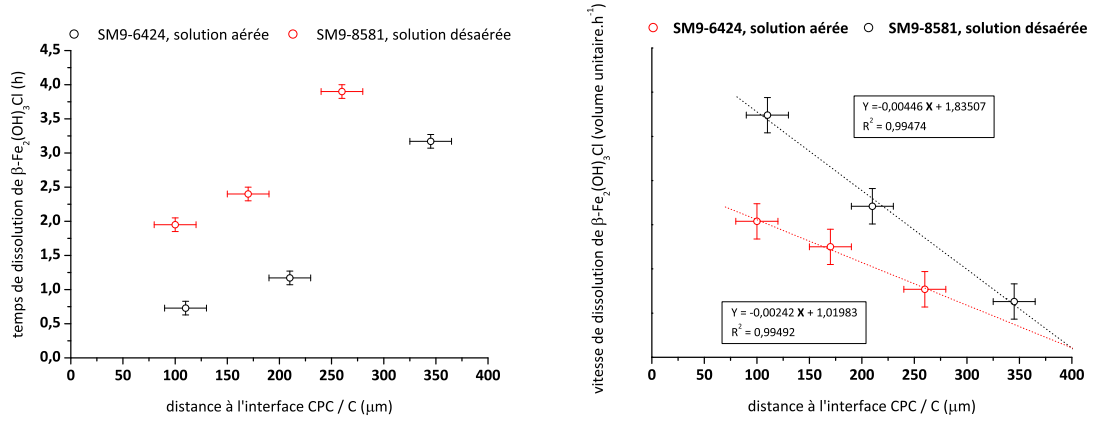


Fig 4.13 – Comparaison des courbes de dissolution complète de β -Fe₂(OH)₃Cl

La Fig 4.14a décrit le temps nécessaire afin de faire disparaître par dissolution un volume donné de β -Fe₂(OH)₃Cl à une certaine profondeur de la CPC tandis que Fig 4.14b exprime la vitesse de dissolution de ce même volume de β -Fe₂(OH)₃Cl en fonction de la profondeur au sein de la CPC. Ces courbes ont été établies par soustraction des données expérimentales de dissolution complète et de début de dissolution de β -Fe₂(OH)₃Cl pour les solutions aérée et désaérée.

La Fig 4.14a montre clairement que la dissolution de β -Fe₂(OH)₃Cl est plus rapide lors de la circulation de la solution aérée que lors de celle de la solution désaérée. De plus, quelle que soit la solution de traitement, cette durée augmente avec la profondeur. Ainsi, Fig 4.14b,



(a) Durée de dissolution de $\beta\text{-Fe}_2(\text{OH})_3\text{Cl}$

(b) Vitesse de dissolution de $\beta\text{-Fe}_2(\text{OH})_3\text{Cl}$

Fig 4.14 – Cinétiques de dissolution de $\beta\text{-Fe}_2(\text{OH})_3\text{Cl}$ en fonction de la profondeur de la CPC, solutions aérée et désaérée

nous constatons dans les deux cas une diminution de la vitesse qui semble relativement linéaire en fonction de la profondeur. Enfin, la vitesse de dissolution de $\beta\text{-Fe}_2(\text{OH})_3\text{Cl}$, bien que initialement plus importante lors de l'utilisation d'une solution aérée, chute près de deux fois plus rapidement que la vitesse de dissolution de $\beta\text{-Fe}_2(\text{OH})_3\text{Cl}$ lors de l'utilisation d'une solution désaérée pour atteindre à 350 μm des valeurs du même ordre de grandeur que celles en solution désaérée.

Ce résultat est à mettre en parallèle avec les résultats exposés Fig 4.13 où les positions des fronts de dissolution complète de $\beta\text{-Fe}_2(\text{OH})_3\text{Cl}$ semblent être similaires lors de l'utilisation des deux solutions et pour des durées de traitement proche de 12h.

4.2.2 Extraction des ions Cl^- : Courbes de déchloruration

Le dosage des chlorures au sein des solutions de traitement a été réalisé pour les deux échantillons SM9-6424 et SM9-8581 dont l'évolution de la couche de produits de corrosion a été suivie *in situ*.

La Fig 4.15 présente l'évolution de la concentration et la vitesse d'extraction des Cl^- en fonction du temps de traitement au sein des solutions de traitement aérée et désaérée.

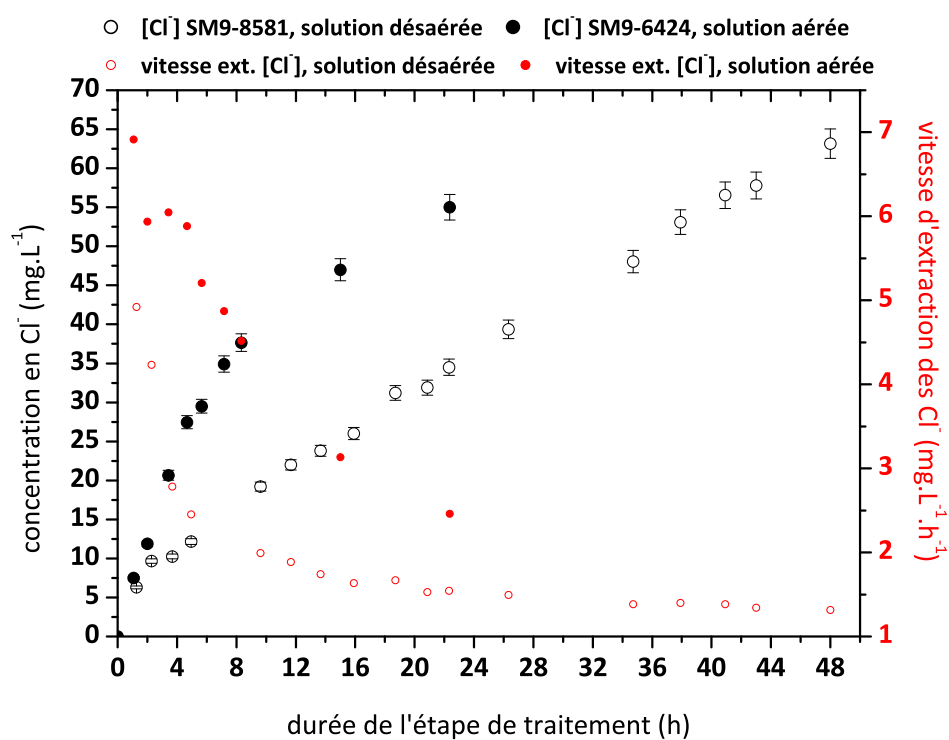


Fig 4.15 – Evolution de la concentration et de la vitesse d'extraction des chlorures en solutions aérée et désaérée en fonction du temps de traitement

Nous nous proposons de confronter ces données aux modèles issus de la littérature simulant l'extraction des chlorures hors d'un système de corrosion d'objets archéologiques : le *modèle uniforme* proposé par North et Pearson [88] et le *modèle abrupt* proposé par Selwyn et al. [133] (Fig 4.16).

Ces deux modèles, basés sur des processus de diffusion pure, reposent sur des conceptions différentes de la distribution des chlorures au sein de la couche de produits de corrosion. Le modèle uniforme suppose que les chlorures sont uniformément répartis dans la CPC tandis que le modèle abrupt propose un enrichissement des chlorures uniquement à l'interface CPC / Métal. Empiriquement, les auteurs suggèrent que le premier modèle s'applique à un corpus d'objets marins et le second à un corpus d'objets terrestres.

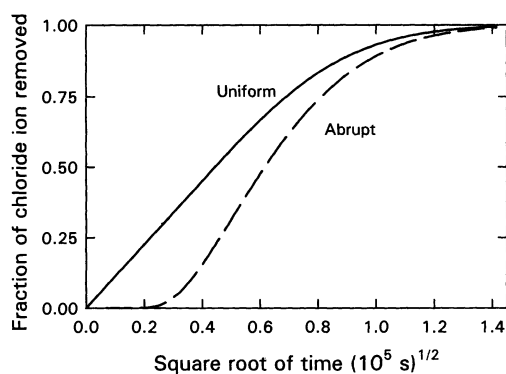


Fig 4.16 – Modèles uniforme et abrupt, simulant le comportement de l'extraction des chlorures en fonction de \sqrt{t} , figure extraite de Selwyn et al. [133]

Les caractérisations des systèmes archéologiques étudiés lors de ce travail ont montré sans ambiguïté que les chlorures étaient uniformément répartis dans la totalité de la couche sous la forme de $\beta\text{-Fe}_2(\text{OH})_3\text{Cl}$. C'est donc le modèle uniforme qui devrait décrire au mieux les courbes de déchloruration obtenues durant les expériences. Or si nous considérons nos données expérimentales, exprimées en fonction de \sqrt{t} , il s'avère que l'allure des courbes n'est pas tout à fait compatible avec un tel modèle (Fig 4.17) malgré des coefficients de corrélation convenables (0,958 pour la solution aérée et 0,929 pour la solution désaérée). Le modèle dit abrupt ne permet pas non plus de décrire les courbes expérimentales de manière satisfaisante car il n'est pas observé de délai d'extraction des chlorures au début de traitement.

Le fait de ne pouvoir modéliser correctement nos données expérimentales à l'aide de ces modèles réside très probablement dans les limitations de ces derniers. Premièrement,

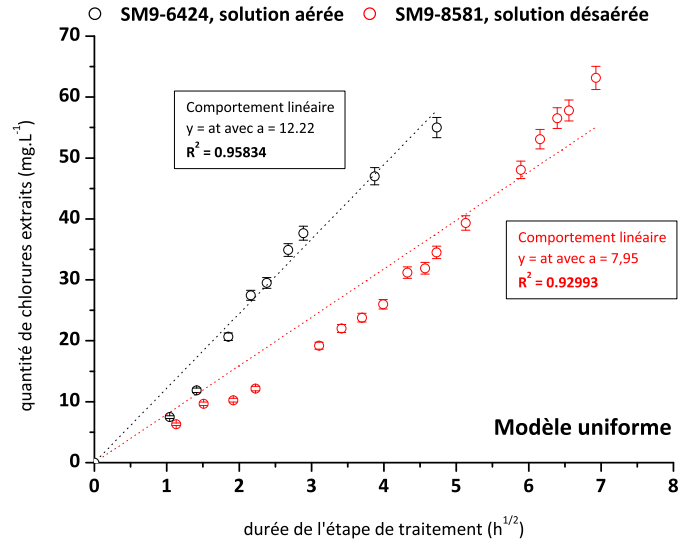


Fig 4.17 – Modélisation de l'extraction des chlorures en fonction de \sqrt{t} par le modèle uniforme, solutions aérée et désaérée

ils sont essentiellement basés sur des processus de diffusion pure. Or des phénomènes d'interactions entre les chlorures et les produits de corrosion peuvent avoir lieu (précipitation sous la forme de phases intermédiaires comme lors de la formation de rouille verte chlorurée, adsorption en surface des grains, etc.). Deuxièmement, ces modèles supposent que la couche de produits de corrosion ne subit aucune transformation lors de l'étape de traitement, ce qui permet de présumer un coefficient de diffusion effectif des ions chlorure constant. Or, le suivi *in situ* μ -DRX réalisé dans le cadre de notre étude a montré que la déchloruration de $\beta\text{-Fe}_2(\text{OH})_3\text{Cl}$ s'accompagne d'une évolution structurale de la couche de produits de corrosion en un système hétérogène et complexe, impliquant très certainement des variations de porosités, influençant le coefficient de diffusion effectif des ions chlorure.

Il conviendrait donc, dans de futurs travaux, de déterminer plus finement l'ensemble des processus qui ont lieu au sein de la couche de produits de corrosion comme les effets de matrice, les phénomènes d'interactions entre les produits de corrosion et les chlorures et

de comprendre leurs couplages afin de proposer un modèle dont chaque paramètre puisse être interprété physiquement pour chaque traitement.

Ceci dit, nous pouvons proposer une première approche de calcul des coefficients de diffusion effectifs des chlorures au sein de la couche de produits de corrosion en nous basant à la fois sur les données d'évolutions structurales de cette dernière et sur les données d'extraction des chlorures en solution. En effet, connaissant la distance de diffusion que devrait franchir ces chlorures, définie par la position du front de dissolution complète de $\beta\text{-Fe}_2(\text{OH})_3\text{Cl}$, nous pouvons relier une source de chlorures pour un temps de traitement donné à la quantité de chlorures en solution (Fig 4.18).

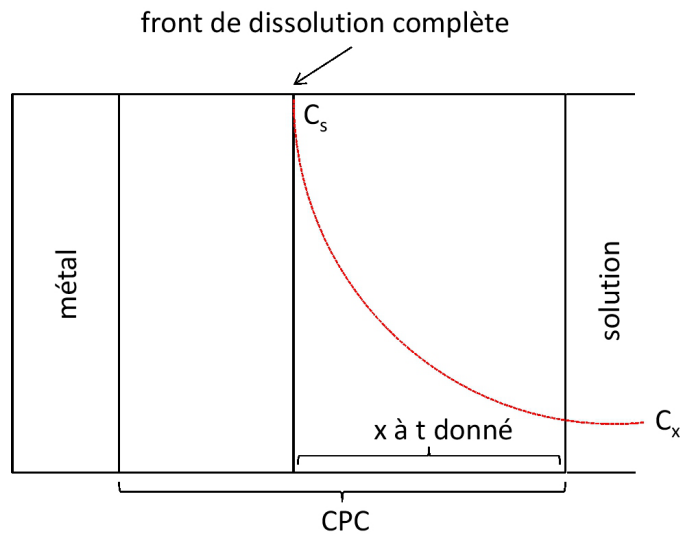


Fig 4.18 – Schéma simplifié de la diffusion des chlorures au travers de la couche de produits de corrosion (CPC); t : durée de l'étape de traitement, x : distance de diffusion, C_s : quantité de Cl^- définie par la distance de diffusion, C_x : quantité de Cl^- au sein de la solution de traitement au temps t

En utilisant la même approche qu'au paragraphe §4.1.1.3 p.134 pour le calcul de la diffusion de l' O_2 (diffusion en milieu infini), nous pouvons établir la relation suivante :

$$\text{Deff}_{\text{Cl}^-} = \frac{1}{4t} \left(\frac{x}{\text{inverf}\left(1 - \frac{C_x}{C_s}\right)} \right)^2 \quad (4.21)$$

Avec :

- x : distance de diffusion correspondant à la position du front de dissolution complète (m) au temps t ,
- t : durée de l'étape de traitement (s),
- C_s : quantité de Cl^- définie par la distance de diffusion x ,
- C_x : quantité de Cl^- au sein de la solution de traitement au temps t ,
- $\text{Deff}_{\text{Cl}^-}$: coefficient de diffusion effectif des ions OH^- ($\text{m}^2 \text{s}^{-1}$).

De cette façon nous pouvons calculer l'évolution de $\text{Deff}_{\text{Cl}^-}$ en fonction du temps de traitement (Fig 4.19).

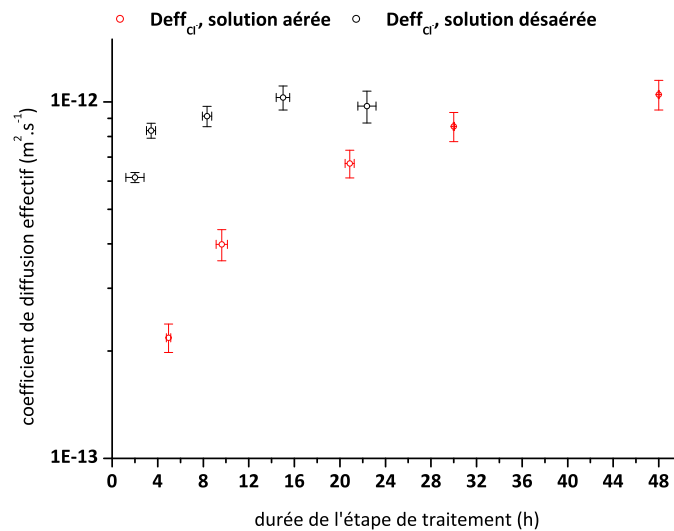


Fig 4.19 – Mesures des coefficients de diffusion effectifs des chlorures à l'aide des données de déchlorurations structurale et élémentaire

Notons tout d'abord que les $\text{Deff}(\text{Cl}^-)_{\text{aere}}$ et $\text{Deff}(\text{Cl}^-)_{\text{desaere}}$ ainsi déterminés sont du même ordre de grandeur, compris entre $1 \cdot 10^{-13}$ et $1 \cdot 10^{-12} \text{ m}^2 \text{ s}^{-1}$. Ces valeurs sont cohérentes avec celles proposées dans la littérature pour des systèmes poreux de même nature. Par exemple, North et Pearson [88] ont caractérisé un $\text{Deff}(\text{Cl}^-)$ compris entre $1 \cdot 10^{-9}$ et $1 \cdot 10^{-13} \text{ m}^2 \text{ s}^{-1}$ lors de traitements de déchloruration effectués sur des fontes corrodées en milieu marin durant près de 350 ans. Les travaux de Lau et al. [65] mettent en avant

des $\text{Deff}(\text{Cl}^-)$ compris entre $1 \cdot 10^{-11}$ et $1 \cdot 10^{-13} \text{ m}^2 \text{ s}^{-1}$ lors de l'étude de la diffusion des chlorures au sein de bétons.

Nous constatons de plus une augmentation de la valeur de ces coefficients de diffusion effectifs au cours du traitement mais qui semble se stabiliser au bout d'un certain temps. Spécifions que cette évolution de la valeur des coefficients est différente suivant la solution utilisée. Nous pouvons supposer que l'évolution structurale de la CPC couplée aux divers mécanismes de réaction entre les chlorures et les phases formées impliquent des processus d'extraction des chlorures dépendant de la solution utilisée. Par exemple, le fait que $\text{Deff}(\text{Cl}^-)_{\text{aere}}$ soit supérieur au $\text{Deff}(\text{Cl}^-)_{\text{desaere}}$ aux premiers temps de traitements peut être lié à la présence du dioxygène, même faible, permettant une transformation plus importante de la CPC et donc une augmentation plus rapide de la porosité. Dans le même temps, la formation de rouille verte chlorurée favorisée en milieu suboxique, donc durant la circulation d'une solution aérée, peut freiner l'extraction des ions chlorure. Au final, il semblerait que la combinaison des différents processus aboutissent à une augmentation de la valeur des coefficients de diffusion effectifs au cours du traitement.

Nous voyons donc qu'une interprétation plus fine de ces observations nécessiterait une meilleure compréhension des divers mécanismes et de leurs couplages au sein de la CPC lors des traitements.

4.3 Bilan

4.3.1 Comportement de la CPC lors du protocole de stabilisation

Les approches thermodynamique et cinétique ont permis de préciser les divers mécanismes prenant place au sein de la CPC durant la réalisation d'un protocole de stabilisation. La distinction des différentes étapes (traitement, rinçage et séchage) autorise également une lecture plus fine de la mise en place des schémas d'évolutions structurales. Les Fig 4.20 et Fig 4.21 proposent des schémas d'évolution de la CPC durant l'étape de traitement lors de la circulation des solutions aéré et désaéré. En premier lieu, nous avons montré que des processus d'évolutions structurales distincts se déroulaient au sein de la CPC suivant l'aération initiale de la solution, et ce bien que l'O₂ dissous soit presque entièrement consommé par la présence des ions Fe²⁺ générés par la dissolution de β -Fe₂(OH)₃Cl. Il est notamment intéressant de souligner que le système de corrosion formé lors de l'étape de traitement est bien plus complexe et hétérogène lorsqu'une solution aérée est utilisée. En second lieu, l'approche cinétique par la localisation des fronts de dissolution de β -Fe₂(OH)₃Cl et couplée à des modèles mathématiques de diffusion en milieu infini a permis de proposer d'une part des valeurs de coefficients de diffusion effectifs des ions OH⁻ et Cl⁻ et d'autre part de déterminer l'évolution de la vitesse de dissolution de β -Fe₂(OH)₃Cl lors de l'étape de traitement. Cette approche a également permis de questionner la pertinence des modèles d'extraction des chlorures proposés dans la littérature.

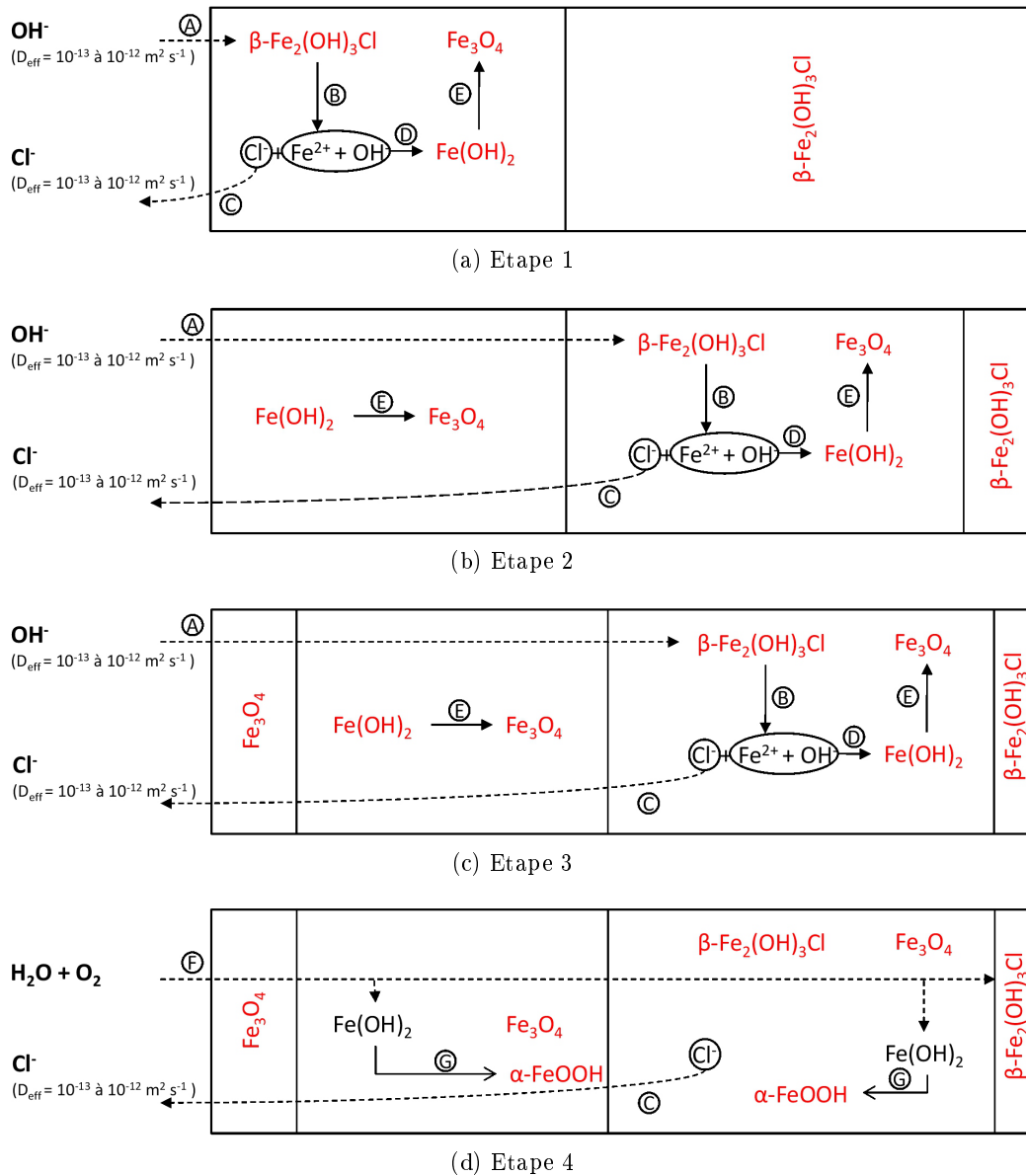


Fig 4.20 – Evolution de la CPC durant la réalisation du protocole de stabilisation, solution désaérée ; A : pénétration des ions OH^- , B : dissolution de $\beta\text{-Fe}_2(\text{OH})_3\text{Cl}$, C : extraction des ions Cl^- , D : précipitation de $\text{Fe}(\text{OH})_2$, E : formation de Fe_3O_4 par réaction de Schikorr, F : pénétration de la solution de rinçage et séchage, G : formation de goethite par oxydation de $\text{Fe}(\text{OH})_2$

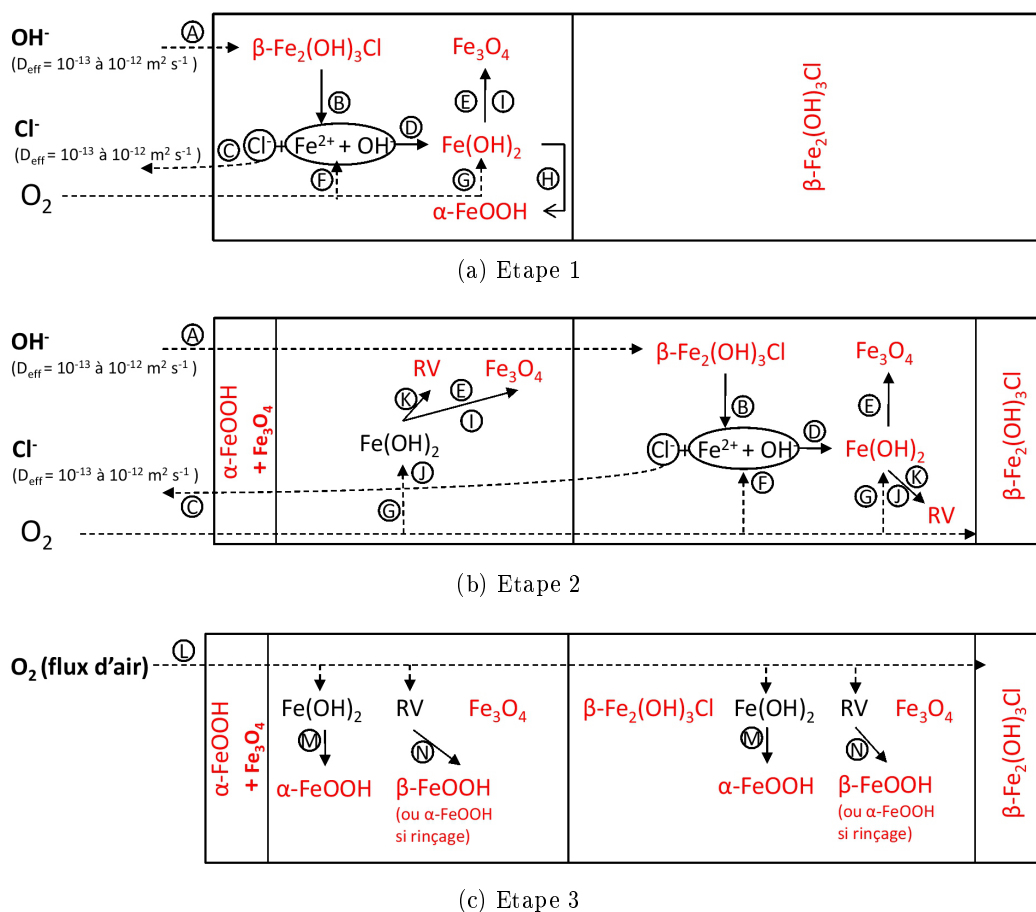


Fig 4.21 – Evolution de la CPC durant l'étape de traitement, solution aérée ; A : pénétration des ions OH^- , B : dissolution de $\beta\text{-Fe}_2(\text{OH})_3\text{Cl}$, C : extraction des ions Cl^- , D : précipitation de $\text{Fe}(\text{OH})_2$, E : formation de Fe_3O_4 par réaction de Schikorr, F : diffusion de l' O_2 consommé en majorité par les ions Fe^{2+} , G : diffusion de l'oxygène en faible quantité, H : formation de goéthite par oxydation de $\text{Fe}(\text{OH})_2$, I : formation de Fe_3O_4 par oxydation de $\text{Fe}(\text{OH})_2$, J : accumulation de chlorures, K : formation de rouille verte chlorurée par accumulation de chlorures et légère oxydation de $\text{Fe}(\text{OH})_2$, L : diffusion de l'oxygène lors du séchage, M : formation de goéthite par oxydation de $\text{Fe}(\text{OH})_2$ lors du séchage, N : formation d'akaganéite si séchage / ou de goéthite si rinçage puis séchage

4.3.2 Comparaison avec les traitements en atelier de conservation

Il est nécessaire de confronter nos expériences de déchloruration réalisées sur des portions d'objets archéologiques et au sein d'une cellule de traitement avec des traitements de déchloruration d'objets archéologiques entiers réalisés au sein d'un atelier de conservation. Pour cela, nous nous basons :

- sur la position du front de dissolution complète mesurée sur chacun des objets analysés lors de cette étude (Fig 3.37a),
- sur les données de déchloruration provenant du suivi de l'extraction des ions chlorure durant l'étape de traitement complète d'un lingot de fer (SM906-6) issu de la même frégate que notre corpus expérimental et qui a été déchloruré au sein d'un bain de 0,5 M NaOH_{amb} aéré.

La Fig 4.22 montre la modélisation par une loi en \sqrt{t} des données de la position du front de dissolution complète de l'échantillon SM9-6424 déchloruré par une solution aérée et suivi *in situ* sur une durée de près de 24h. La Fig 4.23 présente d'une part, l'extrapolation des résultats de la position du front de dissolution complète à l'aide de la même loi en \sqrt{t} permettant une première modélisation statistique représentative de l'évolution structurale de la couche de produits de corrosion sur des temps de traitements longs et d'autre part, situe la durée du premier bain (22 jours) permettant l'élimination de la quasi totalité des chlorures du lingot SM906-6 ainsi que la durée complète de l'étape de traitement (115 jours) nécessaire afin d'extraire les chlorures résiduels du lingot SM906-6.

Ainsi, selon ces courbes, une durée de 22 jours de traitement permet de déchlorurer environ 4,5 mm de couche de produits de corrosion et une durée totale de 115 jours revient à déchlorurer environ 11 mm de couche de produits de corrosion. Or, d'après les mesures d'épaisseurs de la couche de produits de corrosion réalisées sur l'ensemble de notre corpus expérimental (Fig 3.5) les valeurs moyenne et médiane cette dernière sont respectivement de 3,6 et 4,5 mm. Ces valeurs sont proches de celles proposées par l'extrapolation de nos données expérimentales pour l'élimination de la quasi totalité des chlorures. De plus, la durée totale de traitement de 115 jours permet une pénétration de la solution à des profon-

deurs relativement similaires à celles des avancées locales de corrosion, dont la profondeur maximale a été déterminée expérimentalement à 12 mm.

Nous voyons qu'une extrapolation simplificatrice des résultats expérimentaux permet de modéliser relativement correctement des cinétiques de déchloruration au sein d'un bain de traitement permettant de supposer une bonne représentativité de nos résultats pour des échelles de traitements en atelier de conservation.

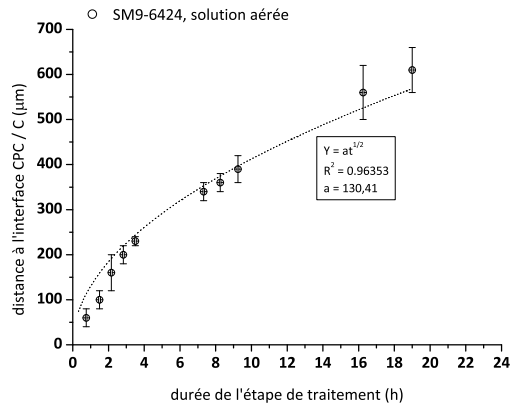


Fig 4.22 – Position du front de dissolution complète modélisée par une loi en \sqrt{t} , échantillon SM9-6424, solution aérée

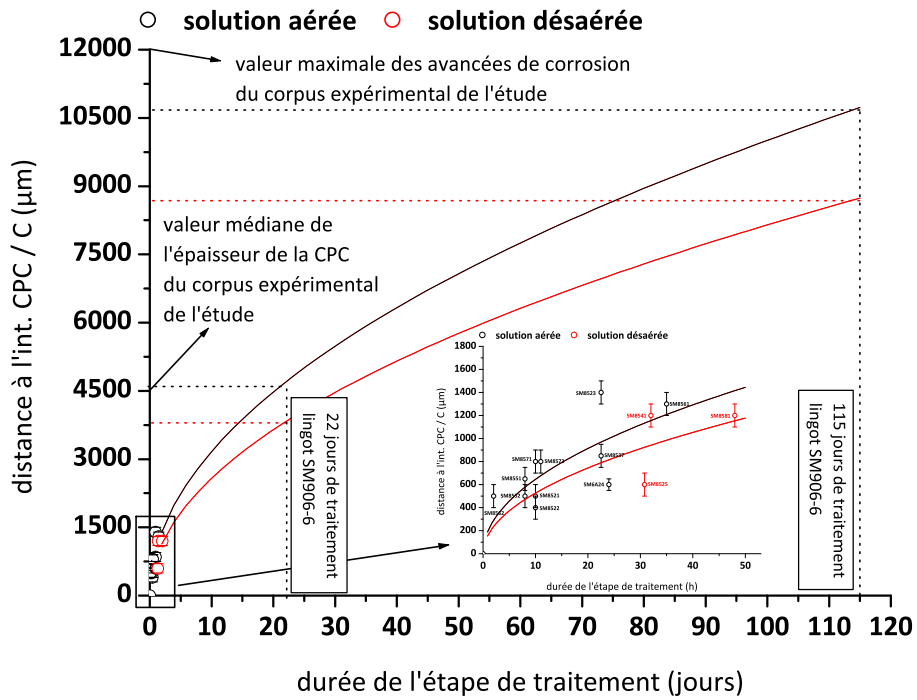


Fig 4.23 – Comparaison de la déchloruration au sein de la cellule de traitement et d'un bain en atelier de conservation

Conclusion générale

Cette étude avait pour objectif de préciser les processus physico-chimiques prenant place au sein des couches de produits de corrosion d'objets archéologiques ferreux de provenance sous-marine lors de la réalisation d'un protocole de stabilisation. Dans le cadre de ce travail, nous avons défini le protocole de stabilisation comme étant la réalisation d'un traitement en trois étapes : (i) l'étape de traitement chimique à proprement parler qui consiste en la circulation d'une solution d'hydroxyde de sodium (NaOH) aérée ou désaérée par bullage de N_2 à température ambiante ; (ii) l'étape de rinçage qui consiste en la circulation d'une solution aérée d' H_2O déionisée à température ambiante et enfin ; (iii) l'étape de séchage qui consiste en la circulation d'air à $50^\circ C$ à la surface de l'échantillon. Cette démarche nous a permis d'articuler notre travail de recherche autour de trois axes principaux : la caractérisation *ex situ* du système de corrosion développé en milieu marin avant réalisation du protocole de stabilisation, le suivi *in situ* de l'évolution structurale de ce système lors de l'étape de traitement chimique et enfin sa caractérisation *ex situ* à l'issue des étapes de rinçage et de séchage.

Les caractérisations morphologique, élémentaire et structurale du système de corrosion développé en milieu marin ont été réalisées à l'aide d'une combinaison de techniques multi-échelles, incluant la microscopie optique et la microspectroscopie Raman, sur 22 échantillons prélevés sur deux lots de lingots en fer forgé provenant de l'épave antique SM9 du site archéologique des Saintes-Maries-de-la-Mer. Le premier lot était constitué de lingots directement stockés en milieu inerte afin d'éviter toute évolution du système de

corrosion à la suite de la sortie de fouilles tandis que le deuxième lot était constitué de lingots séchés à l'air durant une période de deux ans. Ce travail a mis en évidence que le système de corrosion d'un lingot fraîchement sorti de fouilles est composé, de la surface externe au métal, d'une couche de concrétion formée principalement de calcite (CaCO_3) et de grains de quartz (SiO_2), d'une couche de produits de corrosion formée d'un liseré de magnétite (Fe_3O_4) définissant la surface originelle de l'objet, d'une couche d'akaganéite ($\beta\text{-FeOOH}$), phase chlorurée de degré d'oxydation du fer +3 et d'un hydroxychlorure de fer ($\beta\text{-Fe}_2(\text{OH})_3\text{Cl}$), phase chlorurée de degré d'oxydation du fer +2, majoritaire au sein de ce système, puis de la matrice métallique. Toutefois, la présence d'akaganéite serait vraisemblablement due à des processus d'oxydation à la suite de la sortie de fouilles et n'est sans doute pas formée en milieu marin. L'évolution ultérieure du système de corrosion, une fois exposé à l'air, témoigne de la formation de phases de degrés d'oxydation du fer +3 dont l'unique phase chlorurée identifiée est l'akaganéite. Il est ainsi souligné que l'akaganéite est la résultante de l'oxydation de $\beta\text{-Fe}_2(\text{OH})_3\text{Cl}$ et que cette transformation implique les dégradations irréversibles subies par les objets et observées par les conservateurs.

Le deuxième axe de cette étude était focalisé sur le comportement de la couche de produits de corrosion lors de l'étape de traitement. Les mesures combinées de $\mu\text{-DRX}$ et $\mu\text{-XRF}$ *in situ* sous rayonnement synchrotron, afin de suivre l'évolution temporelle et spatiale du système de corrosion à l'aide de la cellule de traitement, ont permis de préciser les mécanismes de transformation des produits de corrosion lors de la circulation d'une solution aérée ou désaérée de NaOH. La diffusion des ions OH^- lors de la pénétration de la solution de NaOH au sein de la couche de produits de corrosion s'accompagne de la dissolution de $\beta\text{-Fe}_2(\text{OH})_3\text{Cl}$. La quantité importante d'ions Fe^{2+} générée lors de cette dissolution semble consommer en grande partie le dioxygène dissous dans l'eau des pores. Ainsi, des conditions relativement anoxiques sont favorisées au sein de la couche de produits de corrosion, qu'une solution aérée ou désaérée soit employée.

Cependant, il semble qu'une faible quantité de dioxygène dissous (conditions suboxiques, $[O_2] < 2 \cdot 10^{-1} \text{ mg L}^{-1}$) implique la formation d'un système de phases plus complexe lors de l'étape de traitement. En effet, lors de la circulation d'une solution désaérée, le système de corrosion évolue vers un unique système composé de $Fe(OH)_2$ et, semble-t-il, majoritairement de Fe_3O_4 . En revanche, la formation locale de rouille verte chlorurée et de goethite, en plus de $Fe(OH)_2$ et de Fe_3O_4 , est avérée lors de la circulation d'une solution aérée.

Le troisième axe, centré autour de l'évolution du système de corrosion à l'issue des étapes de rinçage et de séchage a permis de préciser l'impact de ces dernières sur l'évolution du système formé lors de l'étape de traitement. Notamment, il semble que l'étape de rinçage prenne toute son importance à la suite d'un traitement en milieu aéré. En effet, la formation favorisée de rouille verte chlorurée lors de l'étape de traitement, peut, si l'échantillon n'est pas suffisamment rincé, mener à la formation de zones d'akaganéite au sein de la couche de produits de corrosion, favorisant ainsi la présence de zones potentiellement dangereuses à l'issue d'un traitement de déchloruration. De plus, la présence préférentielle de phases de degré d'oxydation du fer +3 à l'issue d'un protocole de stabilisation réalisé en conditions aérées témoigne d'un système de corrosion peu stabilisé à la fin de l'étape de traitement. En revanche, il semblerait que la réalisation de l'étape de traitement en conditions désaérées aboutisse à une meilleure stabilité d'évolution structurale de la couche de produits de corrosion par la formation préférentielle de Fe_3O_4 tout en évitant la présence de rouille verte chlorurée.

Enfin, la discussion de l'ensemble de ces résultats nous a permis de proposer des valeurs de coefficients de diffusion effectifs des ions OH^- et Cl^- au sein de la couche de produits de corrosion en combinant les données de déchloruration d'un point de vue structurale et élémentaire et de discuter des modèles de déchloruration proposés dans la littérature. Nous avons notamment pu démontrer que les modèles d'extraction des

dioxygène ne peuvent être uniquement basés sur des processus de diffusion pure et qu'il serait nécessaire de les coupler avec des processus d'interaction entre phases et espèces et d'intégrer les évolutions structurales observées au sein de la couche de produits de corrosion.

Cette étude ouvre plusieurs perspectives. L'état des dioxygène au sein de la couche de produits de corrosion à l'issue du protocole de traitement reste à déterminer (libres, adsorbés, piégés dans la structure, etc.). Il serait notamment judicieux de caractériser cet état suivant le taux de dioxygène dissous de la solution. Enfin, la méthodologie d'étude mise en place au sein de ce travail pourrait être appliquée à différents traitements de déchloruration, tels que les traitements électrochimiques ou subcritiques.

Bibliographie

- [1] M. ABDELMOULA, P. REFAIT, S. DRISSI, J. MIHE, AND J. GENIN, *Conversion electron Mössbauer spectroscopy and X-ray diffraction studies of the formation of carbonate-containing green rust one by corrosion of metallic iron in NaHCO_3 and ($\text{NaHCO}_3 + \text{NaCl}$) solutions*, Corrosion Science, 38 (1996), pp. 623–633.
- [2] J. ALS-NIELSEN AND D. MCMORROW, *Elements of modern X-ray physics*, Wiley, 2011.
- [3] J. ARGO, *On the nature of ferrous corrosion products on marine iron*, Studies in Conservation, (1981), pp. 42–44.
- [4] P. ARNOULD-PERNOT, *Traitement de déchloruration des objets archéologiques ferreux par plasma d'hydrogène*, PhD thesis, Institut National Polytechnique de Lorraine, 1994.
- [5] P. ARNOULD-PERNOT, C. FORRIÈRES, H. MICHEL, AND B. WÉBER, *Optimisation d'un traitement de déchloruration d'objets ferreux par plasma d'hydrogène*, Studies in Conservation, (1994), pp. 232–240.
- [6] P. ARNOULD-PERNOT, C. FORRIÈRES, H. MICHEL, AND B. WÉBER, *Peut-on déchlorurer les objets archéologiques ferreux avec les plasmas d'hydrogène ?*, in Metal 95, International Conference on Metal Conservation, 1995, pp. 147–152.
- [7] J. BARBILLAT, D. BOUGEARD, G. BUNTINX, M. DELHAYE, P. DHAMELINCOURT, AND F. FILLAUX, *Spectrométrie Raman*, Techniques de l'ingénieur. Analyse et caractérisation, 9 (1999), pp. 1–31.

- [8] L. BARKMAN, *Corrosion and conservation of iron*, in Conservation in archaeology and the applied arts. Preprints of the contributions to the stockholm congress, 2-6 june 1975, International Institute for Conservation, 1975, pp. 169–172.
- [9] F. BAUDELET, R. BELKHOUCHE, V. BRIOIS, A. COATI, P. DUMAS, ET AL., *SOLEIL : a new powerful tool for materials science*, Revue Oil & Gas Science and Technology-Rev. IFP, 60 (2005).
- [10] L. BELLOT-GURLET, D. NEFF, S. REGUER, J. MONNIER, M. SAHEB, AND P. DILLMANN, *Raman studies of corrosion layers formed on archaeological irons in various media*, Journal of Nano Research, 8 (2009), pp. 147–156.
- [11] J. BERNAL, D. DASGUPTA, AND A. MACKAY, *The oxides and hydroxides of iron and their structural inter-relationships*, Clay Miner. Bull, 4 (1959), pp. 15–30.
- [12] R. BERTHELON, *La limite de la surface d'origine des objets métalliques archéologiques*, PhD thesis, Université Paris I-Panthéon-Sorbonne, 2000.
- [13] L. BERTRAND, S. RÉGUER, AND J. DOUCET, *Le synchrotron : un outil polyvalent pour l'étude chimique des matériaux du patrimoine*, L'Actualité chimique, (2007), pp. 105–111.
- [14] L. BERTRAND, L. ROBINET, M. THOURY, K. JANSSENS, S. COHEN, AND S. SCHÖDER, *Cultural heritage and archaeology materials studied by synchrotron spectroscopy and imaging*, Applied Physics A : Materials Science & Processing, (2011), pp. 1–20.
- [15] L. BERTRAND, D. VANTELON, AND E. PANTOS, *Novel interface for cultural heritage at soleil*, Applied Physics A : Materials Science & Processing, 83 (2006), pp. 225–228.
- [16] C. BETHKE, *The Geochemist's Workbench : A users guide to Rxn, Act2, Tact, React, and Gtplot*, C. Bethke, 1992.
- [17] B. BEVERSKOG AND I. PUIGDOMENECH, *Revised Pourbaix diagrams for iron at 25-300°C*, Corrosion Science, 38 (1996), pp. 2121–2135.
- [18] P. BLEUET, E. WELCOMME, E. DOORYHÉE, J. SUSINI, J. HODEAU, AND P. WALTER, *Probing the structure of heterogeneous diluted materials by diffraction tomography*, Nature Materials, 7 (2008), pp. 468–472.

-
- [19] M. BOUCHARD AND D. SMITH, *Catalogue of 45 reference Raman spectra of minerals concerning research in art history or archaeology, especially on corroded metals and coloured glass*, Spectrochimica Acta Part A : Molecular and Biomolecular Spectroscopy, 59 (2003), pp. 2247–2266.
- [20] N. BOUCHERIT, A. HUGOT-LE GOFF, AND S. JOIRET, *Raman studies of corrosion films grown on Fe and Fe-6Mo in pitting conditions*, Corrosion Science, 32 (1991), pp. 497–507.
- [21] N. BOUDET, J. BERAR, L. BLANQUART, P. BREUGON, B. CAILLOT, J. CLEMENS, I. KOUDOBIANE, P. DELPIERRE, C. MOUGET, R. POTHEAU, ET AL., *Xpad : a hybrid pixel detector for X-ray diffraction and diffusion*, Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section A : Accelerators, Spectrometers, Detectors and Associated Equipment, 510 (2003), pp. 41–44.
- [22] B. BOUDREAU, *The diffusive tortuosity of fine-grained unlithified sediments*, Geochimica et Cosmochimica Acta, 60 (1996), pp. 3139–3142.
- [23] G. BUTLER AND J. BEYNON, *The corrosion of mild steel in boiling salt solutions*, Corrosion Science, 7 (1967), pp. 385–404.
- [24] W. CARLIN, D. KEITH, AND J. RODRIGUEZ, *Less is more : Measure of chloride removal rate from wrought iron artifacts during electrolysis*, Studies in Conservation, (2001), pp. 68–76.
- [25] S. CHATTERJI, *Evidence of variable diffusivity of ions in saturated cementitious materials*, Cement and concrete research, 29 (1999), pp. 595–598.
- [26] W. CHITTY, P. BERGER, P. DILLMANN, AND V. L’HOSTIS, *Long-term corrosion of rebars embedded in aerial and hydraulic binders-mechanisms and crucial physico-chemical parameters*, Corrosion Science, 50 (2008), pp. 2117–2123.
- [27] J. CHIVOT, *Thermodynamique des produits de corrosion*, 2004.
- [28] N. COLTHUP, L. DALY, AND S. WIBERLEY, *Introduction to infrared and Raman spectroscopy*, Academic Press (Boston), 1990.

- [29] R. CORNELL AND U. SCHWERTMANN, *The iron oxides : Structure, properties, reactions, occurrences and uses*, Vch Verlagsgesellschaft Mbh, 2003.
- [30] M. COTTE, J. SUSINI, V. SOLÉ, Y. TANIGUCHI, J. CHILLIDA, E. CHECROUN, AND P. WALTER, *Applications of synchrotron-based micro-imaging techniques to the chemical analysis of ancient paintings*, J. Anal. At. Spectrom., 23 (2008), pp. 820–828.
- [31] M. COUSTURES, C. RICO, D. BÉZIAT, D. DJAOUI, L. LONG, C. DOMERGUE, AND F. TOLLON, *La provenance des barres de fer romaines des Saintes-Maries-de-la-Mer (Bouches-du-Rhône) : étude archéologique et archéométrique*, Gallia, 63 (2006), pp. 243–261.
- [32] J. CRANK, *The mathematics of diffusion*, vol. 1, Clarendon press Oxford, 1979.
- [33] J. CRONYN AND W. ROBINSON, *The elements of archaeological conservation*, Psychology Press, 1990.
- [34] Y. CUDENNEC AND A. LECERF, *Étude des mécanismes de formation des oxyhydroxydes de fer ; hypothèses de transformations topotactiques*, Comptes Rendus Chimie, 6 (2003), pp. 437–444.
- [35] F. DALARD, Y. GOURBEYRE, AND C. DEGRIGNY, *Chloride removal from archaeological cast iron by pulsating current*, Studies in Conservation, (2002), pp. 117–121.
- [36] V. DANIELS, L. HOLLAND, AND M. PASCOE, *Gas plasma reactions for the conservation of antiquities*, Studies in Conservation, (1979), pp. 85–92.
- [37] D. DE FARIA, S. VENÂNCIO SILVA, AND M. DE OLIVEIRA, *Raman microspectroscopy of some iron oxides and oxyhydroxides*, Journal of Raman Spectroscopy, 28 (1997), pp. 873–878.
- [38] P. DE VIVIÈS, D. COOK, M. DREWS, N. GONZALEZ, P. MARDIKIAN, AND J. MEMET, *Transformation of akaganeite in archaeological iron artefacts using subcritical treatment*, in METAL 2007, Interim meeting of the ICOM-CC Metal WG, Amsterdam, 2007, pp. 26–30.

-
- [39] C. DEGRIGNY, *Use of electrochemical techniques for the conservation of metal artefacts : a review*, Journal of Solid State Electrochemistry, 14 (2010), pp. 353–361.
- [40] I. DIAKONOV, I. KHODAKOVSKY, J. SCHOTT, AND E. SERGEEVA, *Thermodynamic properties of iron oxides and hydroxides ; i, surface and bulk thermodynamic properties of goethite (alpha-FeOOH) up to 500 K*, European Journal of Mineralogy, 6 (1994), pp. 967–983.
- [41] R. DYKHUIZEN, *Diffusive matrix fracture coupling including the effects of flow channeling*, Water resources research, 28 (1992), pp. 2447–2450.
- [42] J. EBERHART, *Analyse structurale et chimique des matériaux*, Dunod, 1997.
- [43] E. FABECH AND J. TRIER, *Notes on the conservation of iron, especially the heating to redness and the lithium hydroxide methods*, in ICOM Committee for Conservation. 5th Triennial Meeting, Zagreb, 1-8 Oct. 1978. Preprints, International Council of Museums, 1978, pp. 78–23.
- [44] Y. FARGE, *Le rayonnement synchrotron et ses applications diverses en physique, chimie et biologie*, Le Journal de Physique Colloques, 36 (1975), pp. 7–17.
- [45] J. GENIN, P. REFAIT, G. BOURRIÉ, M. ABDELMOULA, AND F. TROLARD, *Structure and stability of the Fe (II)-Fe (III) green rust*, Applied geochemistry, 16 (2001), pp. 559–570.
- [46] J. GENIN, P. REFAIT, L. SIMON, AND S. DRISSI, *Preparation and E-pH diagrams of Fe (II)-Fe (III) green rust compounds ; hyperfine interaction characteristics and stoichiometry of hydroxy-chloride,-sulphate and-carbonate*, Hyperfine interactions, 111 (1998), pp. 313–318.
- [47] M. GILBERG AND N. SEELEY, *The identity of compounds containing chloride ions in marine iron corrosion products : a critical review*, Studies in Conservation, 26 (1981), pp. 50–56.
- [48] ———, *The alkaline sodium sulphite reduction process for archaeological iron : a closer look*, Studies in Conservation, 27 (1982), pp. 180–184.

- [49] N. GONZALEZ, D. COOK, P. DE VIVIÈS, M. DREWS, AND P. MARDIKIAN, *The effects of cathodic polarization, soaking in alkaline solutions and subcritical water on cast iron corrosion products*, in METAL 2007, Proceedings of the International Conference on Metals Conservation, Amsterdam, Pays-Bas, 2007, pp. 32–36.
- [50] N. GONZALEZ-PEREYRA, T. BROCARD, S. CRETTE, P. DE VIVIÈS, M. DREWS, AND P. MARDIKIAN, *The use of subcritical fluids for the stabilization of concreted iron artifacts*, in METAL 2010, Proceedings of the International Conference on Metals Conservation, Charleston, South Carolina, USA, 2010, pp. 21–30.
- [51] R. GUINEBRETIERE, *Diffraction des rayons X sur échantillons polycristallins*, Lavoisier, 2006.
- [52] H. GVIRTZMAN AND S. GORELICK, *Dispersion and advection in unsaturated porous media enhanced by anion exclusion*, (1991).
- [53] P. HALAMICKOVA, R. DETWILER, D. BENTZ, AND E. GARBOCZI, *Water permeability and chloride ion diffusion in portland cement mortars : relationship to sand content and critical pore diameter*, Cement and Concrete Research, 25 (1995), pp. 790–802.
- [54] A. HAMMERSLEY, *Fit2d : an introduction and overview*, European Synchrotron Radiation Facility Internal Report ESRF97HA02T, (1997).
- [55] N. HJELM-HANSEN, J. VAN LANSCHOT, C. SZALKAY, AND S. TURGOOSE, *Electrochemical assessment and monitoring of stabilisation of heavily corroded archaeological iron artefacts*, Corrosion Science, 35 (1993), pp. 767–774.
- [56] T. ISHIKAWA, Y. KONDO, A. YASUKAWA, AND K. KANDORI, *Formation of magnetite in the presence of ferric oxyhydroxides*, Corrosion Sc, 40 (1998), pp. 1239–1251.
- [57] P. KELLER, PhD thesis, Université de Bern, 1948.
- [58] ———, *Vorkommen, entstehung und phasenumwandlung von β -FeOOH in rost*, Materials and Corrosion, 20 (1969), pp. 102–108.

-
- [59] G. KELSALL AND R. WILLIAMS, *Electrochemical behavior of ferrosilicides (fexsi) in neutral and alkaline aqueous electrolytes. i, thermodynamics of fe-si-h₂o systems at 298 k*, Journal of the Electrochemical Society, 138 (1991), pp. 931–940.
- [60] F. KERGOURLAY, E. GUILMINOT, D. NEFF, C. RÉMAZEILLES, S. RÉGUER, P. REFAIT, F. MIRAMBET, E. FOY, AND P. DILLMANN, *Influence of corrosion products nature on dechlorination treatment : case of wrought iron archaeological ingots stored 2 years in air before NaOH treatment*, Corrosion Engineering, Science and Technology, 45 (2010), pp. 407–413.
- [61] F. KERGOURLAY, C. RÉMAZEILLES, D. NEFF, E. FOY, E. CONFORTO, E. GUILMINOT, S. RÉGUER, P. DILLMANN, F. NICOT, AND F. MIELCAREK, *Mechanisms of the dechlorination of iron archaeological artefacts extracted from seawater*, Corrosion Science, (2011).
- [62] P. KIRKPATRICK AND A. BAEZ, *Formation of optical images by X-rays*, JOSA, 38 (1948), pp. 766–773.
- [63] B. KNIGHT, *Why do some iron objects break up in store ?*, Maritime monographs and reports n. 53, (1982), pp. 50–55.
- [64] A. KUCH, *Investigations of the reduction and re-oxidation kinetics of iron (III) oxide scales formed in waters*, Corrosion Science, 28 (1988), pp. 221–231.
- [65] K. LAU, A. SAGÜÉS, AND R. POWERS, *Corrosion of epoxy-coated rebar in marine bridges - Part 2 : Corrosion in cracked concrete*, (2010).
- [66] C. LE BOURLOT, P. LANDOIS, S. DJAZIRI, P. RENAULT, E. LE BOURHIS, P. GOUDEAU, M. PINAULT, M. MAYNE-L’HERMITE, B. BACROIX, D. FAURIE, ET AL., *Synchrotron X-ray diffraction experiments with a prototype hybrid pixel detector*, Journal of Applied Crystallography, 45 (2011), pp. 38–47.
- [67] D. LONG, *Raman spectroscopy*, McGraw-Hill Companies, 1977.
- [68] T. LUPING AND J. GULIKERS, *On the mathematics of time-dependent apparent chloride diffusion coefficient in concrete*, Cement and Concrete Research, 37 (2007), pp. 589–595.

- [69] R. MAITHREEPALA AND R. DOONG, *Enhanced dechlorination of chlorinated methanes and ethenes by chloride green rust in the presence of copper (II)*, Environmental Science & Technology, 39 (2005), pp. 4082–4090.
- [70] P. MARDIKIAN, N. GONZÁLEZ, M. DREWS, AND P. DE VIVIÉS, *New perspectives regarding the stabilization of terrestrial and marine archaeological iron*, Conservation of Archaeological Materials : Current Trends and Future Directions, Colonial Williamsburg, Virginia, USA, (2005).
- [71] I. MCGILL, B. MCENANEY, AND D. SMITH, *Crystal structure of green rust formed by corrosion of cast iron*, (1976).
- [72] K. MEDJOUBI, T. BUCAILLE, S. HUSTACHE, J. BÉRAR, N. BOUDET, J. CLEMENS, P. DELPIERRE, AND B. DINKESPILER, *Detective quantum efficiency, modulation transfer function and energy resolution comparison between CdTe and silicon sensors bump-bonded to XPAD3S*, Journal of Synchrotron Radiation, 17 (2010), pp. 486–495.
- [73] T. MISAWA, *The thermodynamic consideration for Fe-H₂O system at 25°C*, Corrosion Science, 13 (1973), pp. 659–676.
- [74] T. MISAWA, K. HASHIMOTO, AND S. SHIMODAIRA, *The mechanism of formation of iron oxide and oxyhydroxides in aqueous solutions at room temperature*, Corrosion Science, 14 (1974), pp. 131–149.
- [75] T. MISAWA, T. KYUNO, W. SUETAKA, AND S. SHIMODAIRA, *The mechanism of atmospheric rusting and the effect of Cu and P on the rust formation of low alloy steels*, Corrosion Science, 11 (1971), pp. 35–48.
- [76] J. MONNIER, L. BELLOT-GURLET, D. BARON, D. NEFF, I. GUILLOT, AND P. DILLMANN, *A methodology for Raman structural quantification imaging and its application to iron indoor atmospheric corrosion products*, Journal of Raman Spectroscopy, 42 (2011), pp. 773–781.
- [77] J. MONNIER, E. BURGER, P. BERGER, D. NEFF, I. GUILLOT, AND P. DILLMANN, *Localisation of oxygen reduction sites in the case of iron long term atmospheric corrosion*, Corrosion Science, 53 (2011), pp. 2468–2473.

-
- [78] A. NASSER, *La corrosion des aciers dans le béton à l'état passif et par carbonatation : prise en compte des courants galvaniques et des défauts d'interface acier-béton*, PhD thesis, 2010.
- [79] D. NEFF, *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*, PhD thesis, 2003.
- [80] D. NEFF, L. BELLOT-GURLET, P. DILLMANN, S. REGUER, AND L. LEGRAND, *Raman imaging of ancient rust scales on archaeological iron artefacts for long-term atmospheric corrosion mechanisms study*, *Journal of Raman Spectroscopy*, 37 (2006), pp. 1228–1237.
- [81] D. NEFF, P. DILLMANN, L. BELLOT-GURLET, AND G. BERANGER, *Corrosion of iron archaeological artefacts in soil : characterisation of the corrosion system*, *Corrosion Science*, 47 (2005), pp. 515–535.
- [82] D. NEFF, S. REGUER, L. BELLOT-GURLET, P. DILLMANN, AND R. BERTHOLON, *Structural characterization of corrosion products on archaeological iron : an integrated analytical approach to establish corrosion forms*, *Journal of Raman Spectroscopy*, 35 (2004), pp. 739–745.
- [83] N. NORTH, *Formation of coral concretions on marine iron*, *International Journal of Nautical Archaeology*, 5 (1976), pp. 253–258.
- [84] —, *Corrosion products on marine iron*, *Studies in Conservation*, 27 (1982), pp. 75–83.
- [85] N. NORTH AND C. PEARSON, *Alkaline sulfite reduction treatment of marine iron*, in *ICOM Committee for Conservation Triennial Meeting (4)*, International Council of Museums, 1975, pp. 75133–1.
- [86] —, *Thermal decomposition of FeOCl and marine cast iron corrosion products*, *Studies in Conservation*, (1977), pp. 146–157.
- [87] N. NORTH AND C. PEARSON, *Methods for treating marine iron*, in *Icom committee for conservation triennial meeting. 5.*, International Council of Museums, 1978, p. 10.

- [88] ———, *Washing methods for chloride removal from marine iron artifacts*, Studies in Conservation, (1978), pp. 174–186.
- [89] I. NOTINGHER, G. JELL, P. NOTINGHER, I. BISSON, O. TSIGKOU, J. POLAK, M. STEVENS, AND L. HENCH, *Multivariate analysis of raman spectra for in vitro non-invasive studies of living cells*, Journal of molecular structure, 744 (2005), pp. 179–185.
- [90] M. OCHS, M. BOONEKAMP, H. WANNER, H. SATO, AND M. YUI, *A quantitative model for ion diffusion in compacted bentonite*, Radiochimica Acta, 82 (1998), pp. 437–443.
- [91] W. ODDY AND M. HUGHES, *The stabilization of "active" bronze and iron antiquities by the use of sodium sesquicarbonate*, Studies in Conservation, (1970), pp. 183–189.
- [92] M. ODZIEMKOWSKI, T. SCHUHMACHER, R. GILLHAM, AND E. REARDON, *Mechanism of oxide film formation on iron in simulating groundwater solutions : Raman spectroscopic studies*, Corrosion Science, 40 (1998), pp. 371–389.
- [93] E. O'LOUGHLIN, P. LARESE-CASANOVA, M. SCHERER, AND R. COOK, *Green rust formation from the bioreduction of γ -FeOOH (lepidocrocite) : Comparison of several Shewanella species*, Geomicrobiology Journal, 24 (2007), pp. 211–230.
- [94] A. OLOWE, P. REFAIT, AND J. GÉNIN, *The influence of concentration on the oxidation of ferrous hydroxide in basic sulphated medium : Particle size analysis of goethite and δ -FeOOH*, Corrosion science, 32 (1991), pp. 1003–1020.
- [95] A. OLOWE, D. REZEL, AND J. GÉNIN, *Mechanism of formation of magnetite from ferrous hydroxide in aqueous corrosion processes*, Hyperfine Interactions, 46 (1989), pp. 429–436.
- [96] R. ORGAN ET AL., *The current status of the treatment of corroded metal artifacts*, Corrosion and Metal Artifacts, NBS Special Publication, 479 (1977), pp. 107–142.
- [97] H. OSWALD AND W. FEITKNECHT, *Über die hydroxidhalogenide $Me_2(OH)_3Cl$, -Br, -J zweiwertiger Metalle (Me= Mg, Ni, Co, Cu, Fe, Mn)*, Helvetica Chimica Acta, 47 (1964), pp. 272–289.

-
- [98] G. PAGÈS, P. DILLMANN, P. FLUZIN, AND L. LONG, *A study of the Roman iron bars of Saintes-Maries-de-la-Mer (Bouches-du-Rhône, France). A proposal for a comprehensive metallographic approach*, *Journal of Archaeological Science*, 38 (2011), pp. 1234–1252.
- [99] G. PAGÈS, L. LONG, P. FLUZIN, AND P. DILLMANN, *Réseaux de production et standards de commercialisation du fer antique en Méditerranée : les demi-produits des épaves romaines des Saintes-Maries-de-la-Mer (Bouches-du-Rhône)*, *Revue Archéologique de Narbonnaise*, 41 (2008), pp. 261–283.
- [100] S. PAÏN, R. BERTHOLON, AND N. LACOUDRE, *La déchloruration des alliages cuivreux par électrolyse à faible polarisation dans le sesquicarbonate de sodium*, *Studies in Conservation*, (1991), pp. 33–43.
- [101] D. PARKHURST AND C. APPELO, *User's guide to PHREEQC (version 2) : a computer program for speciation, batch-reaction, one-dimensional transport, and inverse geochemical calculations*, *US Geological Survey Water-Resources Investigations Report*, 99 (1999), p. 312.
- [102] P. PASCAL, A. PACAULT, AND G. PANNETIER, *Nouveau traité de chimie minérale*, vol. 8, Masson, 1968.
- [103] J. PATSCHEIDER AND S. VEPŘEK, *Application of low-pressure hydrogen plasma to the conservation of ancient iron artifacts*, *Studies in Conservation*, (1986), pp. 29–37.
- [104] J. PHILIBERT, *Diffusion et transport de matière dans les solides*, Éd. de Physique, 1990.
- [105] J. POST AND V. BUCHWALD, *Crystal structure refinement of akaganeite*, *American Mineralogist*, 76 (1991), p. 272.
- [106] J. POUCHOU AND F. PICOIR, *La correction ZAF*, *Journal de Physique*, 2 (1984), pp. 45–47.
- [107] P. REFAIT, M. ABDELMOULA, AND J. GÉNIN, *Mechanisms of formation and structure of green rust one in aqueous corrosion of iron in the presence of chloride ions*, *Corrosion Science*, 40 (1998), pp. 1547–1560.

- [108] P. REFAIT, O. BENALI, M. ABDELMOULA, AND J. GÉNIN, *Formation of ferric green rust and/or ferrihydrite by fast oxidation of iron (II-III) hydroxychloride green rust*, Corrosion Science, 45 (2003), pp. 2435–2449.
- [109] P. REFAIT, S. DRISSI, J. PYTKIEWICZ, AND J. GÉNIN, *The anionic species competition in iron aqueous corrosion : role of various green rust compounds*, Corrosion Science, 39 (1997), pp. 1699–1710.
- [110] P. REFAIT AND J. GÉNIN, *The oxidation of ferrous hydroxide in chloride-containing aqueous media and pourbaix diagrams of green rust one*, Corrosion Science, 34 (1993), pp. 797–819.
- [111] —, *The oxidation of Ni (II) - Fe (II) hydroxides in chloride-containing aqueous media*, Corrosion Science, 34 (1993), pp. 2059–2070.
- [112] —, *The mechanisms of oxidation of ferrous hydroxychloride β -Fe₂(OH)₃Cl in aqueous solution : The formation of akaganeite vs goethite*, Corrosion Science, 39 (1997), pp. 539–553.
- [113] S. RÉGUER, *Phases chlorées sur les objets archéologiques ferreux corrodés dans les sols : caractérisation et mécanismes de formation*, PhD thesis, Université Paris XI, 2005.
- [114] —, *Buried iron archaeological artefacts : corrosion mechanisms related to the presence of Cl-containing phases*, Corrosion Science, 49 (2007), pp. 2726–2744.
- [115] —, *Structural evidence for the desalination of akaganeite in the preservation of iron archaeological objects, using synchrotron X-ray powder diffraction and adsorption spectroscopy*, Corrosion Science, 51 (2009), pp. 2795–2802.
- [116] S. RÉGUER, P. DILLMANN, F. MIRAMBET, AND L. BELLOT-GURLET, *Local and structural characterisation of chlorinated phases formed on ferrous archaeological artefacts by μ XRD and μ xanes*, Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section B : Beam Interactions with Materials and Atoms, 240 (2005), pp. 500–504.

-
- [117] S. RÉGUER, D. NEFF, L. BELLOT-GURLET, AND P. DILLMANN, *Deterioration of iron archaeological artefacts : micro-Raman investigation on Cl-containing corrosion products*, Journal of Raman Spectroscopy, 38 (2007), pp. 389–397.
- [118] S. RÉGUER, D. NEFF, C. REMAZEILLES, E. GUILMINOT, F. NICOT, C. PELÉ, M. MEGUELATI, F. MIRAMBET, P. DILLMANN, P. REFAIT, ET AL., *Desalination of iron archaeological artifacts : Understanding chloride removal mechanisms of the corrosion layers supported by characterisation techniques*, in METAL 2007, Proceedings of the International Conference on Metals Conservation, Amsterdam, Pays-Bas, 2007, pp. 60–68.
- [119] G. RICHARDSON AND R. MALTHUS, *Salts for static control of humidity at relatively low levels*, Journal of Applied Chemistry, 5 (1955), pp. 557–567.
- [120] M. B. RIMMER AND D. WATKINSON, *Residues of alkaline sulphite treatment and their effects on the corrosion of archaeological iron objects*, in METAL 2010, Proceedings of the International Conference on Metals Conservation, Charleston, South Carolina, USA, 2010, pp. 1–7.
- [121] A. RINUY AND F. SCHWEIZER, *Méthodes de conservation d'objets de fouilles en fer. Etude quantitative comparée de l'élimination des chlorures*, Studies in Conservation, (1981), pp. 29–41.
- [122] C. RÉMAZEILLES, D. NEFF, F. KERGOURLAY, E. FOY, E. CONFORTO, E. GUILMINOT, S. RÉGUER, P. REFAIT, AND P. DILLMANN, *Mechanisms of long-term anaerobic corrosion of iron archaeological artefacts in seawater*, Corrosion Science, 51 (2009), pp. 2932–2941.
- [123] C. RÉMAZEILLES AND P. REFAIT, *Formation, fast oxydation and thermodynamic data of Fe(II) hydroxychlorides*, Corrosion Science, 50 (2008), pp. 856–864.
- [124] E. RUE, G. SMITH, G. CUTTER, AND K. BRULAND, *The response of trace element redox couples to suboxic conditions in the water column*, Deep Sea Research Part I : Oceanographic Research Papers, 44 (1997), pp. 113–134.

- [125] B. SAINI-EIDUKAT, B. KUCHA, AND H. KEPPLER, *Hibbingite, γ -Fe₂(OH)₃Cl, a new mineral from the Duluth Complex, Minnesota, with implications for oxydation of iron-bearing compounds and transport of metals*, *American Mineralogist*, 62 (1994), pp. 555–561.
- [126] E. SAMSON, J. MARCHAND, AND J. BEAUDOIN, *Modeling the influence of chemical reactions on the mechanisms of ionic transport in porous materials : An overview*, *Cement and Concrete Research*, 30 (2000), pp. 1895–1902.
- [127] E. SAMSON, J. MARCHAND, J. ROBERT, AND J. BOURNAZEL, *Modelling ion diffusion mechanisms in porous media*, *International Journal for Numerical Methods in Engineering*, 46 (1999), pp. 2043–2060.
- [128] G. SCHIKORR, *Über Eisen (II)-hydroxyd und ein ferromagnetisches Eisen (III)-hydroxyd*, *Zeitschrift für anorganische und allgemeine Chemie*, 212 (1933), pp. 33–39.
- [129] G. SCHMITT, M. PAPENFUSS, E. STROBEL-EFFERTZ, AND M. MUELLER, *Understanding localized CO₂ corrosion of carbon steel from physical properties of iron carbonate scales*, *Corrosion* 99, (1999).
- [130] B. SCHMUTZLER AND N. EBINGER-RIST, *The conservation of iron objects in archaeological preservation—Application and further development of alkaline sulphite method for conservation of large quantities of iron finds*, *Materials and Corrosion*, 59 (2008), pp. 248–253.
- [131] U. SCHWERTMANN AND R. CORNELL, *Iron oxides in the laboratory*, vol. 188, Wiley Online Library, 2000.
- [132] L. SELWYN, *Metals and corrosion : a handbook for the conservation professional*, Canadian Conservation Institute, 2004.
- [133] L. SELWYN, W. MCKINNON, AND V. ARGYROPOULOS, *Models for chloride ion diffusion in archaeological iron*, *Studies in Conservation*, (2001), pp. 109–120.
- [134] L. SELWYN, P. SIROIS, AND V. ARGYROPOULOS, *The corrosion of excavated archaeological iron with details on weeping and akaganeite*, *Studies in Conservation*, (1999), pp. 217–232.

-
- [135] O. SHEBANOVA AND P. LAZOR, *Raman study of magnetite (Fe_3O_4) : laser-induced thermal effects and oxidation*, Journal of Raman Spectroscopy, 34 (2003), pp. 845–852.
- [136] A. SJØGREN AND V. BUCHWALD, *Hydrogen plasma reactions in a DC mode for the conservation of iron meteorites and antiquities*, Studies in Conservation, (1991), pp. 161–171.
- [137] D. SMITH, *A review of the non-destructive identification of diverse geomaterials in the cultural heritage using different configurations of Raman spectroscopy*, Geological Society, London, Special Publications, 257 (2006), p. 9.
- [138] E. SMITH, G. DENT, AND J. WILEY, *Modern Raman spectroscopy : a practical approach*, Wiley Online Library, 2005.
- [139] G. SMITH AND R. CLARK, *Raman microscopy in archaeological science*, Journal of Archaeological Science, 31 (2004), pp. 1137–1160.
- [140] K. STÅHL, K. NIELSEN, J. HANSON, P. NORBY, J. JIANG, J. VAN LANSCHOT, AND K. BORCHERSEN, *The akaganeite-hematite reaction on the possibilities for chloride removal from iron artifacts*, in 25 Years School of Conservation : the Jubilee Symposium Preprints 18-20 May 1998, Konservatorskolen Det Kongelige Danske Kunstakademi, 1998, pp. 157–160.
- [141] K. STAHL, K. NIELSEN, J. JIANG, B. LEBECH, J. HANSON, P. NORBY, AND J. VAN LANSCHOT, *On the akaganéite crystal structure, phase transformations and possible role in post-excavational corrosion of iron artifacts*, Corrosion Science, 45 (2003), pp. 2563–2575.
- [142] P. STAMPFL, *Ein basisches Eisen-II-III-Karbonat in rost*, Corrosion Science, 9 (1969), pp. 185–187.
- [143] M. STRATMANN, K. BOHNENKAMP, AND H. ENGELL, *An electrochemical study of phase-transitions in rust layers*, Corrosion Science, 23 (1983), pp. 969–985.
- [144] M. STRATMANN AND K. HOFFMANN, *in situ Mössbauer spectroscopic study of reactions within rust layers*, Corrosion Science, 29 (1989), pp. 1329–1352.

- [145] M. STRATMANN AND J. MULLER, *The mechanism of the oxygen reduction on rust-covered metal substrates*, Corrosion Science, 36 (1994), pp. 327–359.
- [146] H. SWANSON, H. MCMURDIE, M. MORRIS, AND E. EVANS, *Standard X-ray Diffraction Powder Patterns*, National Bureau of Standards of Arizona, 5 (1967), p. 31.
- [147] G. SWINNEN, *Apprendre à programmer avec Python*, O'Reilly, 2005.
- [148] S. TURGOOSE, *Post-excavation changes in iron antiquities*, Studies in Conservation, 27 (1982), pp. 97–101.
- [149] S. TURGOOSE AND S. AOKI, *Structure, composition and deterioration of unearthed iron objects*, in Current problems in the conservation of metal antiquities : thirteenth international symposium on the the conservation and restoration of cultural property, 4-6 October 1989, Tokyo, Japan, Bunka-cho Tokyo Kokuritsu Bunkazai Kenkyujo Hozon Kagakubu, 1993, pp. 35–53.
- [150] P. TURQ AND J. SIMONIN, *Mesure des coefficients de diffusion*, Techniques de l'ingénieur. Analyse et caractérisation, 2 (1990), pp. p1515–1.
- [151] E. VEGA, *Altération des objets ferreux archéologiques du site de Glinet (Seine-maritime, France, XVIe siècle) Caractérisation des produits de corrosion et étude des mécanismes*, PhD thesis, 2004.
- [152] E. VEGA, P. BERGER, AND P. DILLMANN, *A study of transport phenomena in the corrosion products of ferrous archaeological artefacts using ^{18}O tracing and nuclear microprobe analysis*, Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section B : Beam Interactions with Materials and Atoms, 240 (2005), pp. 554–558.
- [153] S. VEPŘEK, J. ELMER, C. ECKMANN, AND M. JURČIK-RAJMAN, *Restoration and conservation of archeological artifacts by means of a new plasma-chemical method*, Journal of the Electrochemical Society, 134 (1987), pp. 2398–2405.
- [154] S. VEPŘEK, J. PATSCHEIDER, AND J. ELMER, *Restoration and conservation of ancient artifacts : A new area of application of plasma chemistry*, Plasma Chemistry and Plasma Processing, 5 (1985), pp. 201–209.

-
- [155] J. VINŠ, J. ŠUBRT, V. ZAPLETAL, AND F. HANOUSEK, *Preparation and properties of green rust type substances*, Collection of Czechoslovak chemical communications, 52 (1987), pp. 93–102.
- [156] J. VISSER, *Technisch physische dienst*, Delft, The Netherlands, (1979).
- [157] ———, *Technisch physische dienst*, Delft, The Netherlands, (1982).
- [158] D. WAGMAN, W. EVANS, V. PARKER, R. SCHUMM, AND I. HALOW, *The nbs tables of chemical thermodynamic properties. selected values for inorganic and c1 and c2 organic substances in si units*, tech. report, DTIC Document, 1982.
- [159] Q. WANG, S. DOVE, F. SHEARMAN, AND M. SMIRNIOU, *Evaluation of methods of chloride ion concentration determination and effectiveness of desalination treatments using sodium hydroxide and alkaline sulphite solutions*, The Conservator, 31 (2008), pp. 67–74.
- [160] D. WATKINSON, *An assessment of lithium hydroxide and sodium hydroxide treatments for archaeological ironwork*, Conservation of Iron (Maritime Monographs and Reports No. 53), (1982), pp. 28–40.
- [161] D. WATKINSON AND A. AL-ZAHRANI, *Towards quantified assessment of aqueous chloride extraction methods for archaeological iron : De-oxygenated treatment environments*, The Conservator, 31 (2008), pp. 75–86.
- [162] E. WELCOMME, P. WALTER, P. BLEUET, J. HODEAU, E. DOORYHEE, P. MARTINETTO, AND M. MENU, *Classification of lead white pigments using synchrotron radiation micro X-ray diffraction*, Applied Physics A : Materials Science & Processing, 89 (2007), pp. 825–832.
- [163] H. WIEDEMANN, *Synchrotron radiation*, Springer Verlag, 2003.
- [164] L. ZHANG, M. HENSON, AND S. SEKULIC, *Multivariate data analysis for raman imaging of a model pharmaceutical tablet*, Analytica Chimica Acta, 545 (2005), pp. 262–278.

- [165] F. ZUCCHI, G. MORIGI, AND V. BERTOLASI, *Beta iron oxide hydroxyde formation in localized active corrosion of iron artifacts*, Corrosion and metal artifacts : a dialogue between conservators and archaeologists and corrosion scientists, (1977), p. 103.

Annexe A

Nature des phases de fer

Cette annexe présente quelques caractéristiques physico-chimiques des phases susceptibles d'apparaître lors des processus d'oxydation du fer en milieu aéré ou désaéré ainsi qu'en présence de chlore.

Le fer, de structure électronique $3d^6$, possède différents degrés d'oxydation ou états de valence entre -2 et +6. La plupart des produits de corrosion rencontrés ont un degré d'oxydation du fer compris entre +2 ou +3.

Composés du fer non chlorurés

Les oxydes de fer

Les oxydes de fer sont composés de fer et d'oxygène. Il existe l'hématite $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ (degré d'oxydation +3 et coordination VI), la maghémite $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ (degré d'oxydation +3 et coordination IV et VI) ou la magnétite Fe_3O_4 (degré d'oxydation +2 et +3 et coordination IV et VI).

Les hydroxydes de fer

Nous rencontrons l'hydroxyde ferreux $\text{Fe}(\text{OH})_2$ de degré d'oxydation +2 et l'hydroxyde ferrique $\text{Fe}(\text{OH})_3$ de degré d'oxydation +3. Ces composés sont relativement instables en milieu aéré.

Les oxyhydroxydes de fer

Il existe quatre oxyhydroxydes de fer polymorphes, la goethite α -FeOOH, l'akaganéite β -FeOOH, la lépidocrocite γ -FeOOH et la feroxyhyte δ -FeOOH possédant une coordination VI et un degré d'oxydation +3. Ces composés peuvent contenir des ions piégés dans la structure cristalline comme l'akaganéite.

Composés du fer chlorurés

Les composés chlorurés présentés ici sont les principaux produits de corrosion rencontrés lors des études de caractérisation d'objets archéologiques corrodés en milieu chloruré (terrestre ou marin).

Tab A.1 – Caractéristiques des composés du fer ; envir. fer : environnement du fer, form. chim. : formule chimique, syst. crist. : système cristallin, résist. : résistivité, par. mai. : paramètres de maille, m. vol. : masse volumique, réf. : références

envir. fer	phases	form. chim.	syst. crist.	par. mai.	m. vol. (g cm ⁻³)	résist. (Ω cm)	réf.
^{VI} Fe ³⁺	hématite	α-Fe ₂ O ₃	rhomboédrique	a = 5,034 Å c = 13,752 Å	5,18 à 5,30	6,2 · 10 ⁻²	[102]
^{IV} Fe ³⁺ ^{VI} Fe ³⁺	maghémite	γ-Fe ₂ O ₃	cubique	a = 8,347 Å	4,87 à 4,9	5 · 10 ⁻¹	[102]
^{VI} Fe ²⁺ ^{IV} Fe ³⁺	magnétite	Fe ₃ O ₄	cubique	a = 8,396 Å	5,17 à 5,19	5,62 · 10 ⁻³	[102]
Fe ²⁺	hydro. ferreux	Fe(OH) ₂	hexagonal	a = 3,262 Å c = 4,596 Å	3,40	conducteur	[144]
Fe ³⁺	hydro. ferrique	Fe(OH) ₃	-	-	-	-	[102]
^{VI} Fe ³⁺	goethite	α-FeOOH	orthorhombique	a = 9,956 Å b = 3,021 Å c = 4,608 Å	4,30	1 · 10 ⁷	[102]
^{VI} Fe ³⁺	akaganéite	β-FeOOH	monoclinique	a = 10,56 Å b = 3,031 Å c = 10,483 Å β = 90,63 °	3,56	-	[102]
^{VI} Fe ³⁺	lépidocrocite	γ-FeOOH	orthorhombique	a = 3,071 Å b = 12,520 Å c = 3,873 Å	3	3 · 10 ⁵	[102]
^{VI} Fe ³⁺	feroxyhyte	δ-FeOOH	hexagonal	a = 2,93 Å c = 4,49 Å	3,95 à 4,2	-	[102]
^{VI} Fe ³⁺	ferryhidrite	FeOOH _n H ₂ O	hexagonal	a = 2,96 Å c = 9,4 Å	3	-	[102]
^{VI} Fe ²⁺	sidérite	FeCO ₃	rhomboédrique	-	3,5 à 4	5 · 10 ⁻¹	[129]

Tab A.2 – Caractéristiques des composés chlorurés; form. chim. : formule chimique, syst. crist. : système cristallin, résist. : résistivité, par. mai. : paramètres, m. vol. : masse volumique, réf. : références, hydro. : hydroxychlorures

phases	form. chim.	syst. crist.	par. mai.	m. vol. (g cm ⁻³)	réf.
Fe ²⁺ chlorure ferreux hydro. de fer	FeCl ₂	monoclinique	a = 3,32 Å		[58]
	α-Fe ₂ (OH) ₃ Cl	hexagonal	c = 5,52 Å		
	β-Fe ₂ (OH) ₃ Cl	hexagonal	a = 6,93 Å		[97]
			c = 14,71 Å		
Fe ³⁺ chlorure ferrique	γ-Fe ₂ (OH) ₃ Cl (hibbingite)	rhomboédrique	c = 14,71 Å		[156]
		orthorhombique	a = 6,31 Å	3,04	[125]
	FeCl ₃	monoclinique	b = 9,2 Å		
			c = 7,1 Å		
oxychlorure de fer	FeOCl	orthorhombique	a = 11,89 Å	1,82	[]
			b = 7,05 Å		
	β-FeOOH	monoclinique	c = 5,99 Å		
			β = 100,5°		
akaganéite	FeOCl	orthorhombique	a = 3,75 Å	3,6	[]
			b = 7,95 Å		
	β-FeOOH	monoclinique	c = 3,3 Å		
			a = 10,56 Å	3,56	[102]
Fe ²⁺ /Fe ³⁺ rouille verte chlorurée	[Fe ^{II} ₃ Fe ^{III} (OH) ₈] ⁺ [Cl.nH ₂ O] ⁻	rhomboédrique	b = 3,031 Å		
			c = 10,483 Å		
			β = 90,63°		
			a = 3,19 Å		
			b = 23,85 Å		[109]

Annexe B

Cartographies μ -DRX de suivi *in situ*

Cette annexe présente les cartographies μ -DRX de suivi *in situ* de l'évolution structurale de la couche de produits de corrosion obtenues lors des expériences réalisées sur la ligne de lumière DiffAbs du synchrotron SOLEIL.

	Solution aérée	Solution désaérée
β -Fe ₂ (OH) ₃ Cl	p. 199 à 204	p. 223 à 224
β -FeO _{1-x} (OH) _{1+x} Cl _x	p. 205 à 208	
Fe(OH) ₂	p. 209 à 212	p. 225 à 226
Fe ₃ O ₄	p. 213 à 216	p. 227 à 228
(Fe ₃ ^{II} Fe ^{III} (OH) ₈) ⁺ (Cl.nH ₂ O) ⁻	p. 217 à 220	
α -FeOOH	p. 221 à 222	

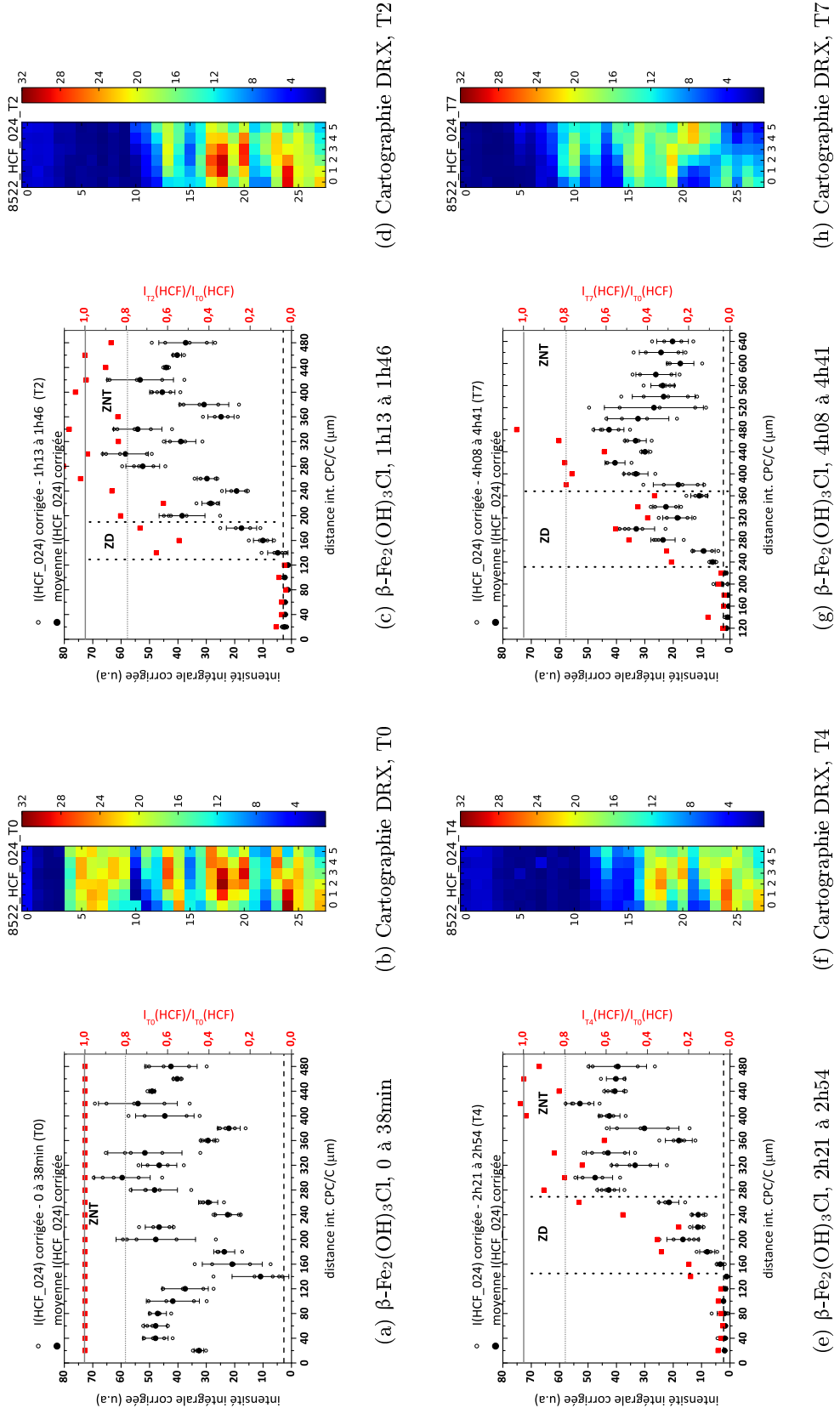
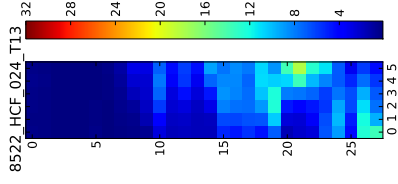
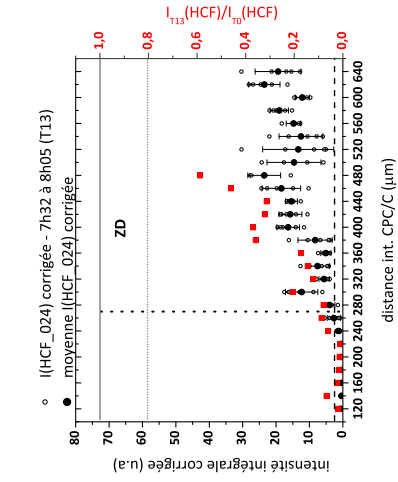


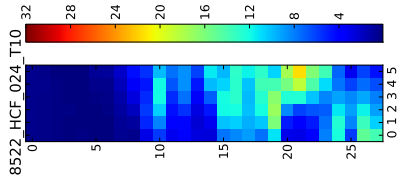
Fig B.1 – Evolution structurale de β -Fe₂(OH)₃Cl entre 0h et 4h41 de traitement en milieu aéré, SM9-8522; la ligne horizontale associée au pixel 4 équivaut à l'interface CPC / Canal pour les cartographies T0, T2 et T4. La ligne horizontale associée au pixel 0 correspond au pixel 9 des cartographies précédentes; taille du pixel = $100 \times 20 \mu\text{m}^2$



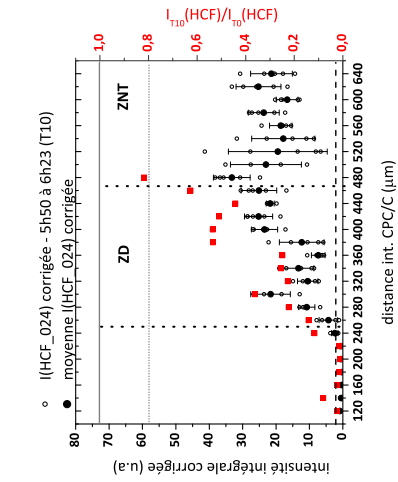
(d) Cartographie DRX, T13



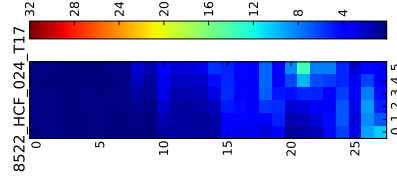
(c) β -Fe₂(OH)₃Cl, 7h32 à 8h05



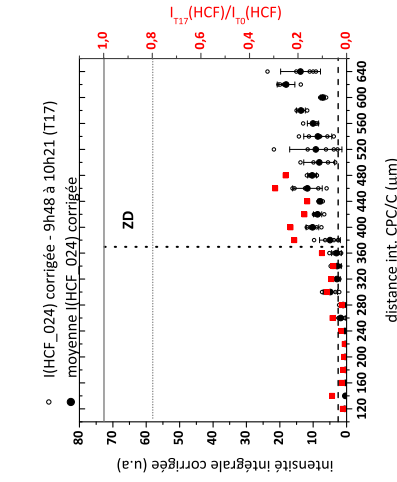
(b) Cartographie DRX, T10



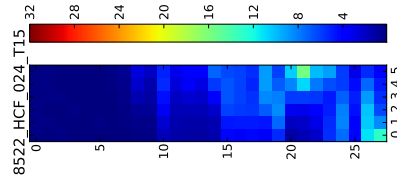
(a) β -Fe₂(OH)₃Cl, 5h50 à 6h23



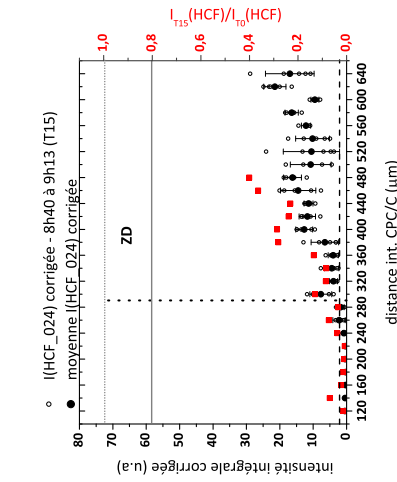
(h) Cartographie DRX, T17



(g) β -Fe₂(OH)₃Cl, 9h48 à 10h21

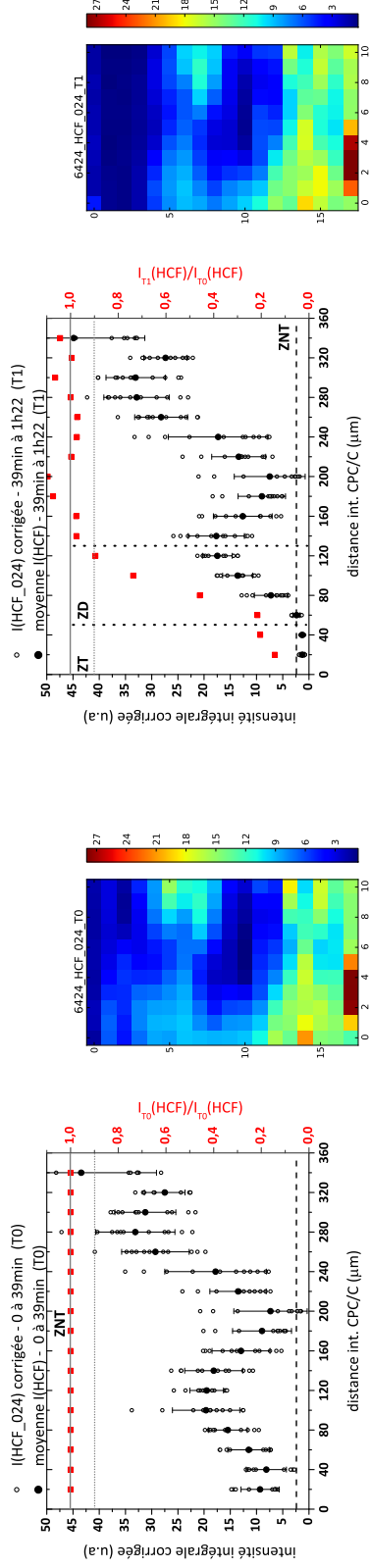


(f) Cartographie DRX, T15



(e) β -Fe₂(OH)₃Cl, 8h40 à 9h13

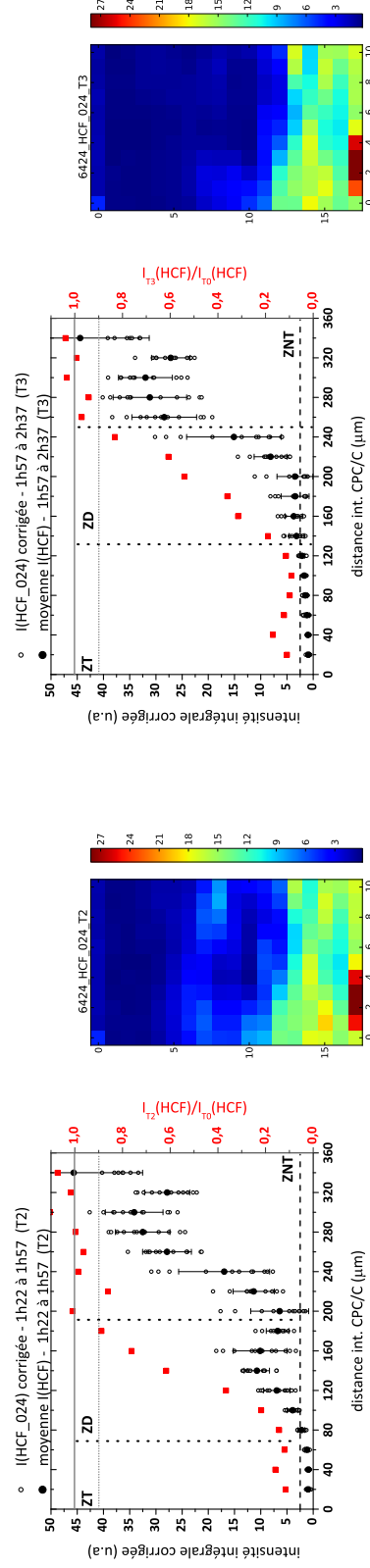
Fig B.2 – Evolution structurale de β -Fe₂(OH)₃Cl entre 5h50 et 10h21 de traitement en milieu aéré, SM9-S522; la ligne horizontale associée au pixel 0 correspond au pixel 9 des cartographies précédentes, taille du pixel = $100 \times 20 \mu\text{m}^2$



(a) $\beta\text{-Fe}_2(\text{OH})_3\text{Cl}$, 0 à 39min

(c) $\beta\text{-Fe}_2(\text{OH})_3\text{Cl}$, 39min à 1h22

(d) Cartographie DRX, T1



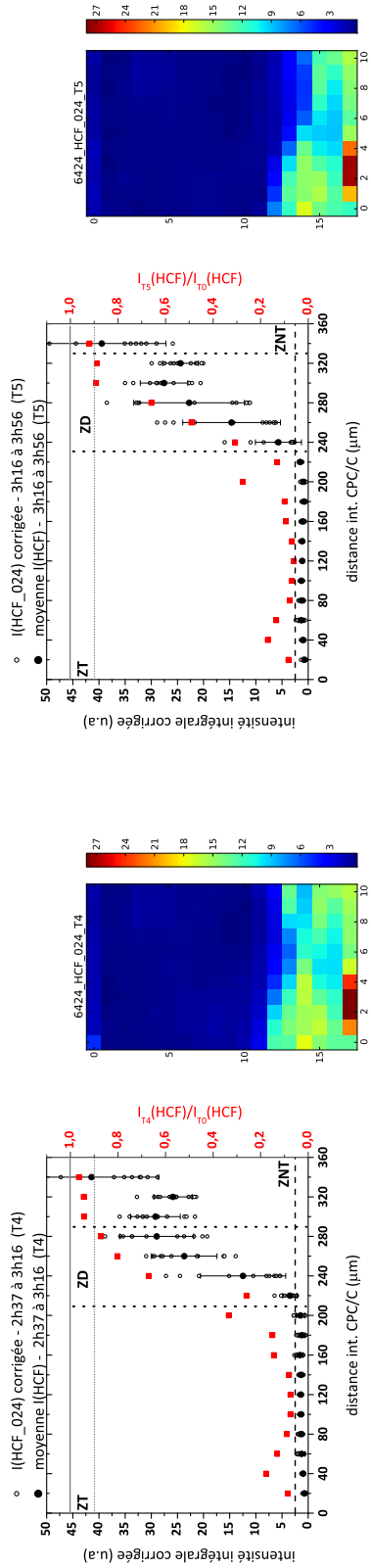
(e) $\beta\text{-Fe}_2(\text{OH})_3\text{Cl}$, 1h22 à 1h57

(f) Cartographie DRX, T2

(g) $\beta\text{-Fe}_2(\text{OH})_3\text{Cl}$, 1h57 à 2h37

(h) Cartographie DRX, T3

Fig B.3 – Evolution structurale de $\beta\text{-Fe}_2(\text{OH})_3\text{Cl}$ entre 0h et 2h37 de traitement en milieu aéré, SM9-6424, zone AOI-01 ; la ligne horizontale 0 équivaut à l'interface CPC / Canal, taille du pixel= $100 \times 20 \mu\text{m}^2$

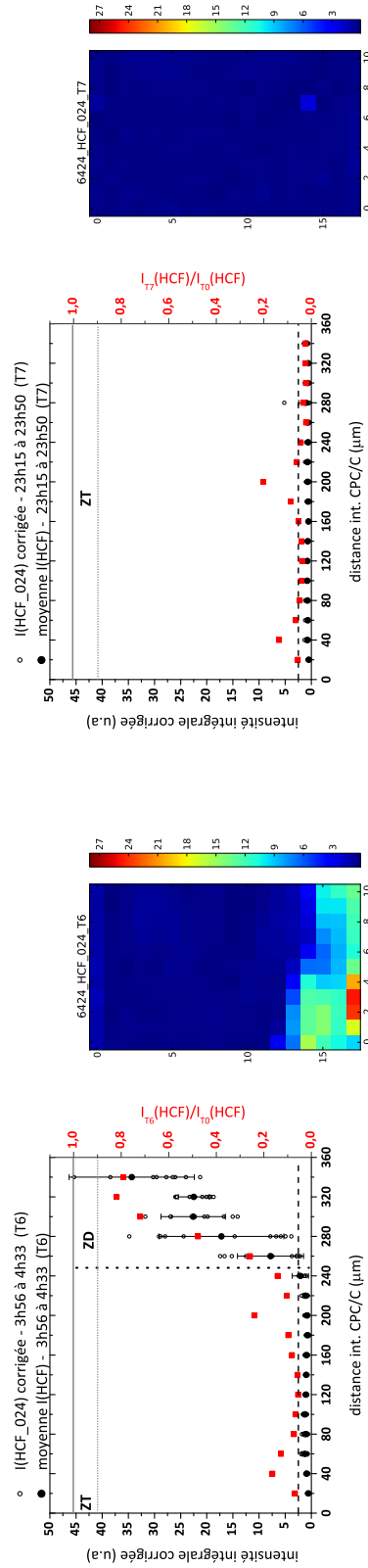


(a) β -Fe₂(OH)₃Cl, 2h37 à 3h16

(b) Cartographie DRX, T4

(c) β -Fe₂(OH)₃Cl, 3h16 à 3h56

(d) Cartographie DRX, T5



(e) β -Fe₂(OH)₃Cl, 3h56 à 4h33

(f) Cartographie DRX, T6

(g) β -Fe₂(OH)₃Cl, 23h15 à 23h50

(h) Cartographie DRX, T7

Fig B.4 – Evolution structurale de β -Fe₂(OH)₃Cl entre 2h37 et 23h50 de traitement en milieu aéré, SM9-6424, zone AOI-01 ; la ligne horizontale 0 équivaut à l'interface CPC / Canal, taille du pixel = $100 \times 20 \mu\text{m}^2$

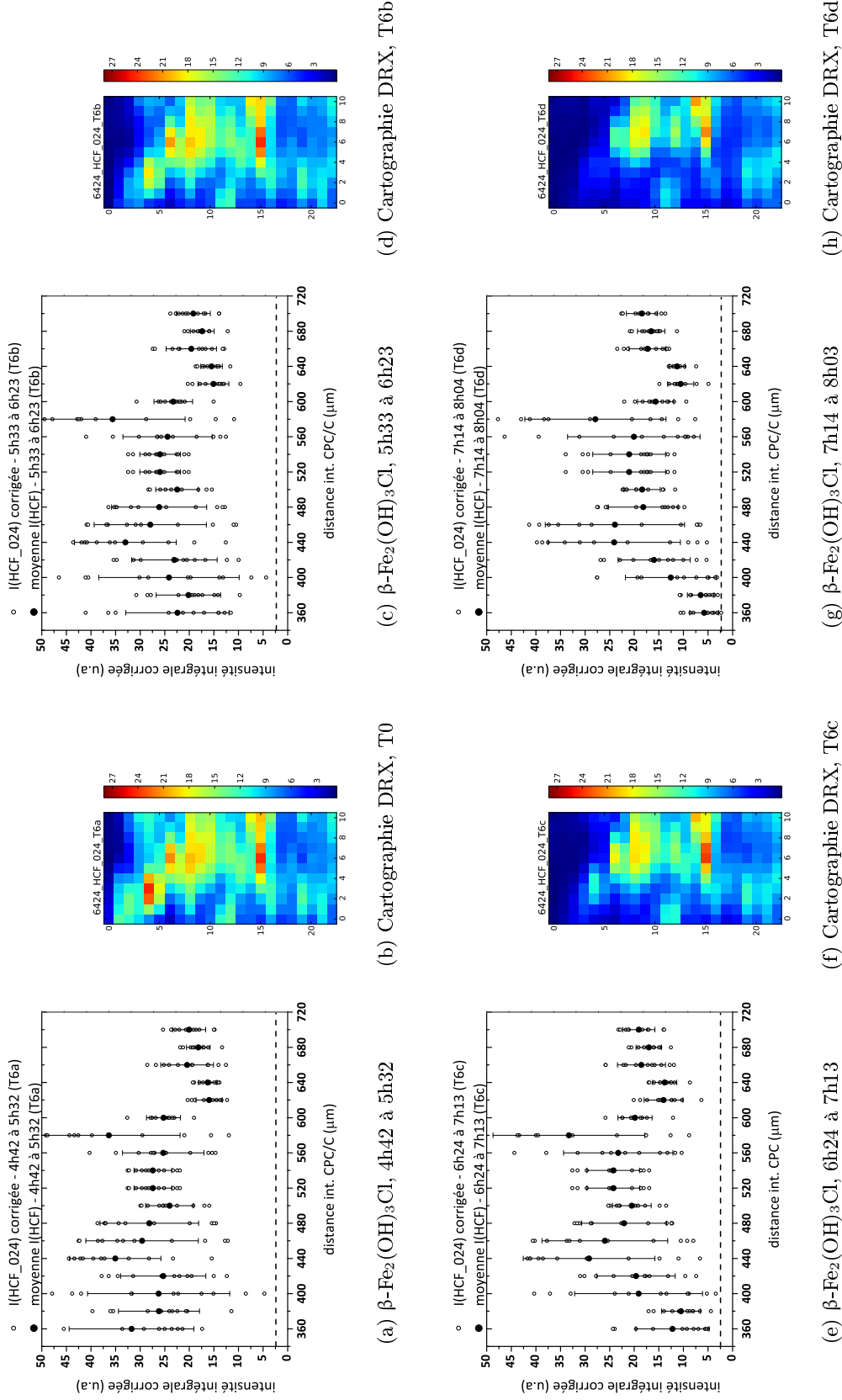
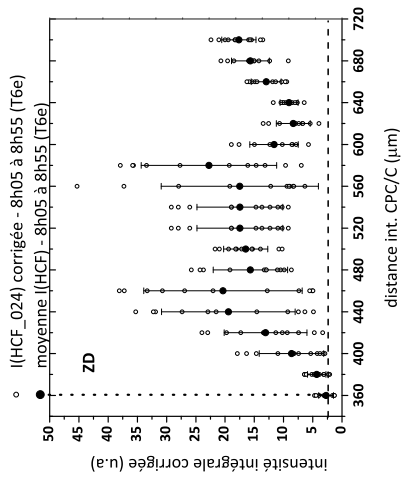
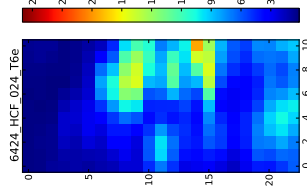


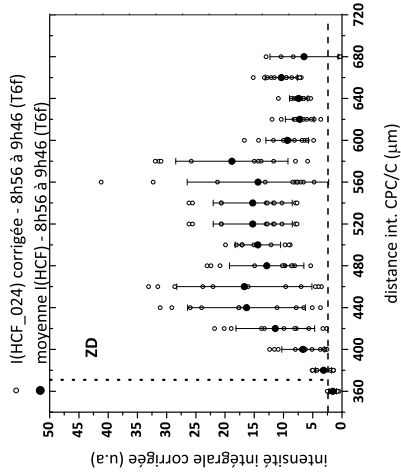
Fig B.5 – Evolution structurale de β -Fe₂(OH)₃Cl entre 4h42 et 8h03 de traitement en milieu aéré, SM9-6424, zone AOI-02; la ligne horizontale 0 équivaut à l'interface AOI-01 / AOI-02, taille du pixel = $100 \times 20 \mu\text{m}^2$



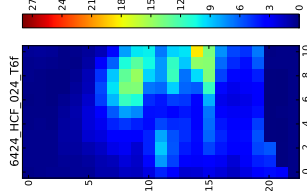
(a) β -Fe₂(OH)₃Cl, 8h05 à 8h55



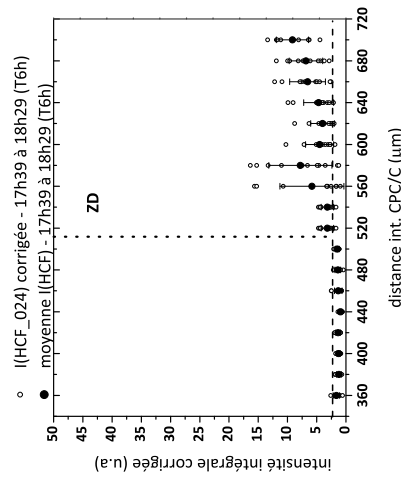
(b) Cartographie DRX, T6e



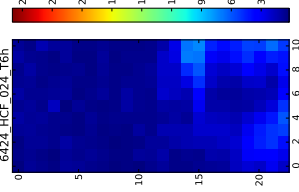
(c) β -Fe₂(OH)₃Cl, 8h56 à 9h46



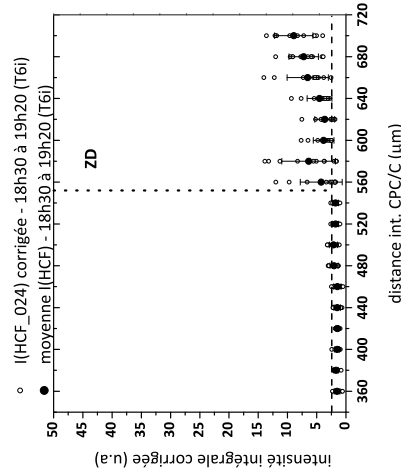
(d) Cartographie DRX, T6f



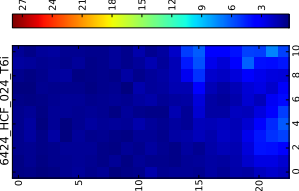
(e) β -Fe₂(OH)₃Cl, 17h39 à 18h29



(f) Cartographie DRX, T6h



(g) β -Fe₂(OH)₃Cl, 18h30 à 19h20



(h) Cartographie DRX, T6i

Fig B.6 – Evolution structurale de β -Fe₂(OH)₃Cl entre 8h05 et 19h20 de traitement en milieu aéré, SM9-6424, zone AOI-02; la ligne horizontale 0 équivaut à l'interface AOI-01 / AOI-02, taille du pixel = 100 × 20 μm^2

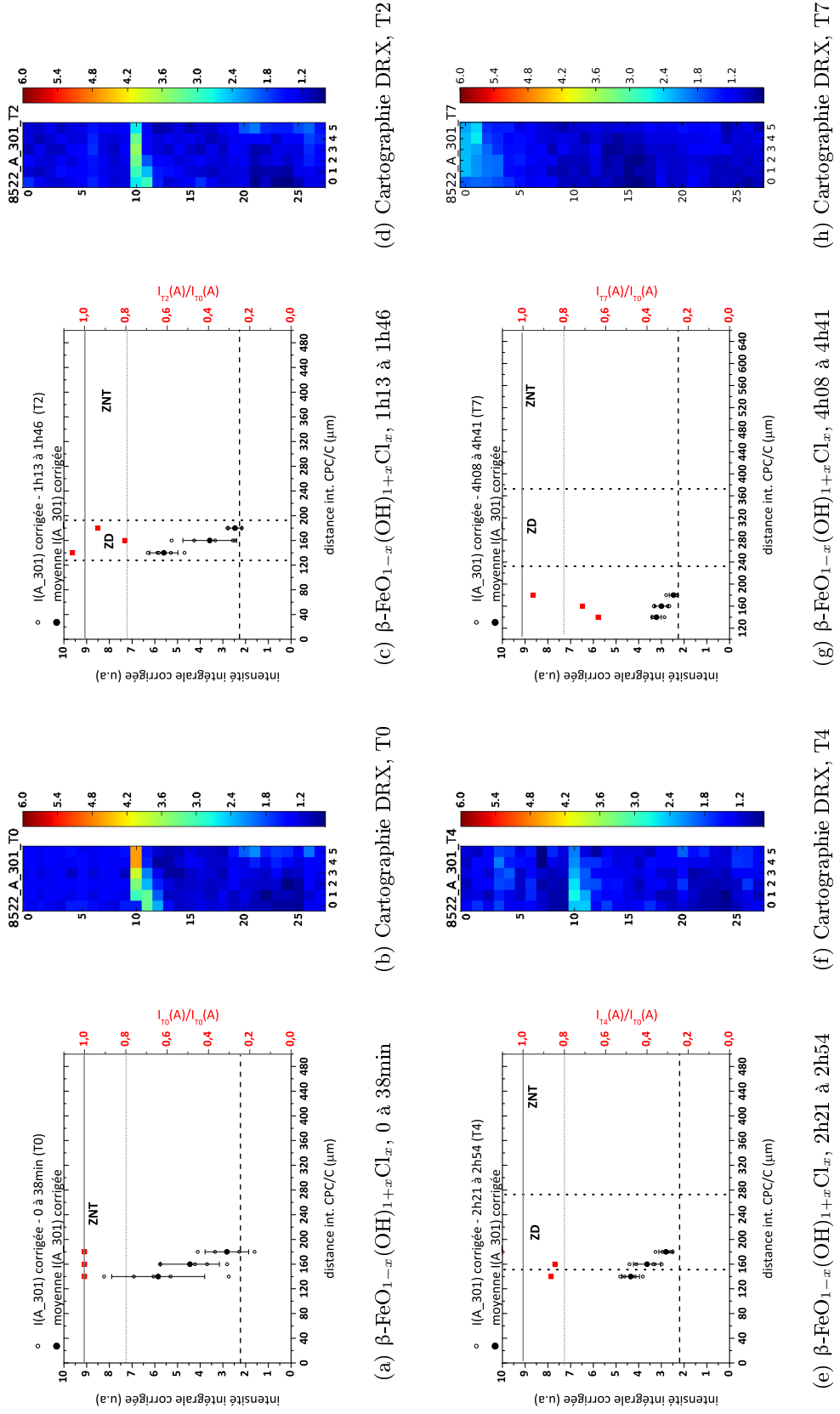
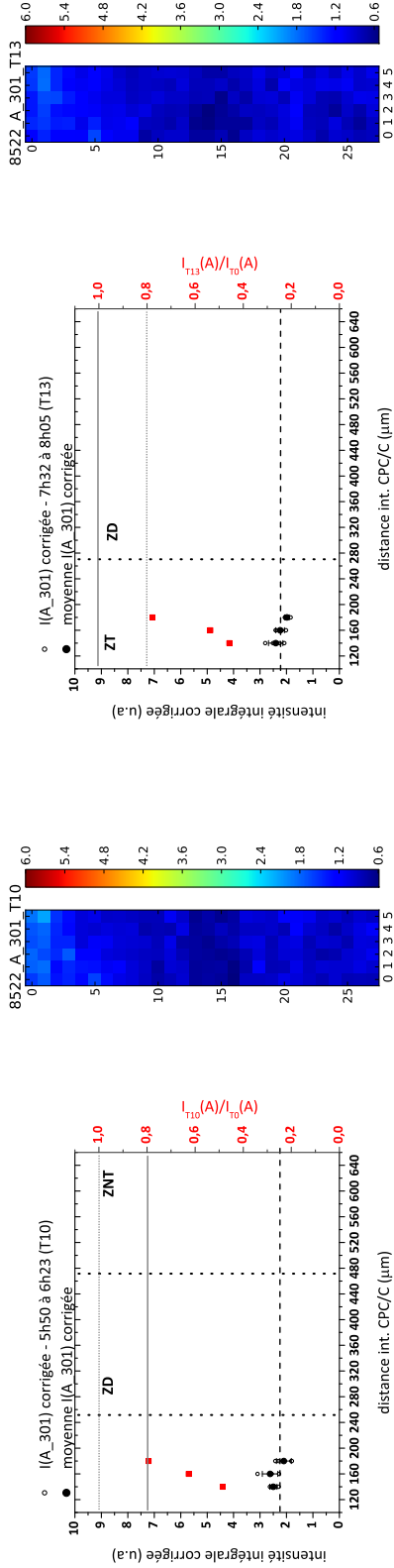


Fig B.7 – Evolution structurale de $\beta\text{-FeO}_{1-x}(\text{OH})_{1+x}\text{Cl}_x$ entre 0h et 4h41 de traitement en milieu aéré, SM9-8522 ; la ligne horizontale associée au pixel 4 équivaut à l'interface CPC / Canal pour les cartographies T0, T2 et T4. La ligne horizontale associée au pixel 0 correspond au pixel 9 des cartographies précédentes ; taille du pixel = $100 \times 20 \mu\text{m}^2$

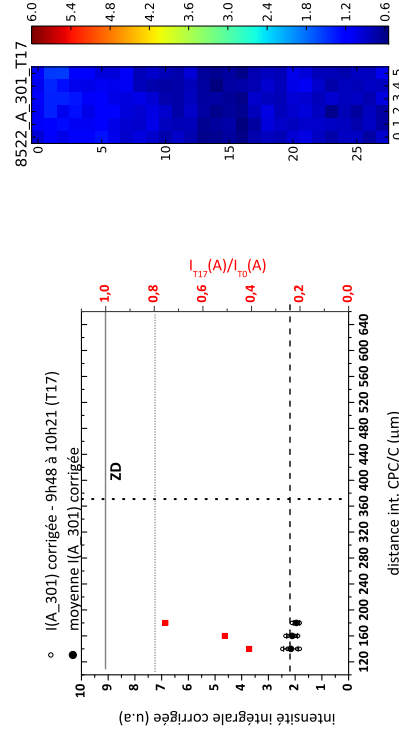
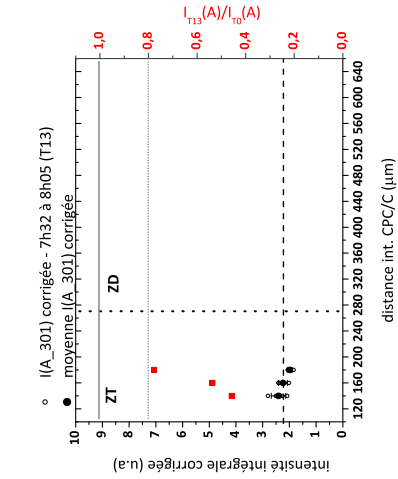


(a) β -FeO_{1-x}(OH)_{1+x}Cl_x, 5h50 à 6h23

(b) Cartographie DRX, T10

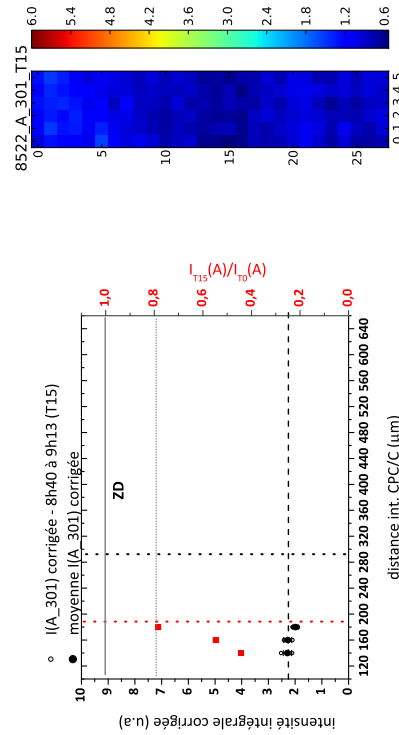
(c) β -FeO_{1-x}(OH)_{1+x}Cl_x, 7h32 à 8h05

(d) Cartographie DRX, T13



(g) β -FeO_{1-x}(OH)_{1+x}Cl_x, 9h48 à 10h21

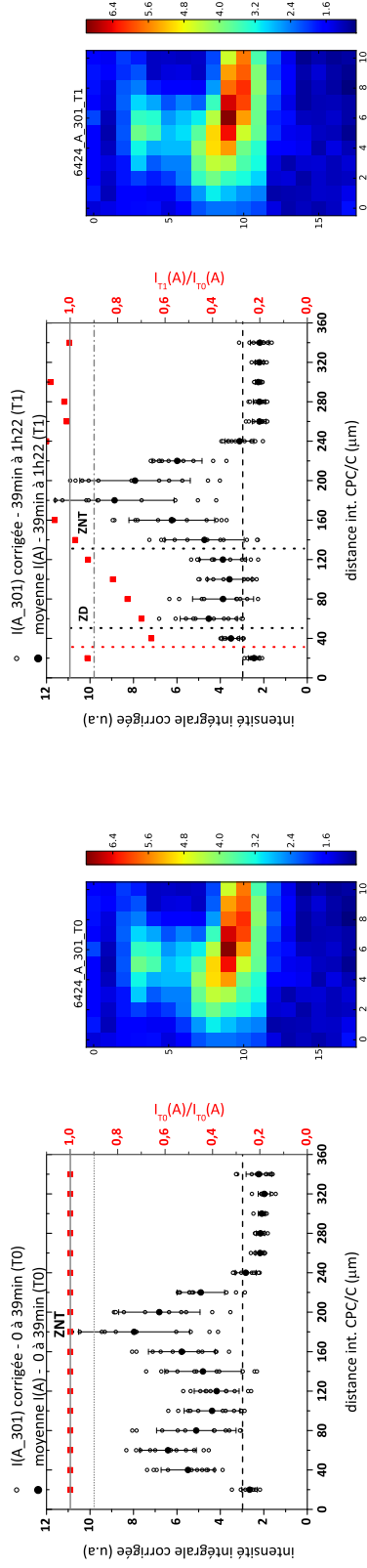
(h) Cartographie DRX, T17



(e) β -FeO_{1-x}(OH)_{1+x}Cl_x, 8h40 à 9h13

(f) Cartographie DRX, T15

Fig. B.8 – Evolution structurale de β -FeO_{1-x}(OH)_{1+x}Cl_x entre 5h50 et 10h21 de traitement en milieu aéré, SM9-8522; la ligne horizontale associée au pixel 0 correspond au pixel 9 des cartographies précédentes, taille du pixel = 100 × 20 μm^2

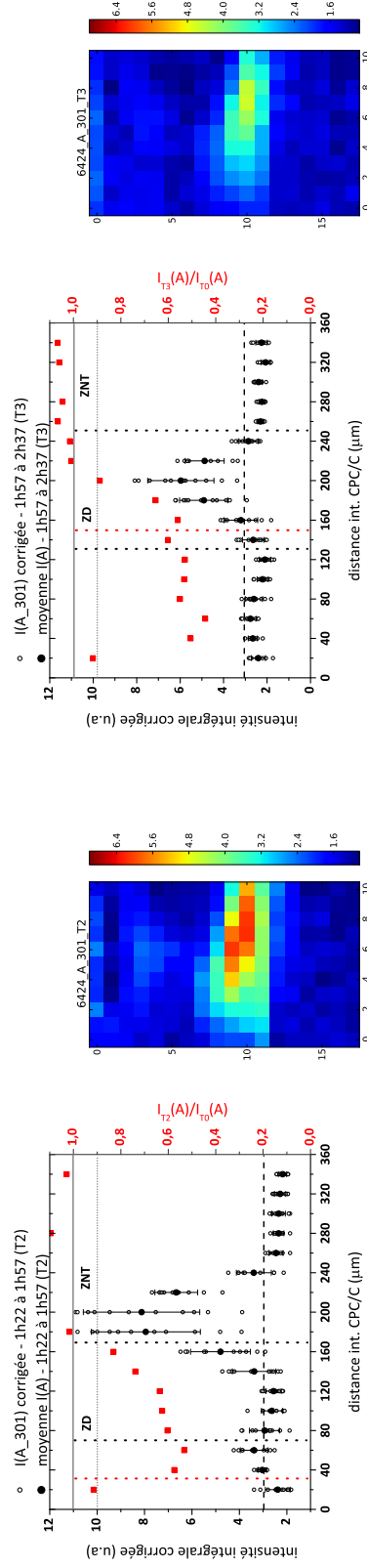


(a) β -FeO_{1-x}(OH)_{1+x}Cl_x, 0 à 39min

(b) Cartographie DRX, T0

(c) β -FeO_{1-x}(OH)_{1+x}Cl_x, 39min à 1h22

(d) Cartographie DRX, T1



(e) β -FeO_{1-x}(OH)_{1+x}Cl_x, 1h22 à 1h57

(f) Cartographie DRX, T2

(g) β -FeO_{1-x}(OH)_{1+x}Cl_x, 1h57 à 2h37

(h) Cartographie DRX, T3

Fig B.9 – Evolution structurale de β -FeO_{1-x}(OH)_{1+x}Cl_x entre 0h et 2h37 de traitement en milieu aéré, SM9-6424, zone AOI-01 ; la ligne horizontale 0 équivaut à l'interface CPC / Canal, taille du pixel = 100 × 20 μm²

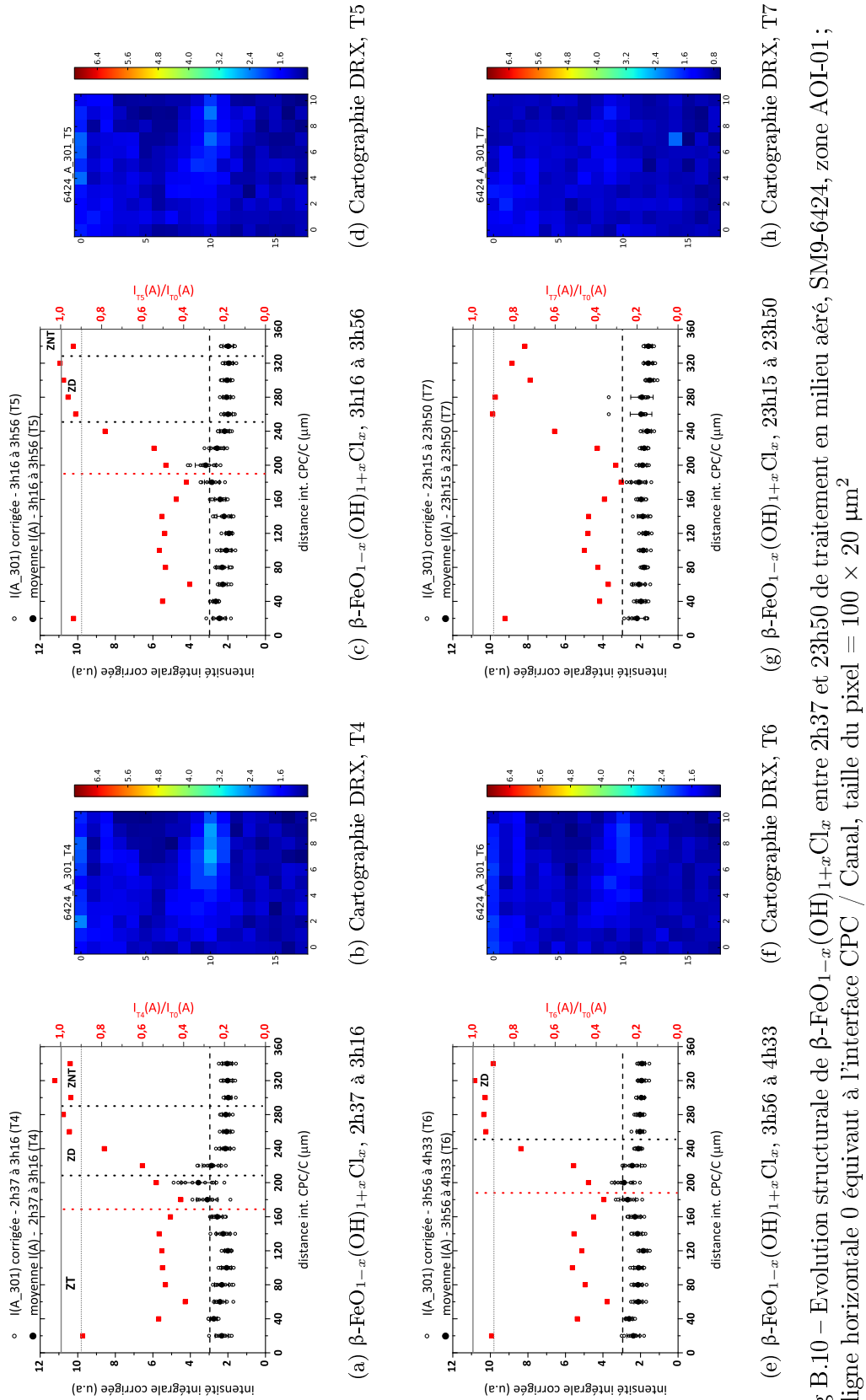
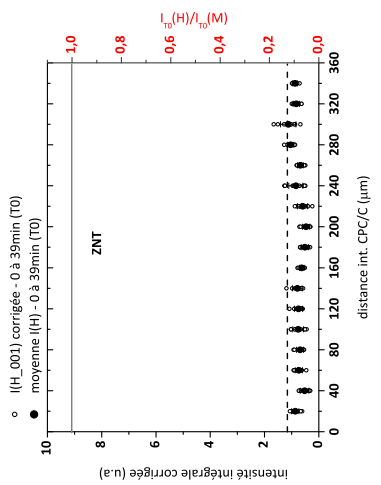
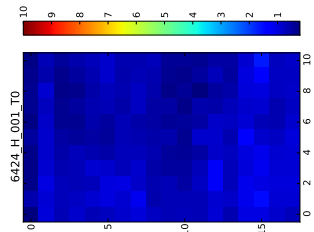


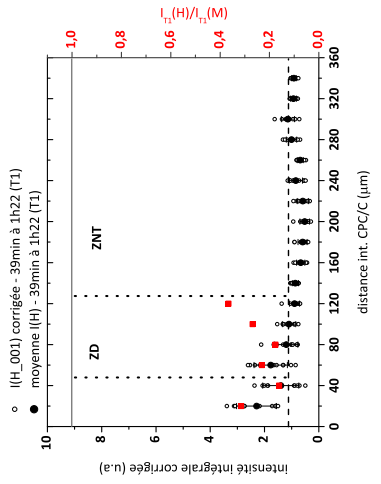
Fig B.10 – Evolution structurale de β -FeO_{1-x}(OH)_{1+x}Cl_x entre 2h37 et 23h50 de traitement en milieu aéré, SM9-6424, zone AOI-01; la ligne horizontale 0 équivaut à l'interface CPC / Canal, taille du pixel = 100 × 20 μ m²



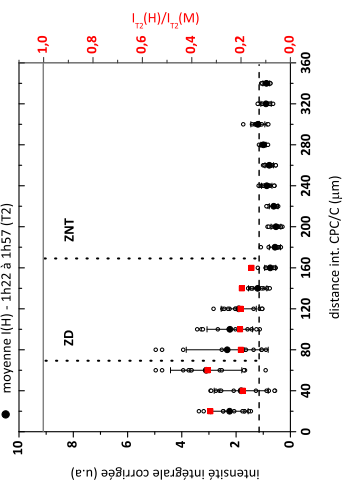
(a) $\text{Fe}(\text{OH})_2$, 0 à 39min



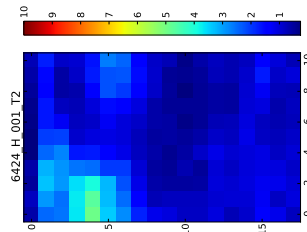
(b) Cartographie DRX, T0



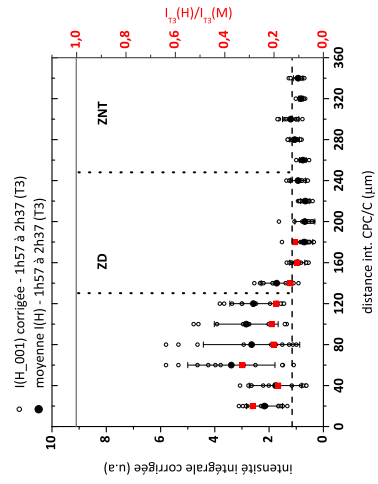
(c) $\text{Fe}(\text{OH})_2$, 39min à 1h22



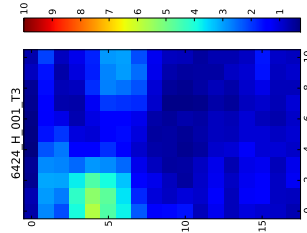
(e) $\text{Fe}(\text{OH})_2$, 1h22 à 1h57



(f) Cartographie DRX, T2



(g) $\text{Fe}(\text{OH})_2$, 1h57 à 2h37



(h) Cartographie DRX, T3

Fig B.11 – Evolution structurale de $\text{Fe}(\text{OH})_2$ entre 0h et 2h37 de traitement en milieu aéré, SM9-6424, zone AOI-01 ; la ligne horizontale 0 équivaut à l'interface CPC / Canal, taille du pixel = $100 \times 20 \mu\text{m}^2$

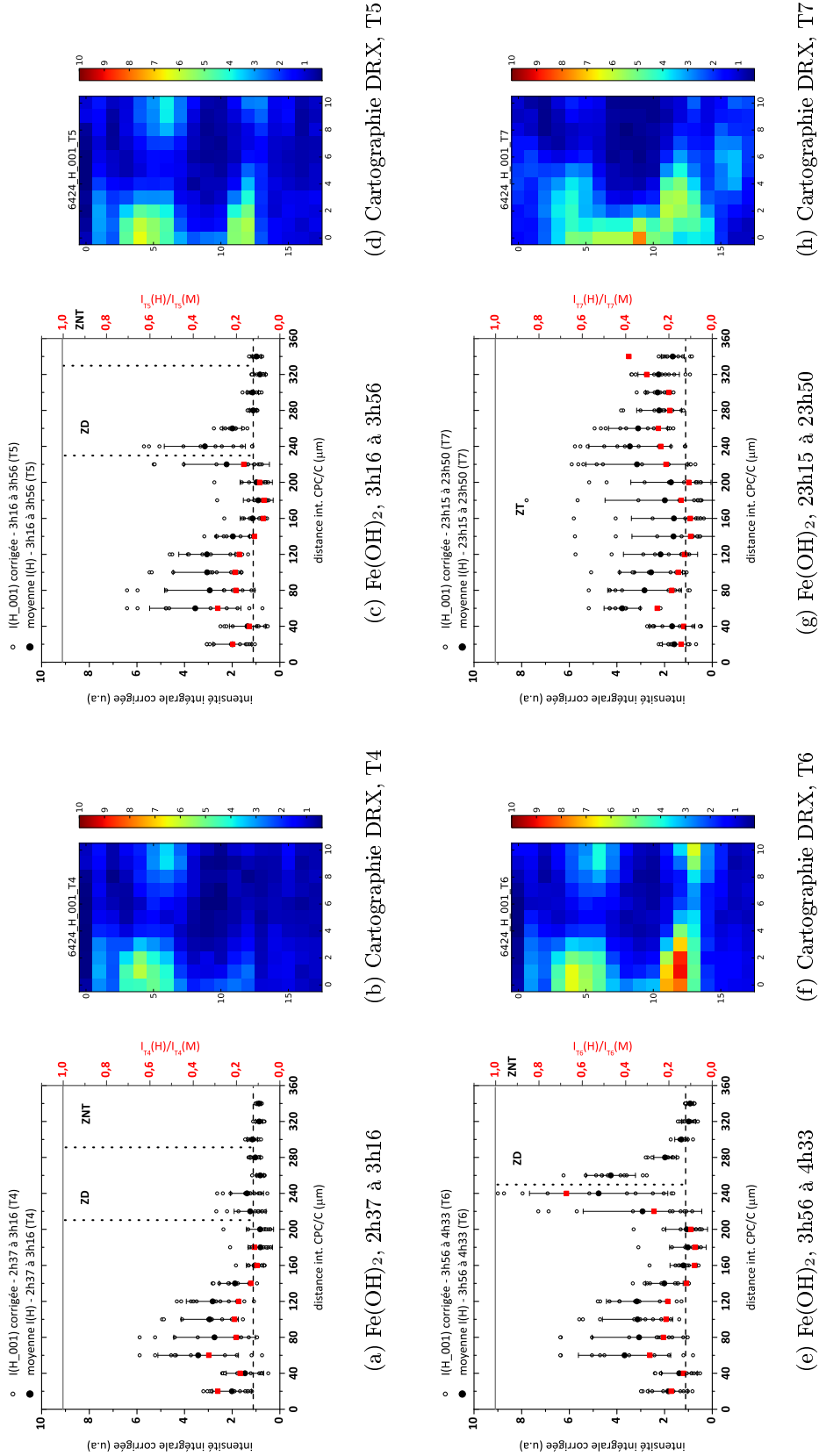
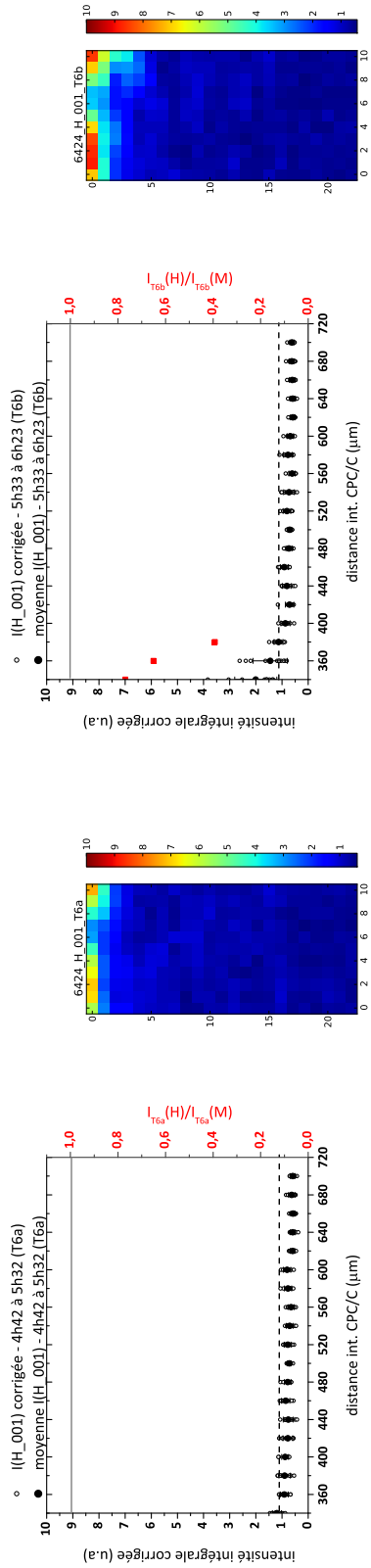


Fig B.12 – Evolution structurale de $\text{Fe}(\text{OH})_2$ entre 2h37 et 23h50 de traitement en milieu aéré, SM9-6424, zone AOI-01; la ligne horizontale 0 équivaut à l'interface CPC / Canal, taille du pixel = $100 \times 20 \mu\text{m}^2$

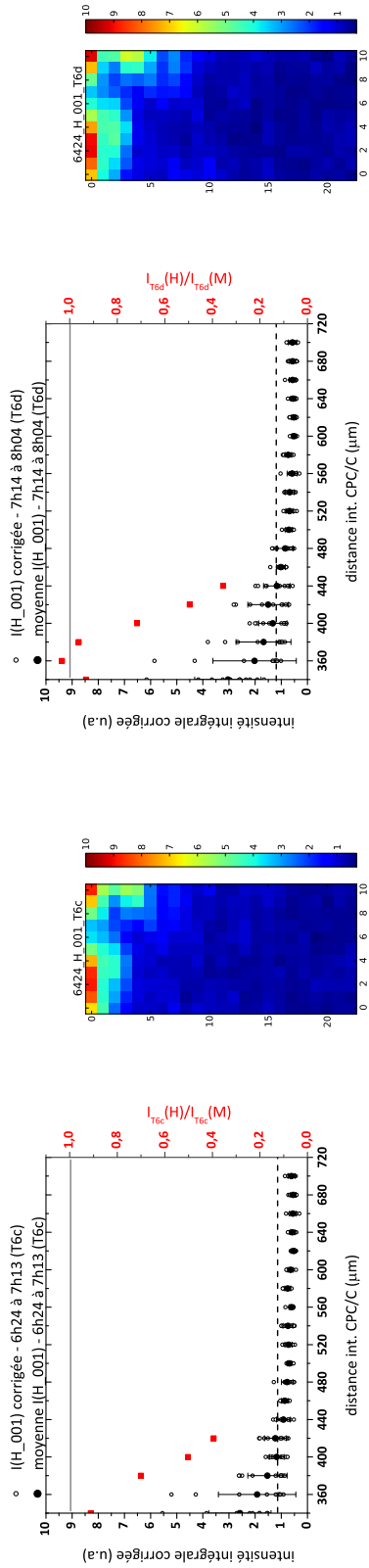


(a) $\text{Fe}(\text{OH})_2$, 4h42 à 5h32

(b) Cartographie DRX, T6a

(c) $\text{Fe}(\text{OH})_2$, 5h33 à 6h23

(d) Cartographie DRX, T6b



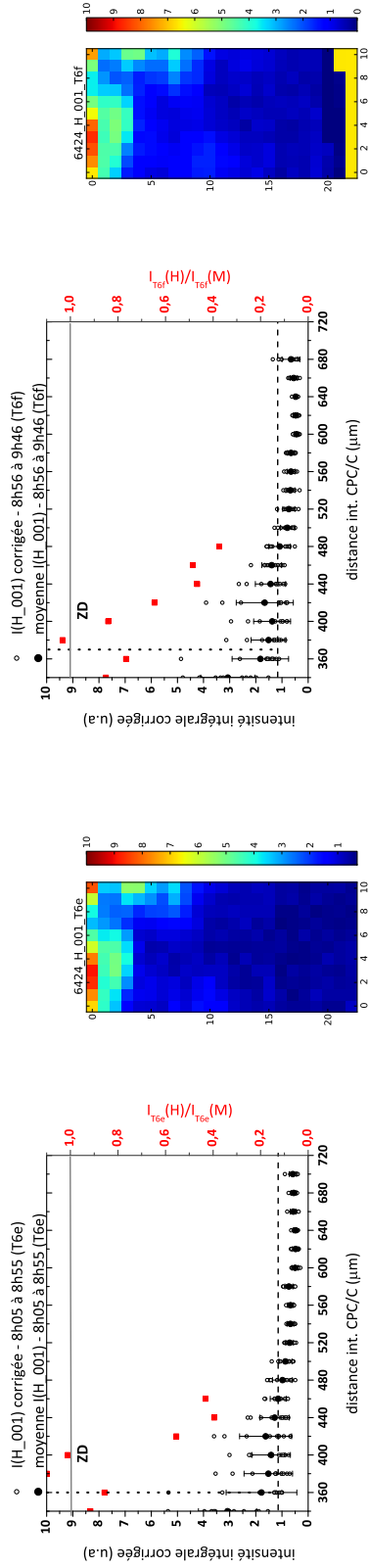
(e) $\text{Fe}(\text{OH})_2$, 6h24 à 7h13

(f) Cartographie DRX, T6c

(g) $\text{Fe}(\text{OH})_2$, 7h14 à 8h03

(h) Cartographie DRX, T6d

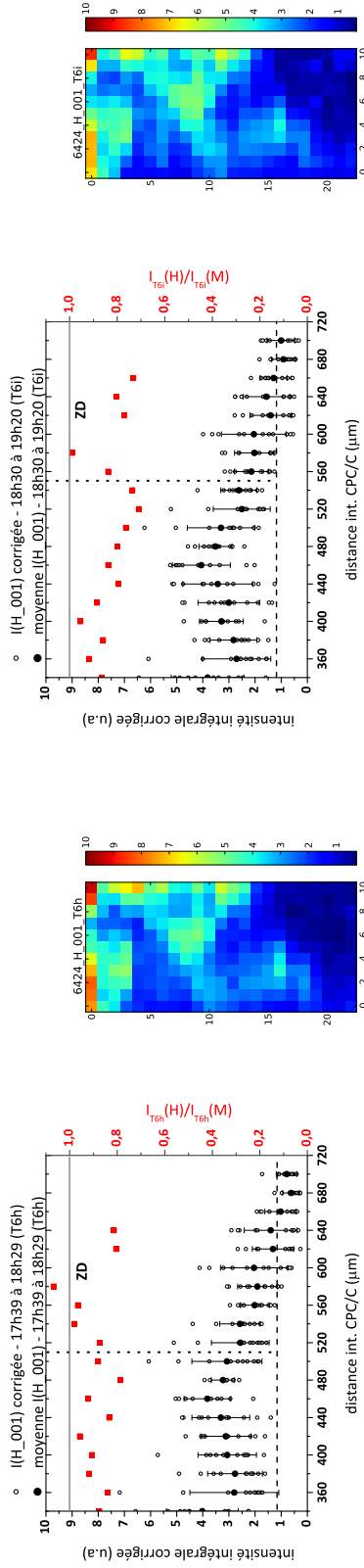
Fig B.13 – Evolution structurale de $\text{Fe}(\text{OH})_2$ entre 4h42 et 8h04 de traitement en milieu aéré, SM9-6424, zone AOI-02; la ligne horizontale 0 équivaut à l'interface AOI-01 / AOI-02, taille du pixel = $100 \times 20 \mu\text{m}^2$



(b) Cartographie DRX, T6e

(c) Fe(OH)_2 , 8h56 à 9h46

(d) Cartographie DRX, T6f



(f) Cartographie DRX, T6h

(g) Fe(OH)_2 , 18h30 à 19h20

(h) Cartographie DRX, T6i

Fig B.14 – Evolution structurale de Fe(OH)_2 entre 8h05 et 19h20 de traitement en milieu aéré, SM9-6424, zone AOI-02; la ligne horizontale 0 équivaut à l'interface AOI-01 / AOI-02, taille du pixel = $100 \times 20 \mu\text{m}^2$

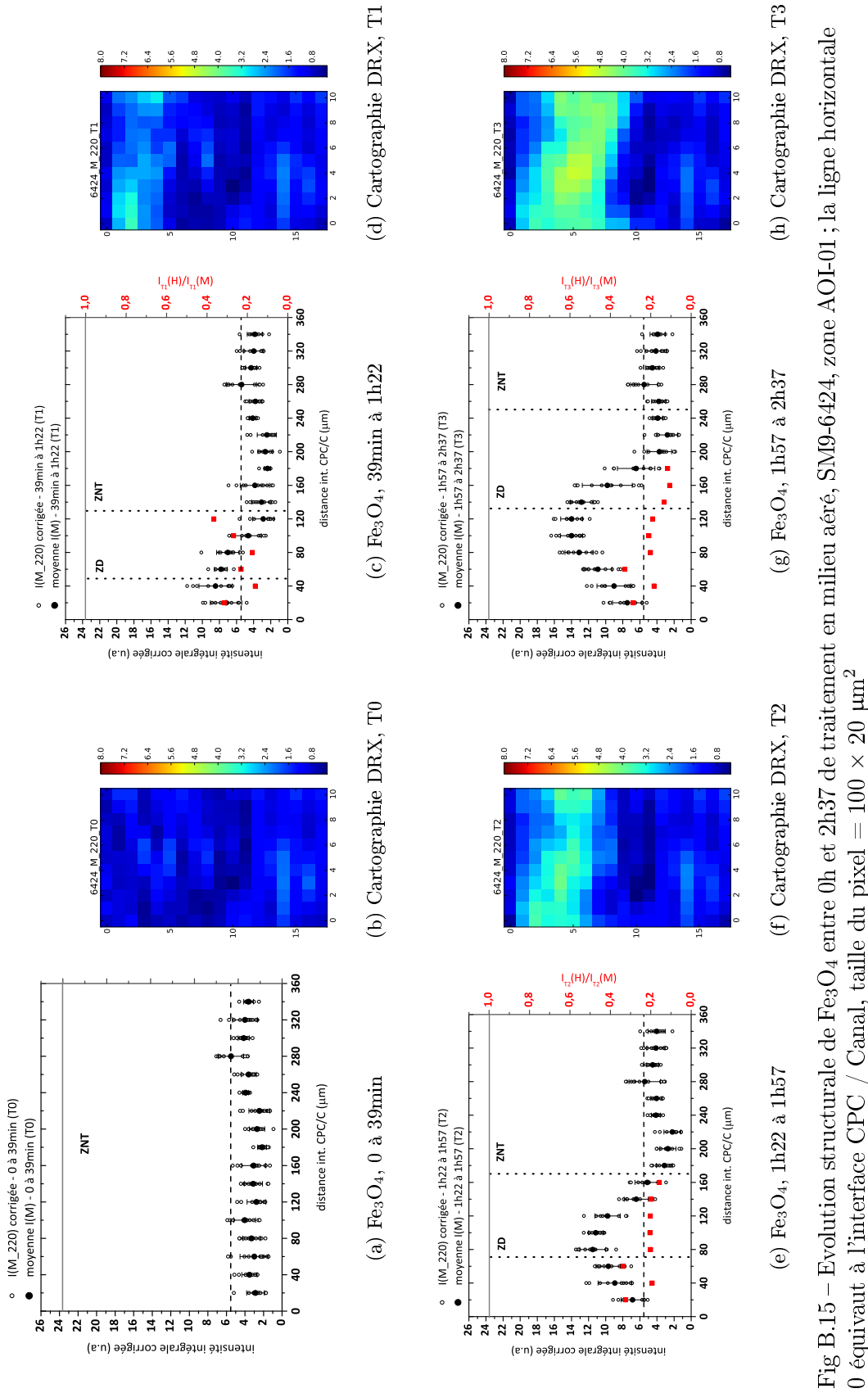


Fig B.15 – Evolution structurale de Fe_3O_4 entre 0h et 2h37 de traitement en milieu aéré, SM9-6424, zone AOI-01 ; la ligne horizontale 0 équivaut à l'interface CPC / Canal, taille du pixel = $100 \times 20 \mu\text{m}^2$

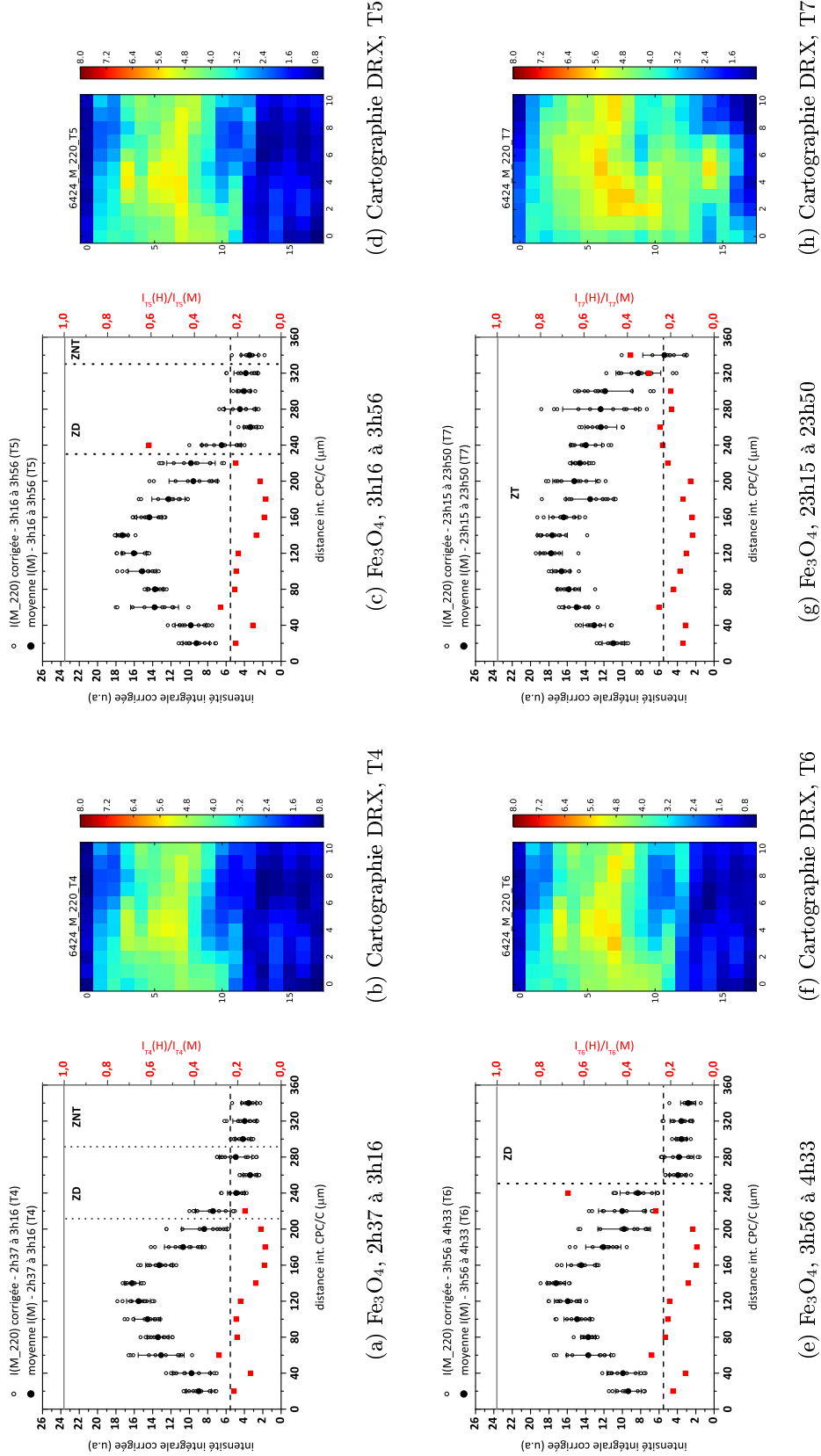
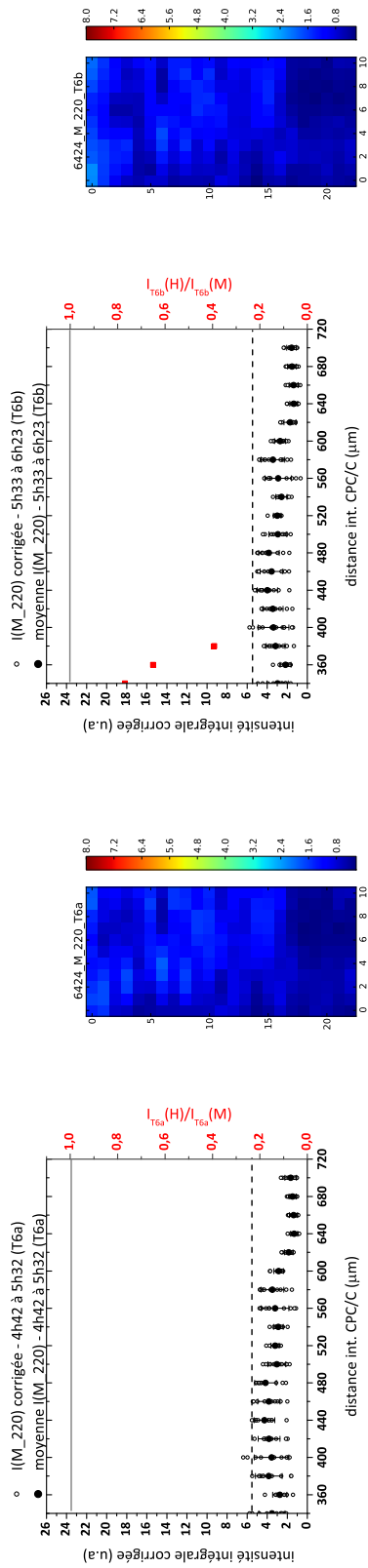
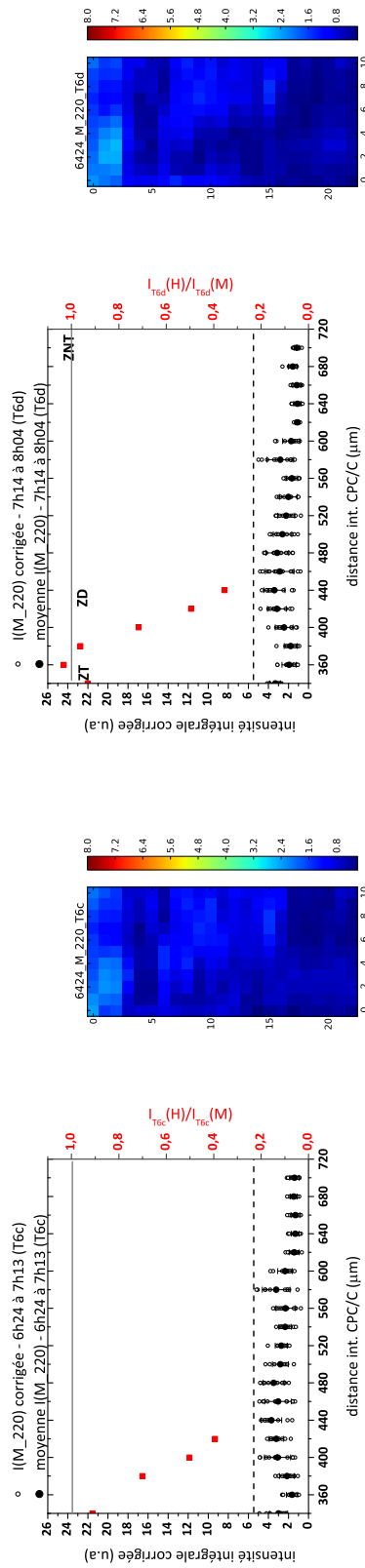


Fig B.16 – Evolution structurale de Fe_3O_4 entre 2h37 et 23h50 de traitement en milieu aéré, SM9-6424, zone AOI-01 ; la ligne horizontale 0 équivaut à l'interface CPC / Canal, taille du pixel = $100 \times 20 \mu\text{m}^2$



(c) Fe_3O_4 , 5h33 à 6h23

(d) Cartographie DRX, T6b



(g) Fe_3O_4 , 7h14 à 8h03

(h) Cartographie DRX, T6d

Fig B.17 – Evolution structurale de Fe_3O_4 entre 4h42 et 8h03 de traitement en milieu aéré, SM9-6424, zone AOI-02; la ligne horizontale 0 équivaut à l'interface AOI-01 / AOI-02, taille du pixel = $100 \times 20 \mu\text{m}^2$

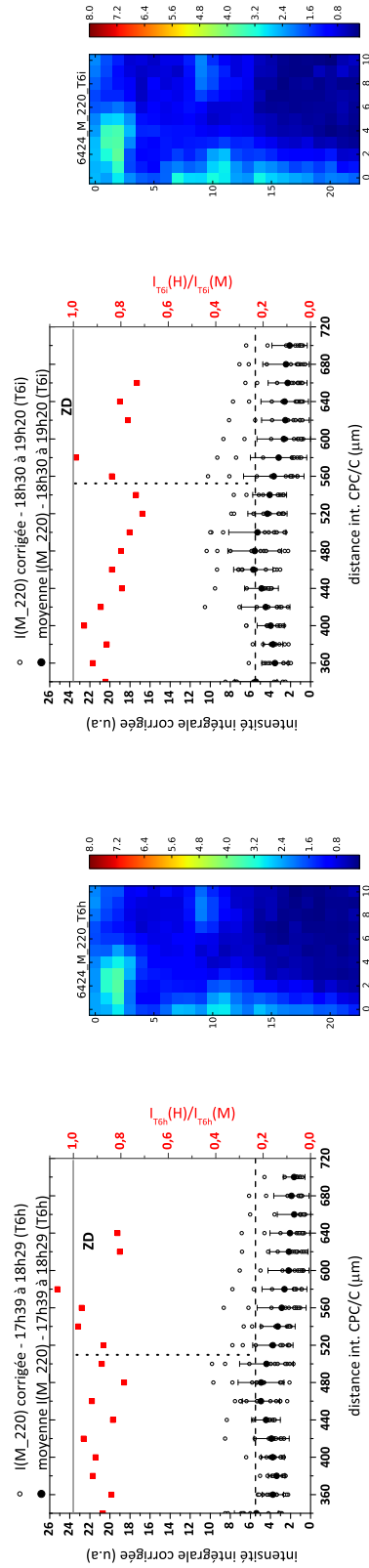
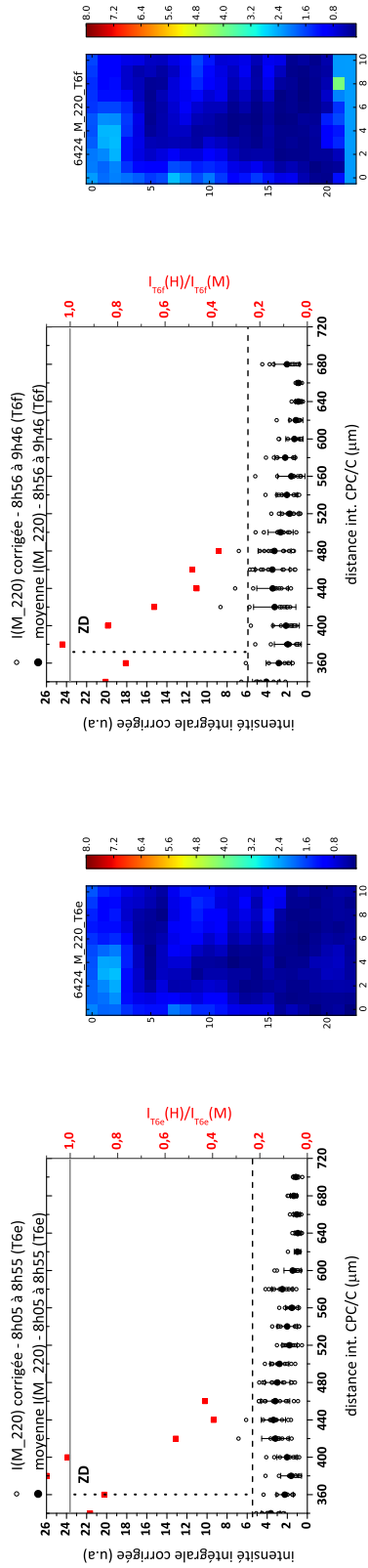
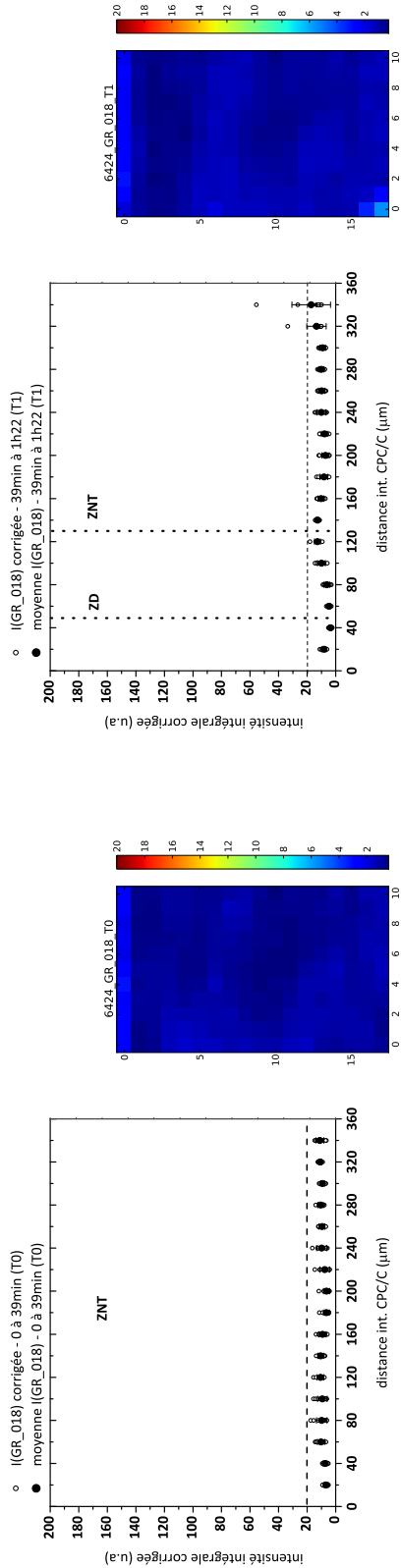
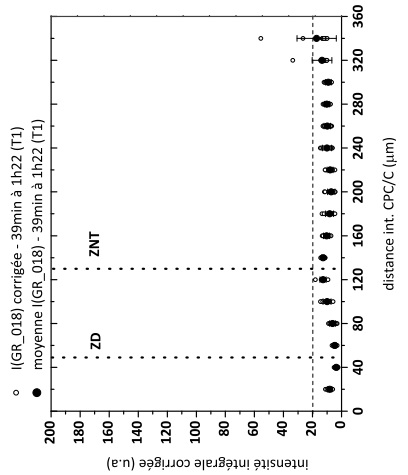


Fig B.18 – Evolution structurale de Fe_3O_4 entre 8h05 et 19h20 de traitement en milieu aéré, SM9-6424, zone AOI-02; la ligne horizontale 0 équivaut à l'interface AOI-01 / AOI-02, taille du pixel = $100 \times 20 \mu\text{m}^2$



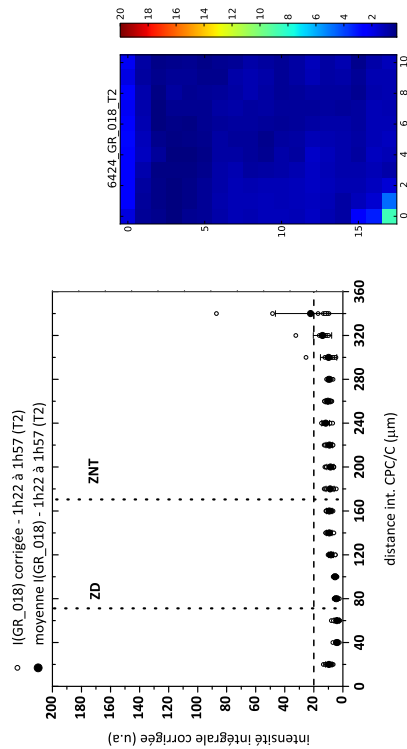
(a) Rouille verte chlorurée, 0 à 39min

(b) Cartographie DRX, T0



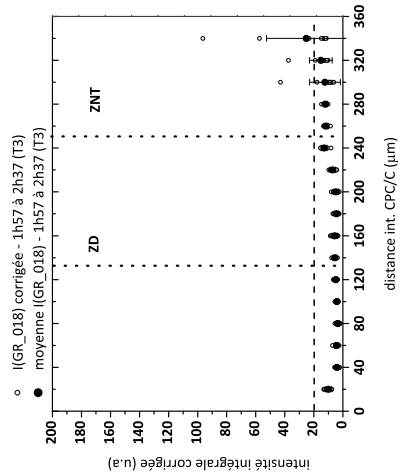
(c) Rouille verte chlorurée, 39min à 1h22

(d) Cartographie DRX, T1



(e) Rouille verte chlorurée, 1h22 à 1h57

(f) Cartographie DRX, T2



(g) Rouille verte chlorurée, 1h57 à 2h37

(h) Cartographie DRX, T3

Fig B.19 – Evolution structurale de $[\text{Fe}_3^{\text{II}}\text{Fe}^{\text{III}}(\text{OH})_8]^+[\text{Cl}_n\text{H}_2\text{O}]^-$ entre 0h et 2h37 de traitement en milieu aéré, SM9-6424, zone AOI-01; la ligne horizontale 0 équivaut à l'interface CPC / Canal, taille du pixel = $100 \times 20 \mu\text{m}^2$

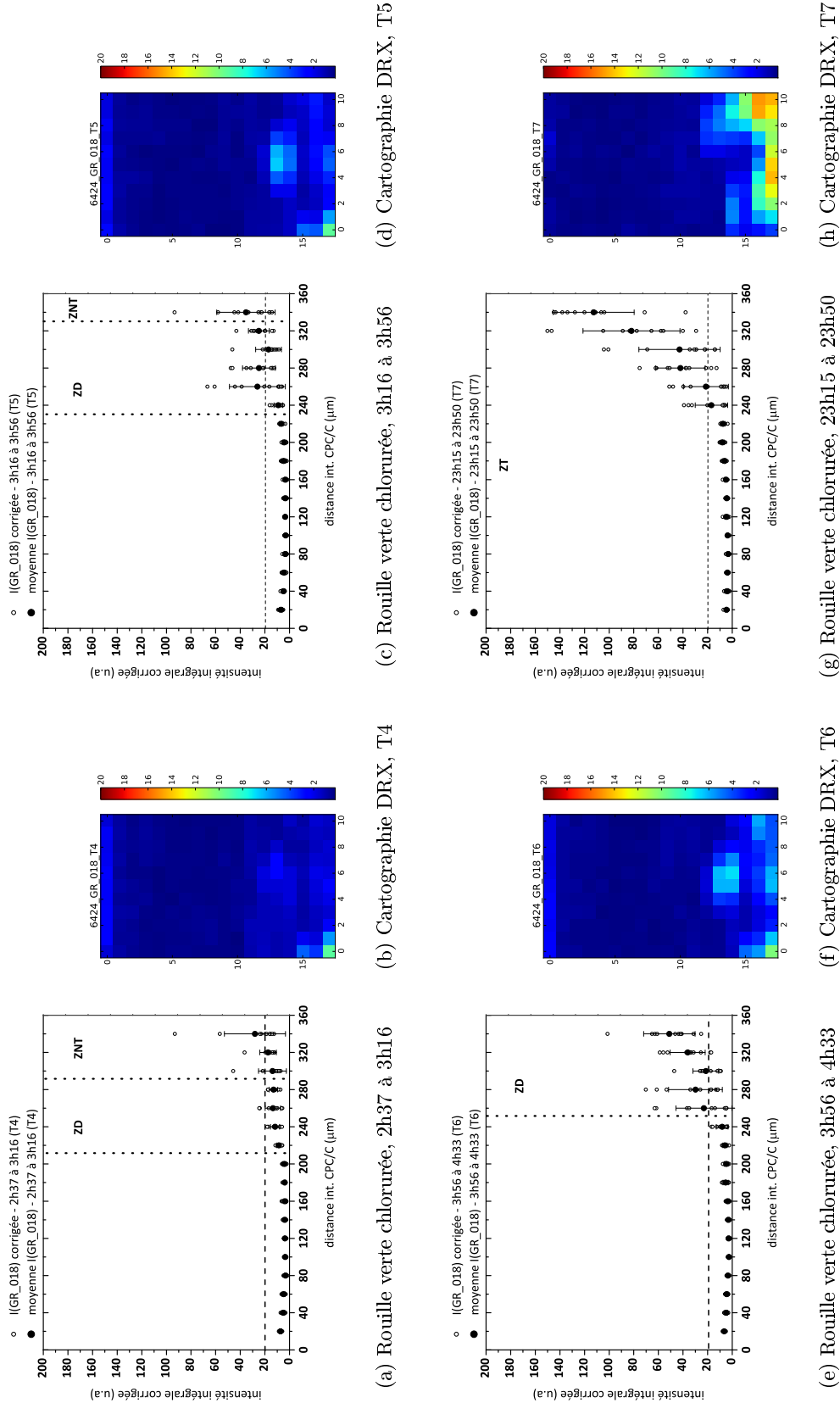
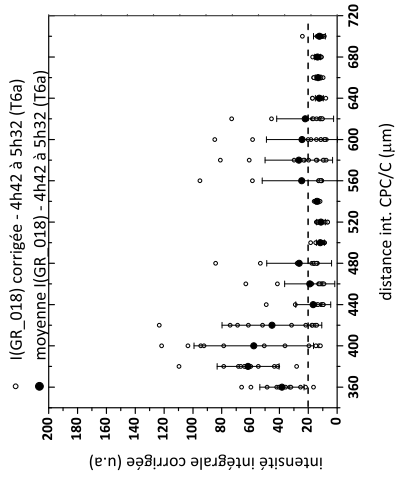
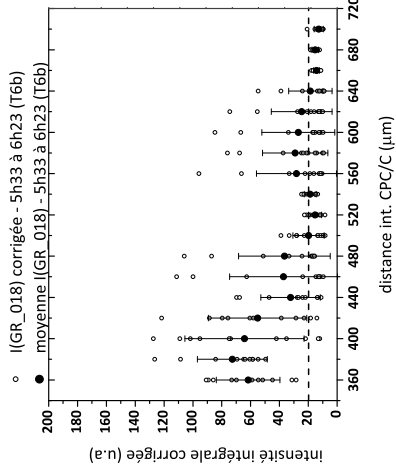


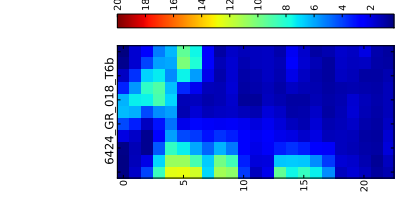
Fig.B.20 – Evolution structurale de $[\text{Fe}_3^{\text{II}}\text{Fe}^{\text{III}}(\text{OH})_8]^{+}[\text{Cl}.n\text{H}_2\text{O}]^{-}$ entre 2h37 et 23h50 de traitement en milieu aéré, SM9-6424, zone AOI-01; la ligne horizontale 0 équivaut à l'interface CPC / Canal, taille du pixel = $100 \times 20 \mu\text{m}^2$



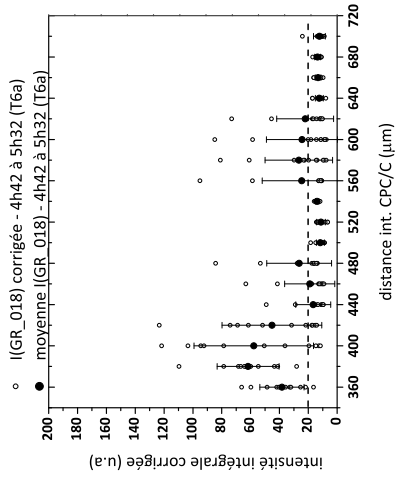
(a) Rouille verte chlorurée, 4h42 à 5h32



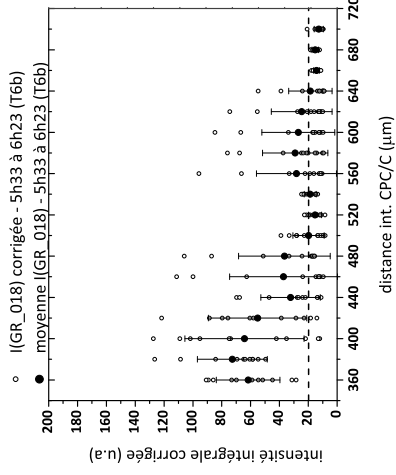
(c) Rouille verte chlorurée, 5h33 à 6h23



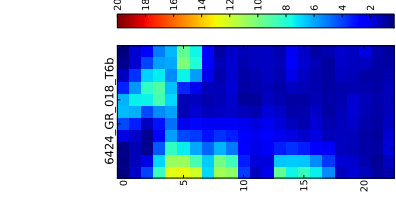
(d) Cartographie DRX, T6b



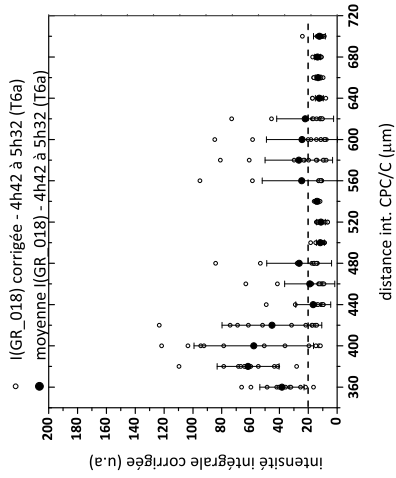
(e) Rouille verte chlorurée, 6h24 à 7h13



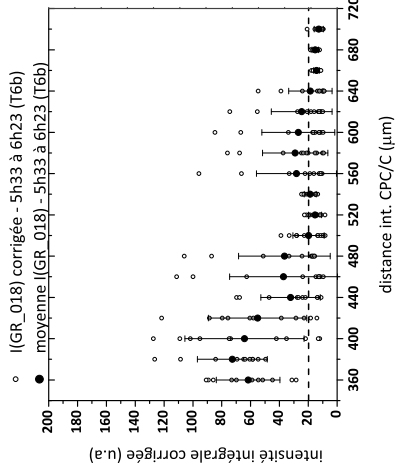
(g) Rouille verte chlorurée, 7h14 à 8h03



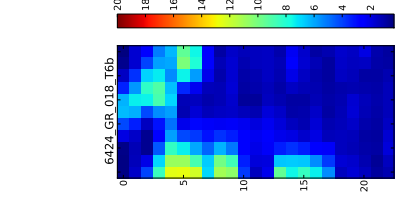
(h) Cartographie DRX, T6d



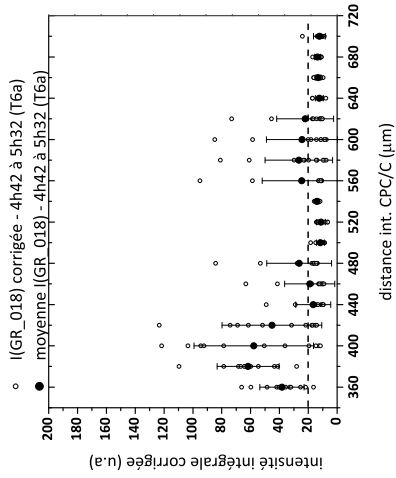
(a) Rouille verte chlorurée, 4h42 à 5h32



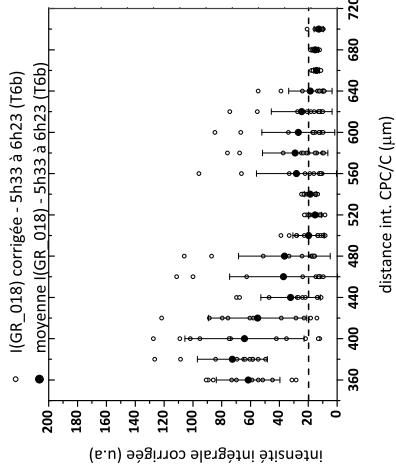
(c) Rouille verte chlorurée, 5h33 à 6h23



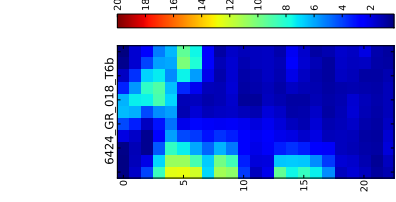
(d) Cartographie DRX, T6b



(e) Rouille verte chlorurée, 6h24 à 7h13



(g) Rouille verte chlorurée, 7h14 à 8h03



(h) Cartographie DRX, T6d

Fig.B.21 – Evolution structurale de $[\text{Fe}_3^{\text{II}}\text{Fe}^{\text{III}}(\text{OH})_8]^+[\text{Cl}_n\text{H}_2\text{O}]^-$ entre 4h42 et 8h03 de traitement en milieu aéré, SM9-6424, zone AOI-02; la ligne horizontale 0 équivaut à l'interface AOI-01 / AOI-02, taille du pixel = $100 \times 20 \mu\text{m}^2$

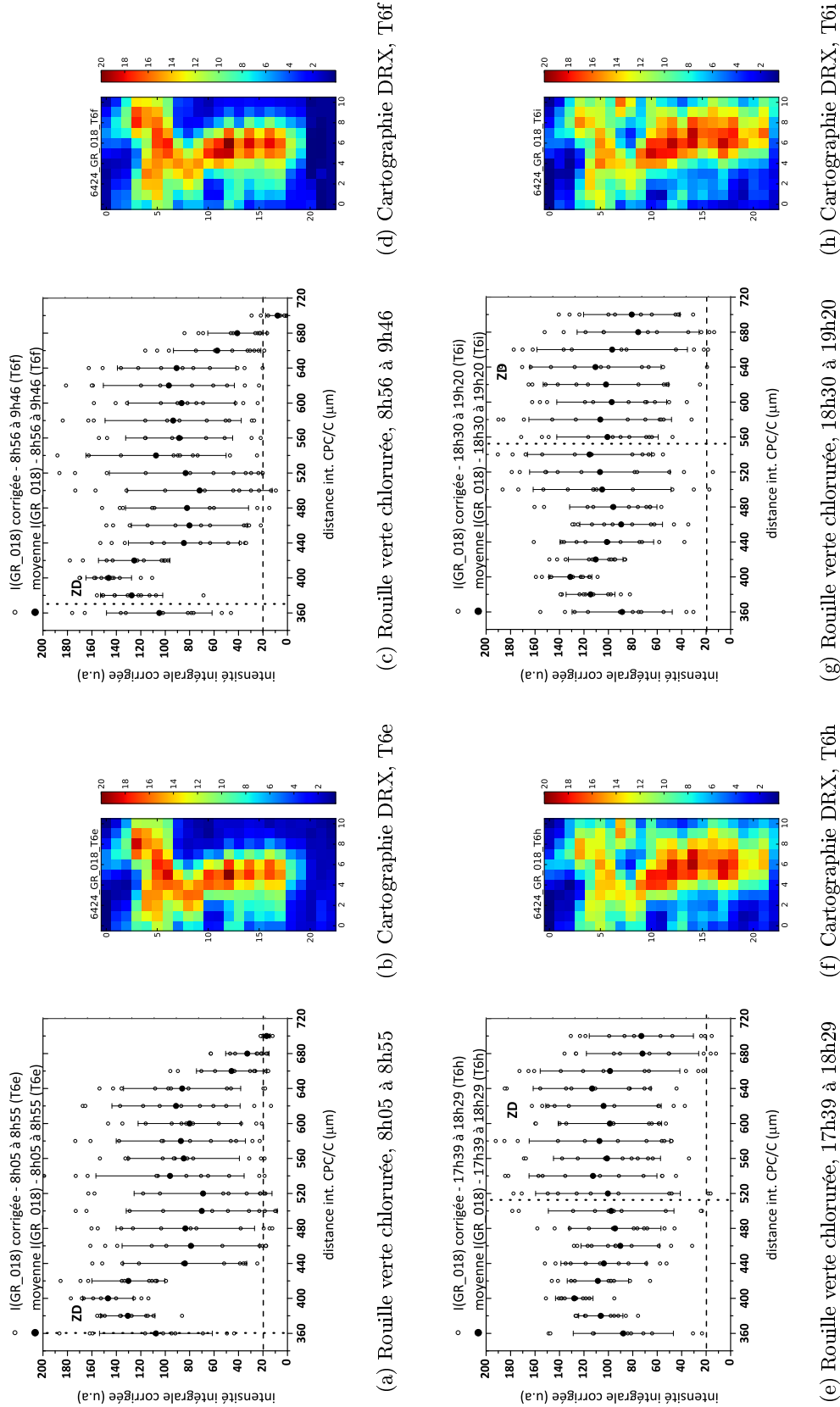
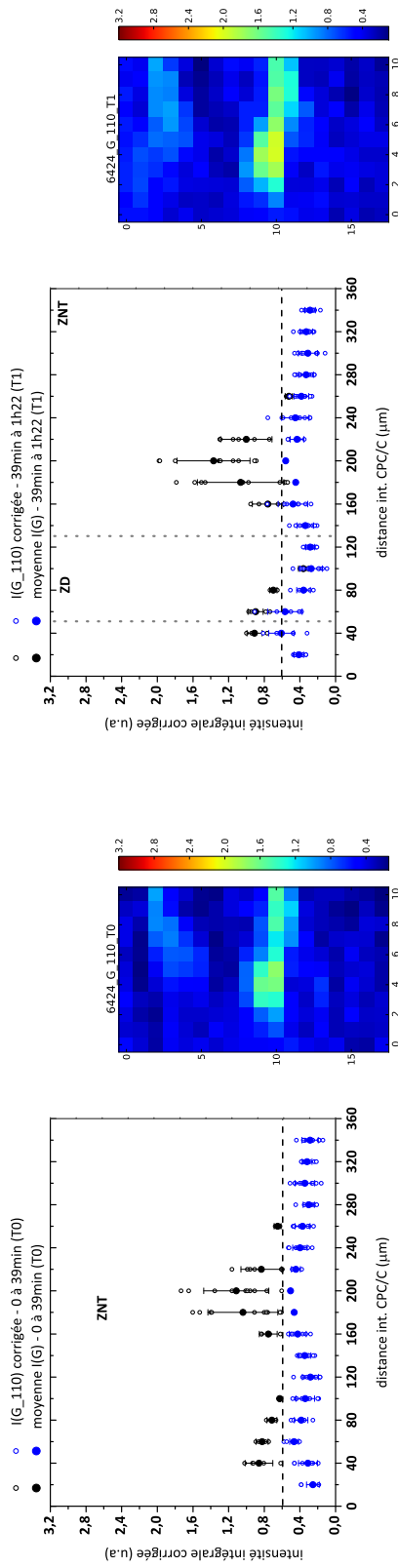


Fig.B.22 – Evolution structurale de $[\text{Fe}_3^{\text{II}}\text{Fe}^{\text{III}}(\text{OH})_8]^+[\text{Cl}.n\text{H}_2\text{O}]^-$ entre 8h05 et 19h20 de traitement en milieu aéré, SM9-6424, zone AOI-02; la ligne horizontale 0 équivaut à l'interface AOI-01 / AOI-02, taille du pixel = $100 \times 20 \mu\text{m}^2$

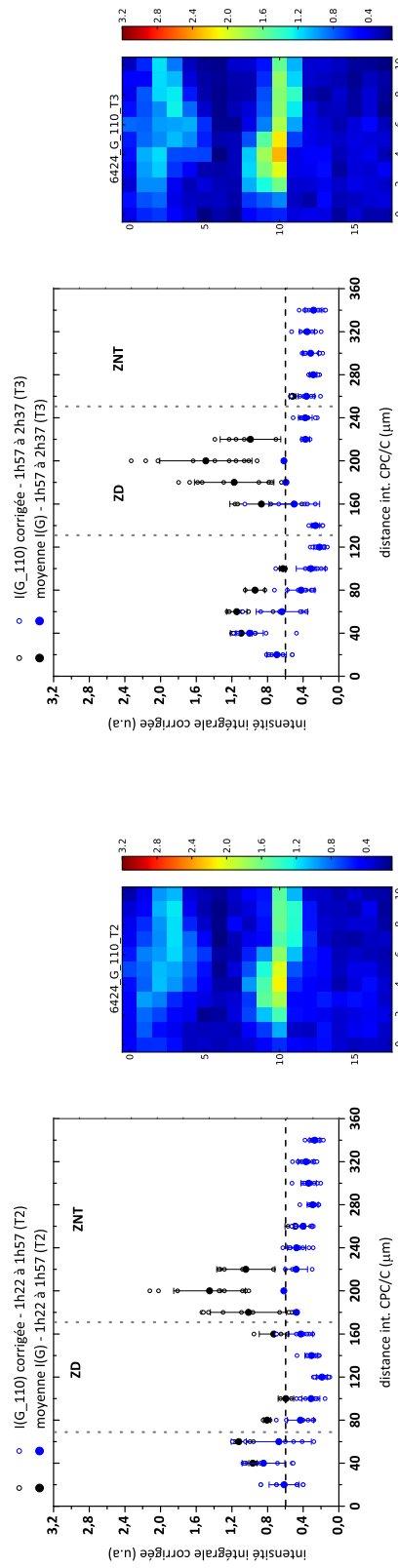


(a) α -FeOOH, 0 à 39min

(b) Cartographie DRX, T0

(c) α -FeOOH, 39min à 1h22

(d) Cartographie DRX, T1



(e) α -FeOOH, 1h22 à 1h57

(f) Cartographie DRX, T2

(g) α -FeOOH, 1h57 à 2h37

(h) Cartographie DRX, T3

Fig B-23 – Evolution structurale de α -FeOOH entre 0h et 2h37 de traitement en milieu aéré, SM9-6424, zone AOI-01 ; la ligne horizontale 0 équivaut à l'interface CPC / Canal, taille du pixel = $100 \times 20 \mu\text{m}^2$, ronds noirs : pixels où la goéthite est identifiée avant le début du traitement, ronds bleus : pixels où la goéthite n'est pas identifiée avant le début du traitement

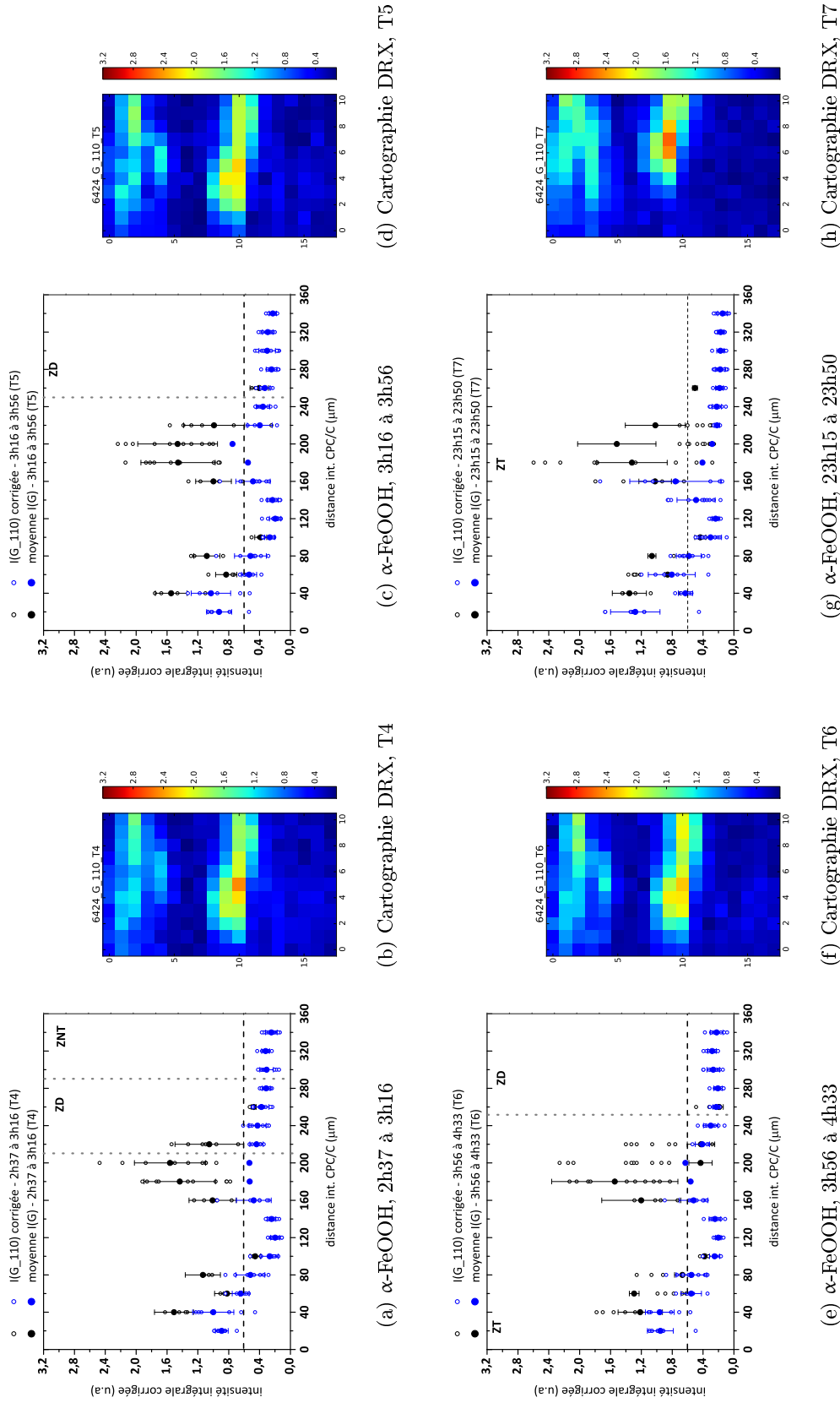


Fig B.24 – Evolution structurale de α -FeOOH entre 2h37 et 23h50 de traitement en milieu aéré, SM9-6424, zone AOI-01; la ligne horizontale 0 équivaut à l'interface CPC / Canal, taille du pixel = $100 \times 20 \mu\text{m}^2$, ronds noirs : pixels où la goéthite est identifiée avant le début du traitement, ronds bleus : pixels où la goéthite n'est pas identifiée avant le début du traitement

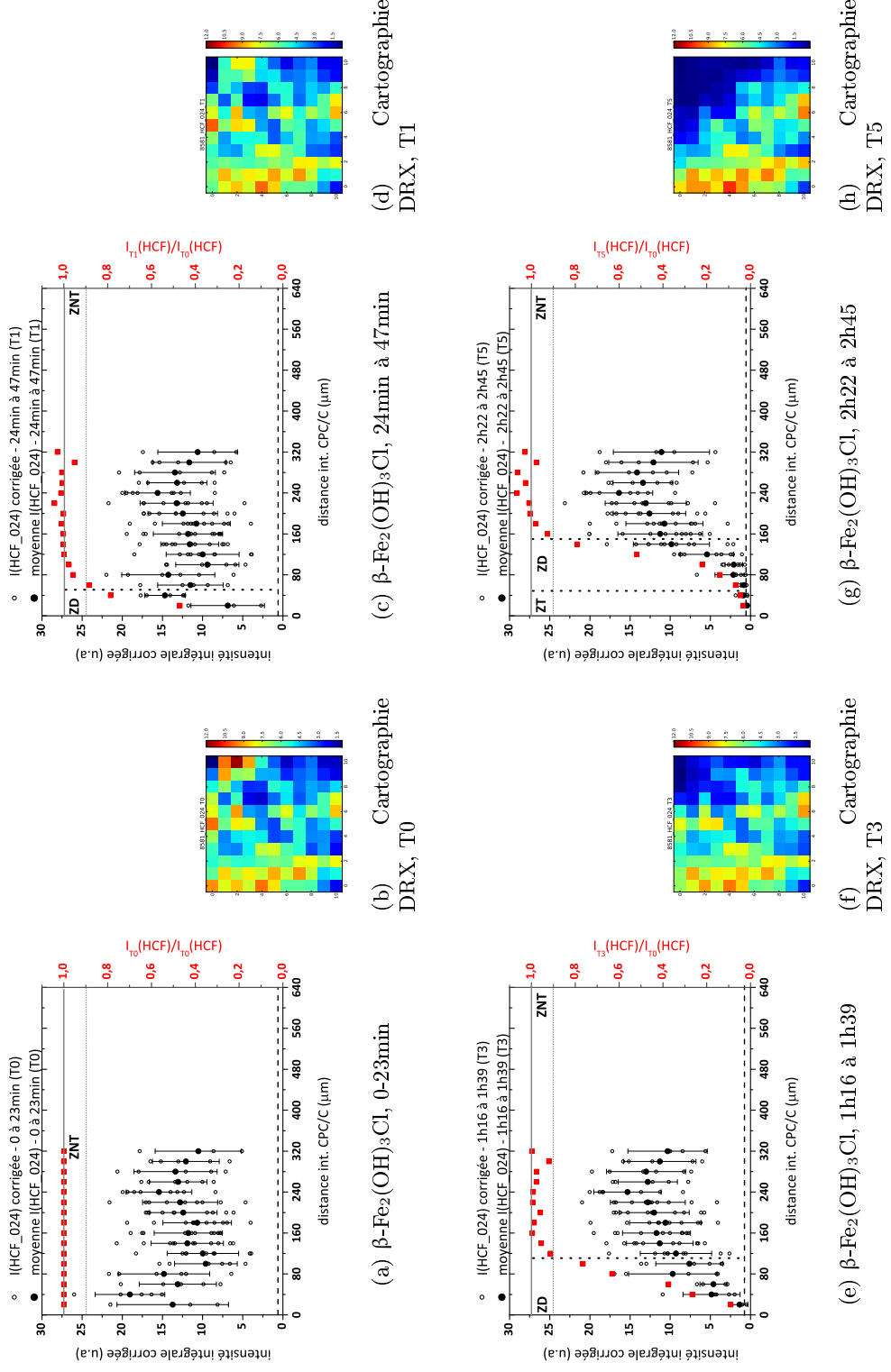


Fig B.25 – Evolution structurale de $\beta\text{-Fe}_2(\text{OH})_3\text{Cl}$ entre 0h et 2h45 de traitement en milieu désaéré, SM9-8581 ; le pixel (0,0) est à une distance de 140 μm l'interface CPC / Canal et le pixel (0,10) est à l'interface CPC / Canal, taille du pixel = 100 \times 20 μm^2

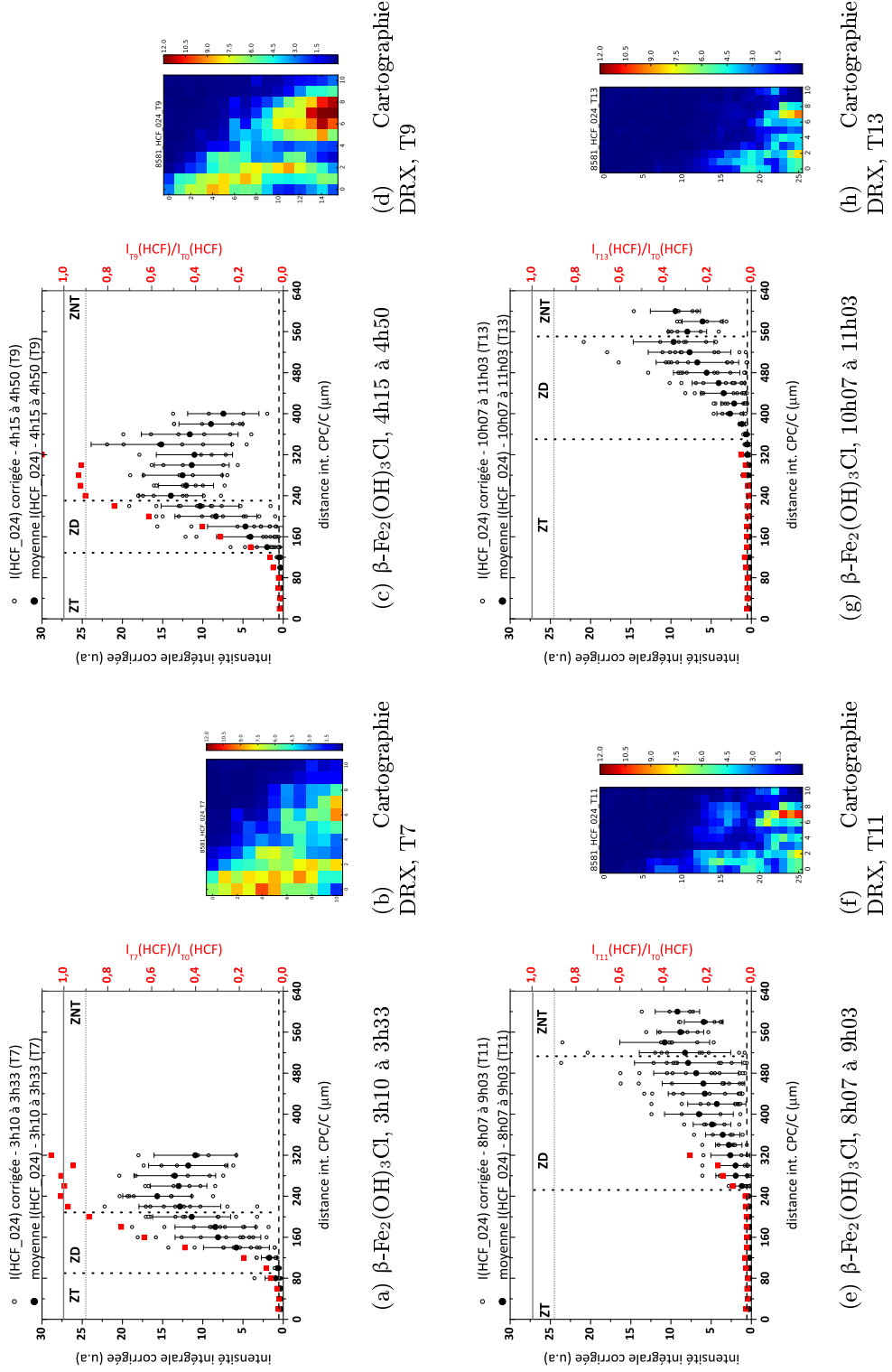


Fig B.26 – Evolution structurale de β -Fe₂(OH)₃Cl entre 3h10 et 11h03 de traitement en milieu désaéré, SM9-8581 ; le pixel (0,0) est à une distance de 140 μ m l'interface CPC / Canal et le pixel (0,10) est à l'interface CPC / Canal, taille du pixel = 100 \times 20 μ m²

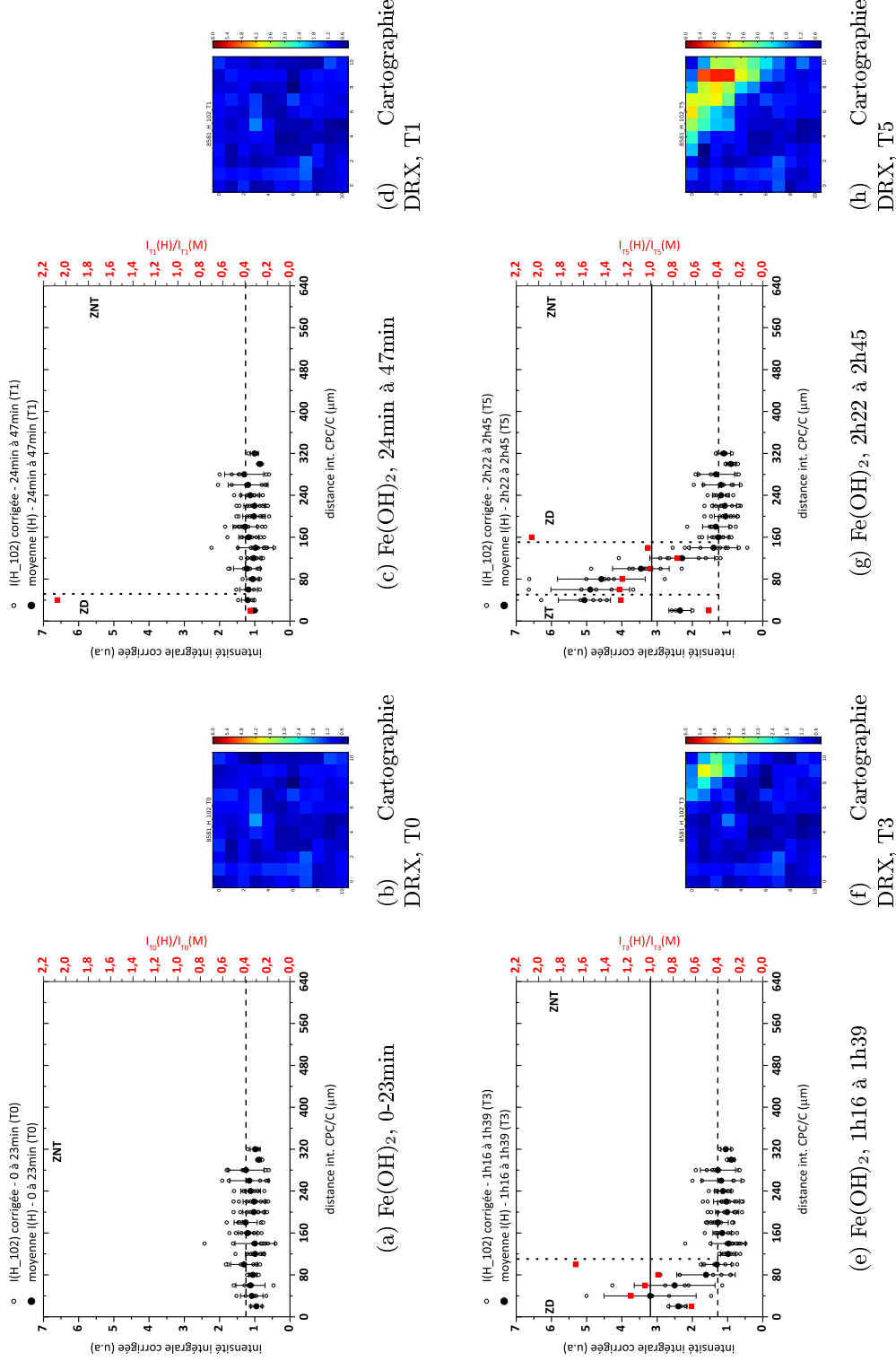


Fig B.27 – Evolution structurale de Fe(OH)_2 entre 0h et 2h45 de traitement en milieu désaéré, SM9-8581 ; le pixel (0,0) est à une distance de 140 μm l'interface CPC / Canal et le pixel (0,10) est à l'interface CPC / Canal, taille du pixel = 100 \times 20 μm^2

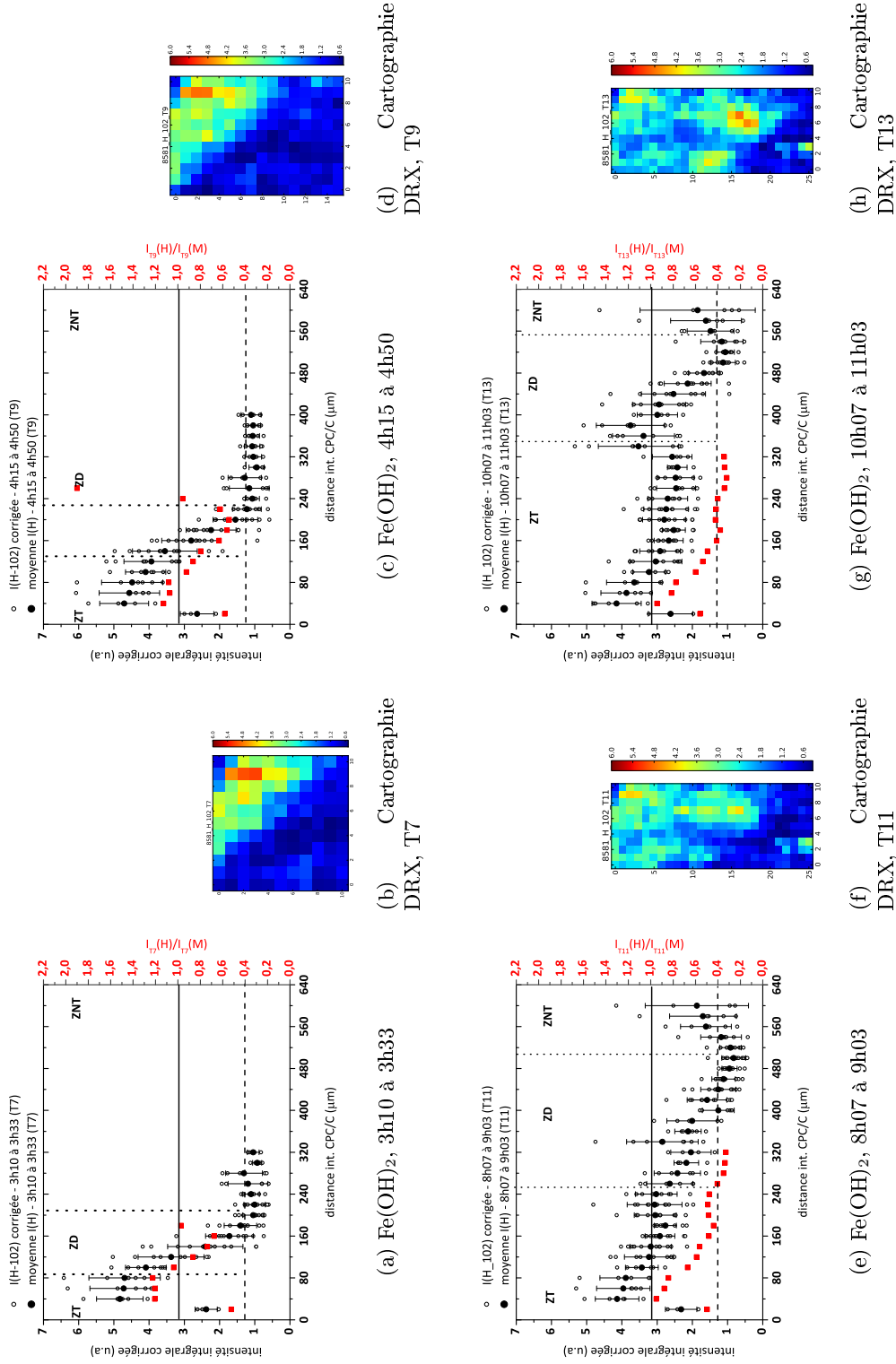


Fig B.28 – Evolution structurale de $\text{Fe}(\text{OH})_2$ entre 3h10 et 11h03 de traitement en milieu désaéré, SM9-S581 ; le pixel (0,0) est à une distance de 140 μm l'interface CPC / Canal et le pixel (0,10) est à l'interface CPC / Canal, taille du pixel = 100 \times 20 μm^2

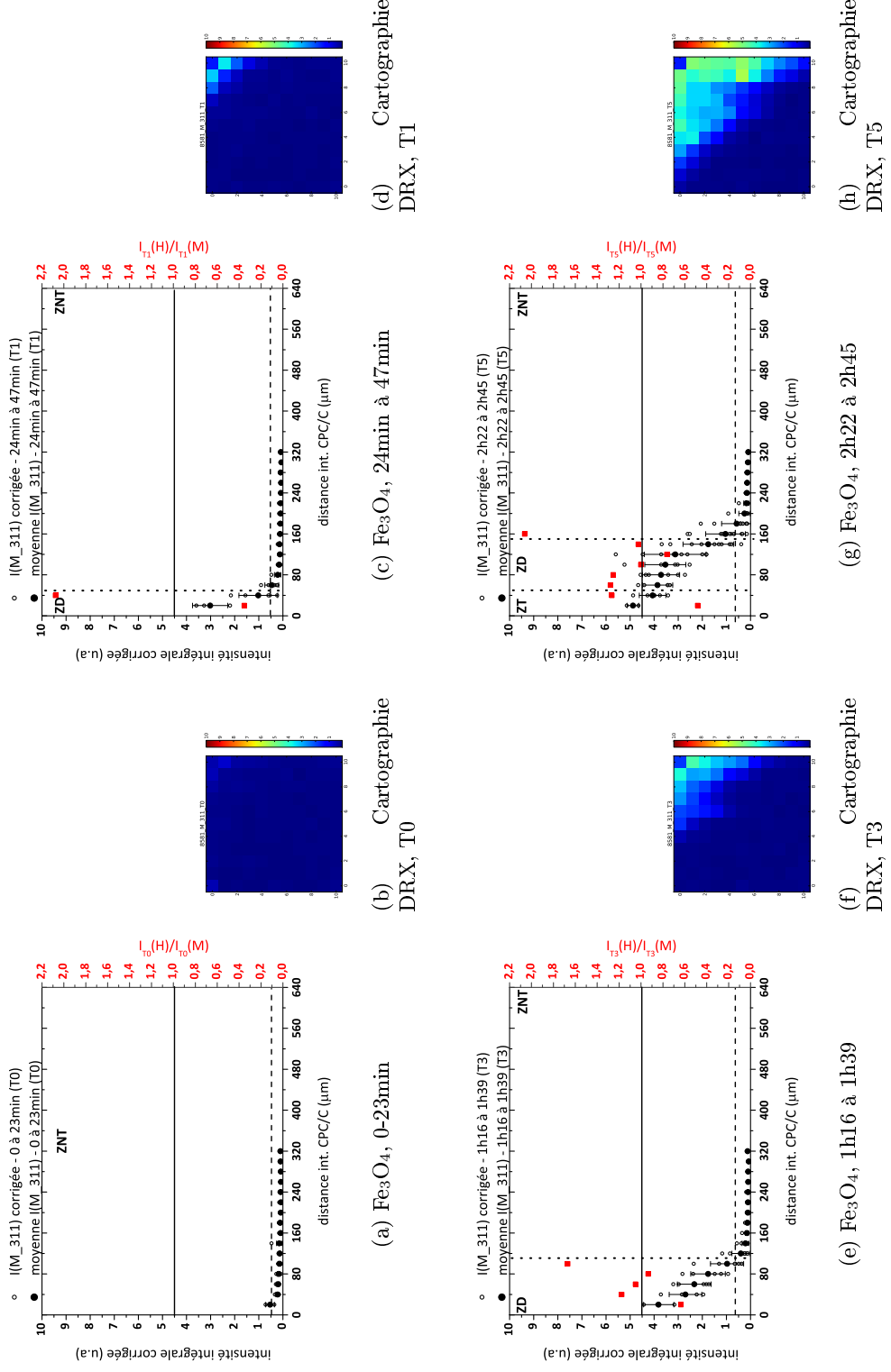


Fig B-29 – Evolution structurale de Fe_3O_4 entre 0h et 2h45 de traitement en milieu désaéré, SM9-8581; le pixel (0,0) est à une distance de 140 μm l'interface CPC / Canal et le pixel (0,10) est à l'interface CPC / Canal, taille du pixel = $100 \times 20 \mu\text{m}^2$

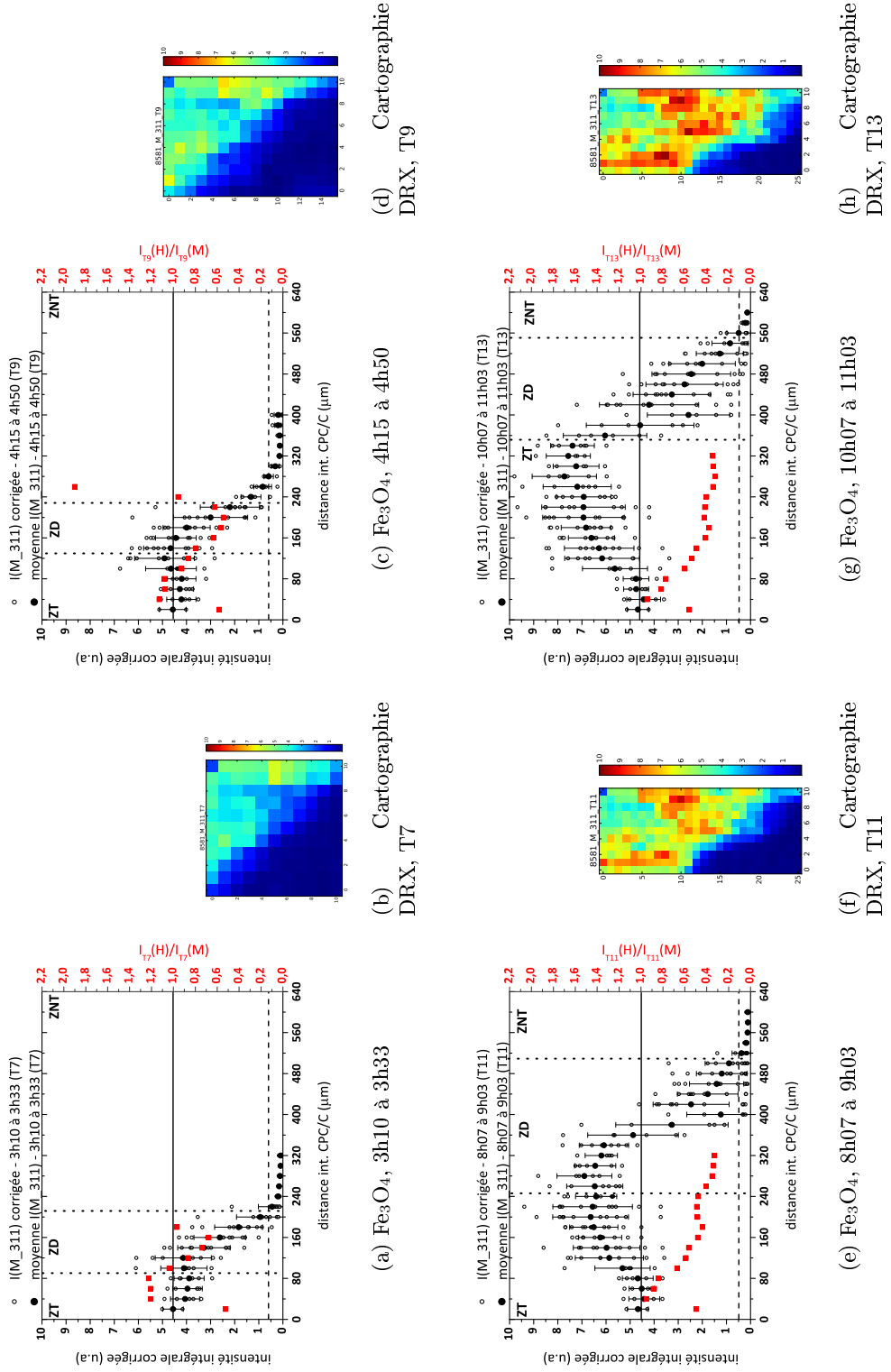


Fig B.30 – Evolution structurale de Fe_3O_4 entre 3h10 et 11h03 de traitement en milieu désaéré, SM9-8581; le pixel (0,0) est à une distance de 140 μm l'interface CPC / Canal et le pixel (0,10) est à l'interface CPC / Canal, taille du pixel = $100 \times 20 \mu\text{m}^2$

Annexe C

Données thermodynamiques

Dans le cadre de ce travail, la modélisation thermodynamique a été réalisée à l'aide des logiciels PhreeqC [101] et Geochemical Workbench [16]. Une base de données thermodynamique spécifique a été mise en place à partir de celle dédiée au fer de Chivot [27].

Les équations d'équilibres utilisées dans le cadre de ce travail afin de tracer les différents diagrammes d'équilibres potentiel-pH sont exposées Tab C.1. Les valeurs d'enthalpies libres standards de formation utilisées pour les calculs thermodynamiques sont regroupées Tab C.2.

Tab C.1 – Equations d'équilibres des diagrammes potentiel-pH

Système eau	
(a)	$\text{H}_2 \rightleftharpoons 2 \text{H}^+ + 2 \text{e}^-$ $E_h = 0,059 \text{ pH}$
(b)	$2 \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{O}_2 + 2 \text{H}^+ + 2 \text{e}^-$ $E_h = 1,23 - 0,059 \text{ pH}$

Système Fe - eau	
o	$\text{Fe}^{2+} + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{FeOH}^+ + \text{H}^+$ $8,98 = \log [\text{Fe}^{2+}] - \log [\text{FeOH}^+] + \text{pH}$
o	$\text{FeOH}^+ + 2 \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{Fe}(\text{OH})_3 + 2 \text{H}^+ + \text{e}^-$ $E_h = 0,951 - 0,059 \log [\text{FeOH}^+] + 0,059 \log [\text{Fe}(\text{OH})_3] - 0,1183 \text{ pH}$
o	$\text{Fe}^{2+} + 3 \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{Fe}(\text{OH})_3 + 3 \text{H}^+ + \text{e}^-$ $E_h = 1,483 - 0,059 \log [\text{Fe}^{2+}] + 0,059 \log [\text{Fe}(\text{OH})_3] - 0,1774 \text{ pH}$
o	$\text{Fe} + 2 \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{Fe}(\text{OH})_2(\text{s}) + 2 \text{H}^+ + 2 \text{e}^-$ $E_h = -0,091 - 0,059 \text{ pH}$
o	$2 \text{Fe} + 3 \text{H}_2\text{O} + \text{Cl}^- \rightleftharpoons \beta\text{-Fe}_2(\text{OH})_3\text{Cl}(\text{s}) + 3 \text{H}^+ + 4 \text{e}^-$ $E_h = -0,209 - 0,0148 \log [\text{Cl}^-] - 0,0443 \text{ pH}$
o	$\beta\text{-Fe}_2(\text{OH})_3\text{Cl}(\text{s}) + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{Fe}(\text{OH})_2(\text{s}) + \text{H}^+ + \text{Cl}^-$ $7,97 = \text{pH} - \log [\text{Cl}^-]$
o	$\text{Fe}(\text{OH})_2(\text{s}) + 0,3 \text{Cl}^- \rightleftharpoons \beta\text{-FeO}_{0.7}(\text{OH})_{1.3}\text{Cl}_{0.3} + 0,7 \text{H}^+ + \text{e}^-$ $E_h = 0,180 - 0,0177 \log [\text{Cl}^-] - 0,0414 \text{ pH}$
o	$\beta\text{-Fe}_2(\text{OH})_3\text{Cl}(\text{s}) + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons 2 (\beta\text{-FeO}_{0.7}(\text{OH})_{1.3}\text{Cl}_{0.3}) + 0,4 \text{Cl}^- + 2,4 \text{H}^+ + 2 \text{e}^-$ $E_h = 0,416 - 0,0118 \log [\text{Cl}^-] - 0,0709 \text{ pH}$
o	$\text{Fe} \rightleftharpoons \text{Fe}^{2+} + 2 \text{e}^-$ $E_h = -0,474 + 0,0296 \log [\text{Fe}^{2+}]$
o	$\text{Fe} + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{FeOH}^+ + \text{H}^+ + 2 \text{e}^-$ $E_h = -0,21 + 0,0296 \log [\text{FeOH}^+] - 0,0296 \text{ pH}$
o	$\text{Fe}^{2+} + 2 \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{Fe}(\text{OH})_2(\text{s}) + 2 \text{H}^+$ $12,94 = \log [\text{Fe}^{2+}] + 2 \text{pH}$
o	$\text{FeOH}^+ + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{Fe}(\text{OH})_2(\text{s}) + \text{H}^+$ $3,96 = \log [\text{FeOH}^+] + \text{pH}$
o	$2 \text{Fe}^{2+} + \text{Cl}^- + 3 \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \beta\text{-Fe}_2(\text{OH})_3\text{Cl}(\text{s}) + 3 \text{H}^+$ $17,91 = 2 \log [\text{Fe}^{2+}] + \log [\text{Cl}^-] + 3 \text{pH}$
o	$\text{Fe}^{2+} + 0,3 \text{Cl}^- + 2 \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \beta\text{-FeO}_{0.7}(\text{OH})_{1.3}\text{Cl}_{0.3} + 2,7 \text{H}^+ + \text{e}^-$ $E_h = 0,95 - 0,0591 \log [\text{Fe}^{2+}] - 0,0177 \log [\text{Cl}^-] + 0,1596 \text{ pH}$
o	$\text{FeOH}^+ + 0,3 \text{Cl}^- + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \beta\text{-FeO}_{0.7}(\text{OH})_{1.3}\text{Cl}_{0.3} + 1,7 \text{H}^+ + \text{e}^-$ $E_h = 0,41 - 0,0591 \log [\text{FeOH}^+] - 0,0177 \log [\text{Cl}^-] - 0,1005 \text{ pH}$

Tab C.2 – Valeurs des enthalpies libres standards de formation utilisées pour les calculs thermodynamiques aux températures et pressions standards

Espèces	Degré d'oxydation du fer	ΔG°_f (kJ mol ⁻¹)	Références
<i>Espèces solides</i>			
α -Fe	0	0	
Fe(OH) ₂	+2	-492	[59]
β -Fe ₂ (OH) ₃ Cl	+2	-923,5 ± 1	[123]
(Fe ^{II} ₃ Fe ^{III} (OH) ₈) ⁺ (Cl.nH ₂ O) ⁻	+2,25	-2131,75	[109]
Fe ₃ O ₄	+2,67	-1015,36	[59]
α -FeOOH	+3	-492,1	[40]
β -FeO _{1-x} (OH) _{1+x} Cl _x	+3	-514	[122]
<i>Eau et espèces aqueuses</i>			
H ₂ O	-	-237,18	[59]
Fe ²⁺	+2	-91,5	[59]
FeOH ⁺	+2	-277,4	[59]
HFeO ₂ ²⁻ (aq)	+2	-376,4	[59]
FeO ₂ ²⁻	+2	-301	[59]
Fe(OH) ₃	+3	-660	[59]
Fe(OH) ⁴⁻	+3	-842,2	[59]
Cl ⁻	-	-131,2	[158]

Annexe D

Détecteur XPAD

Développé en collaboration entre SOLEIL, l'Institut NEEL, la ligne de lumière CRG-D2AM de l'ESRF (European Synchrotron Radiation Facility) et le Centre de Physique des Particules de Marseille (CPPM), le détecteur XPAD est un détecteur de rayons X offrant la possibilité de compter les photons, un par un, avec une résolution spatiale de 130 μm et une possibilité de discrimination en énergie.

Ce détecteur, avec lequel ont été réalisées les mesures $\mu\text{-DRX}$ *in situ* lors de cette étude (Fig D.1), est fondé sur la technologie des pixels hybrides. Le principe est illustré Fig D.2a. Les détecteurs sont composés d'un capteur (diode en silicium Si [72] ou tellurure de cadmium CdTe) au sein duquel les photons X détectés sont convertis en charges électriques. Chaque pixel du capteur est relié à un circuit électronique par bump-bonding et devient l'équivalent d'une chaîne d'analyse électronique complète constituée d'un amplificateur, d'un seuil ajustable en énergie et d'un compteur de photons.

L'association de 120×80 pixels forme ce que nous appelons une puce. Les puces sont ensuite assemblées par sept pour former des modules. Enfin, ces modules, réunis par huit, sont posés à plat ou entuilés et inclinés afin de minimiser les zones mortes. Dans le cadre de nos expériences, les modules étaient entuilés et inclinés de $7,5^\circ$.

Une description schématique du détecteur est donnée Fig D.2a et les principales caractéristiques techniques du détecteur sont exposées Tab D.1.

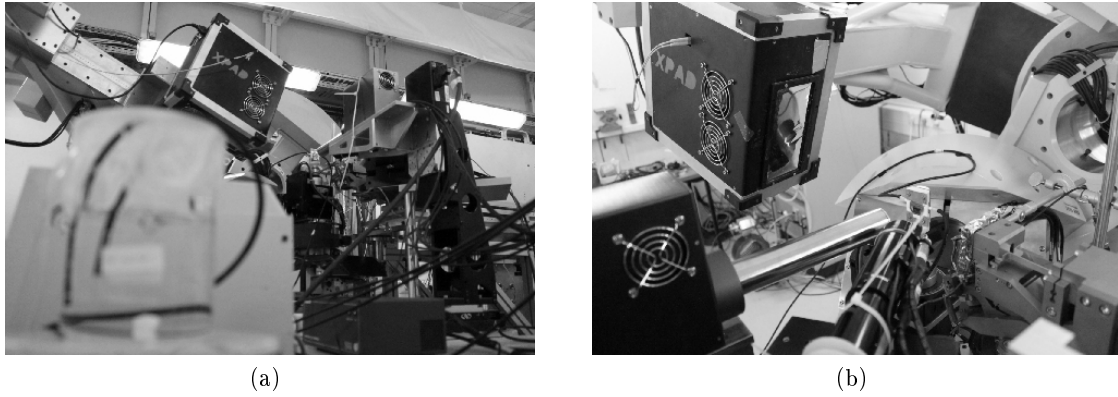
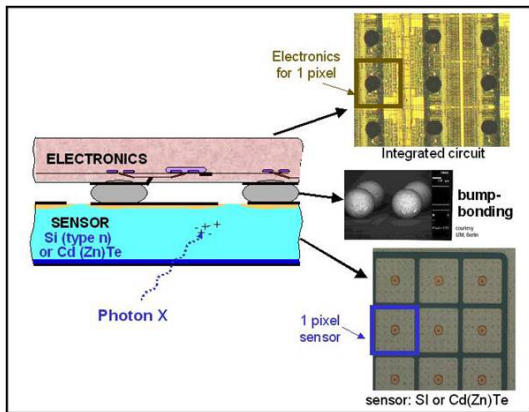
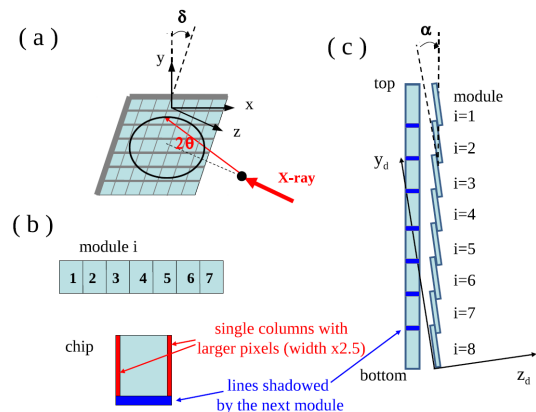


Fig D.1 – Photos prises de l'XPAD durant une expérience de suivi *in situ* de la déchloruration d'un objet archéologique, ligne DiffAbs, synchrotron SOLEIL



(a) Principe de la technologie de pixels hybrides; figure extraite du site internet de la société imXPAD



(b) Caractéristiques morphologiques du détecteur et principe de l'entailage; figure extraite de [66]

Fig D.2 – Détails de la technologie du détecteur XPAD

Tab D.1 – Caractéristiques techniques du détecteur XPAD S540

spécifications techniques	
taux de comptage / pixel	$4 \cdot 10^5$ cps ($2,4 \cdot 10^7$ cps mm ²)
gamme d'énergie	7 - 35 keV
résolution en énergie	< 1 keV
plage d'ajustement des seuils	5 - 30 kV
dispersion de seuil	150 eV
temps de lecture	1 ms
vitesse d'acquisition	1000 Hz
obturateur rapide	> 100 ns
fonction de dispersion (PSF)	1 pixel
refroidissement	air
dimensions	
taille d'un pixel	$130 \times 130 \mu\text{m}^2$
nombre de pixels	537 600 (560×960)
surface	$75 \times 150 \text{ mm}^2$ ($75 \times 122 \text{ mm}^2$ tuilée)
épaisseur du capteur	500 μm
nombre de modules	8

Résumé

Le patrimoine archéologique ferreux est mis en danger dès lors qu'il est extrait de son milieu d'enfouissement. En effet, la modification des conditions environnementales (pH, accès à l'oxygène, etc.) induit des processus d'évolution de la couche de produits de corrosion combinés à des reprises de corrosion menant à l'altération de l'objet archéologique. Afin de stabiliser ce dernier sur le long terme, il est nécessaire d'extraire les ions chlorure piégés au sein du système de corrosion. Les traitements par immersion, notamment en bain de soude, sont parmi les plus utilisés en France. Or, à ce jour, peu d'études ont été consacrées à la détermination des processus physico-chimiques mis en jeu lors de ceux-ci. C'est pourquoi, dans le cadre de cette thèse, un corpus expérimental corrodé en milieu marin (lingots en fer forgé provenant d'épaves gallo-romaines - II^{ème} siècle av. J.-C. au I^{er} siècle ap. J.-C. -, Saintes-Maries-de-la-Mer, Bouches-du-Rhône, France) a été traité par immersion en bain de soude et les faciès de corrosion caractérisés avant, pendant et après ces traitements.

Le système de corrosion des objets fraîchement sortis de fouille s'est avéré principalement composé de l'hydroxychlorure de fer $\beta\text{-Fe}_2(\text{OH})_3\text{Cl}$, phase extrêmement réactive lors de son exposition en milieu oxydant. La mise en place d'une cellule expérimentale a permis le suivi *in situ*, par micro-diffraction des rayons X sous rayonnement synchrotron, de l'évolution de la couche de produits de corrosion des objets lors de l'étape de traitement par une solution de NaOH aérée ou désaérée par bullage de N_2 . Des dosages réguliers de cette dernière ainsi que la caractérisation *ex situ* par un ensemble de techniques micro-faisceau du système de corrosion à l'issue des étapes de rinçage et de séchage ont également été réalisés.

Appréhendé selon une démarche conjuguant des considérations thermodynamique et cinétique, l'ensemble de ces données met en lumière que le phénomène de déchloruration est majoritairement contrôlé par des processus de diffusion des espèces OH^- et Cl^- associés à des transformations locales de phases. La dissolution de $\beta\text{-Fe}_2(\text{OH})_3\text{Cl}$ implique la formation de $\text{Fe}(\text{OH})_2$ et Fe_3O_4 en solution désaérée mais également lors d'un traitement en milieu aéré. Ceci pourrait être dû à une consommation massive de l' O_2 dissous provenant de la solution par les ions Fe^{2+} libérés au sein de la couche de produits de corrosion. La présence locale de $\alpha\text{-FeOOH}$, $\text{GR}(\text{Cl}^-)$ et $\beta\text{-FeOOH}$ est attestée uniquement en milieu aéré. Ces évolutions structurales peuvent induire une augmentation de la porosité de la couche de produits de corrosion. De ce fait, les courbes de teneur en chlorures relâchés en solution ne peuvent être directement modélisées par une loi de diffusion du chlore dans un milieu poreux. Ce travail ouvre plusieurs perspectives parmi lesquelles la possibilité d'étendre la méthodologie analytique de suivi *in situ* à divers traitements de déchloruration et d'affiner les modèles d'extraction des chlorures proposés dans la littérature.