

Évaluer la résistance à la corrosion des métaux du patrimoine

Étude de la réactivité des couches épaisses en corrosion atmosphérique du fer

Judith Monnier, Delphine Vantelon, Solenn Reguer et Philippe Dillmann

Résumé

Que ce soit à des fins architecturales ou artistiques, le fer et les aciers sont des métaux largement employés dans le domaine du patrimoine. L'entretien et la conservation des structures et objets réalisés en métaux ferreux nécessitent de connaître les processus de dégradation sur le très long terme. L'étude présentée ici se focalise sur la compréhension des systèmes de corrosion développés en conditions atmosphériques sous abri sur des durées multiséculaires. Une méthodologie analytique couplant des techniques classiques de laboratoire (microscopie électronique, diffraction des rayons X, microspectrométrie Raman) à l'utilisation de microfaisceaux synchrotrons a été développée. La combinaison de la microfluorescence X et de la microspectroscopie d'absorption des rayons X au seuil du fer et du phosphore – ce dernier élément étant susceptible de jouer un rôle protecteur en corrosion atmosphérique – a permis d'une part de caractériser les phases en présence dans le système de corrosion et d'autre part d'éclairer de manière significative, par la détermination de la distribution et de la spéciation du phosphore, l'éventuelle interaction de ce dernier avec les composés oxydés du fer. Le phosphore est complexé avec les produits de corrosion dans l'ensemble du système altéré, mais ne forme pas de phosphate de fer peu ou prou cristallisé comme cela a pu être mentionné dans la littérature.

Mots-clés

Patrimoine culturel, fer, phosphore, corrosion, rayonnement synchrotron, XANES, EXAFS, fluorescence X.

Abstract

Evaluating the corrosion resistance of ancient metallic artefacts: reactivity of thick layers in the iron atmospheric corrosion process

Iron based alloys are largely used in ancient structures, whether for architectural or artistic purposes. In this framework, the corrosion processes occurring on very long term have to be known to safely conserve those iron-based structures and objects. The present study focuses on the characterization of atmospheric corrosion systems developed on very long term (e.g. several hundred years). In particular, the behavior of phosphorus has been investigated as it could improve the corrosion resistance of iron-based structures. A specific methodology has been applied, using both the conventional laboratory techniques (electronic microscopy, X-rays diffraction and Raman microspectroscopy) and synchrotron microbeams. The combination of micro X-rays fluorescence and micro X-rays absorption spectroscopy at the iron and phosphorus K-edges enables to identify the phases present in the corrosion system. Moreover, the distribution and the speciation of phosphorus in the system give information about the interaction between phosphorus and iron corrosion products: phosphorus may be complexed with the iron corrosion products in the whole system, but does not form iron phosphates as it has been mentioned in the literature.

Keywords

Ancient iron artefacts, phosphorus, corrosion, synchrotron radiation, XANES, EXAFS, X-rays fluorescence.

Parmi les nombreux matériaux métalliques qui entrent dans la composition d'éléments du patrimoine, le fer et ses alliages (aciers, fontes) sont les plus fréquemment rencontrés. En effet, les métaux ferreux sont présents dans beaucoup d'objets du patrimoine archéologique, monumental, ethnologique, jusque dans le domaine de l'art contemporain. En ce qui concerne le patrimoine bâti, on les rencontre dans de nombreux types d'architectures à travers les époques et en particulier dans les cathédrales gothiques médiévales – il a été montré récemment que le fer y a toujours été employé massivement dès la construction [1] –, dans la statuaire monumentale ou dans les ouvrages d'art (la tour Eiffel par

exemple). C'est assurément dans le patrimoine technique et industriel qu'il est le plus largement rencontré. C'est pourquoi les professionnels du patrimoine cherchent des solutions pour assurer la conservation de ce matériau sur le long terme. Or l'une des principales sources de dégradation des métaux ferreux est la corrosion aqueuse, du fait de la faible stabilité thermodynamique du fer métallique dans les conditions usuelles. C'est la raison pour laquelle, afin de mettre en place des méthodes de diagnostic fiables concernant les cinétiques de corrosion, mais également afin de développer des traitements efficaces de protection répondant aux normes exigées par la conservation des objets du patrimoine – en particulier

l'absence de modification de l'aspect visuel [2] –, il est nécessaire de comprendre les mécanismes mis en jeu à l'échelle des couches de produits de corrosion, plus ou moins protectrices, formées sur les objets.

Parmi les formes de corrosion aqueuse, celle sous atmosphère est l'une des plus fréquemment rencontrées [3], que ce soit dans les réserves de musées ou dans les monuments anciens. Dans ce cas, le cycle humidification-séchage contrôle la condensation et l'évaporation de l'électrolyte à la surface du métal. Différentes étapes du cycle ont été identifiées, et notamment, au cours de l'humidification en début de cycle, l'oxydation du métal est causée par la réduction des phases ferriques présentes dans les couches de produits de corrosion [4]. Or des études physico-chimiques ont montré que dans les conditions de corrosion atmosphérique, une couche de nature complexe peut se développer sur le substrat métallique et en particulier sur le très long terme [5]. Les différentes phases en présence dans les couches de corrosion atmosphérique sont dissemblables en ce qui concerne leur réactivité électrochimique, impliquant pour les plus réactives un rôle important dans les processus d'altération [6]. De plus, pour une même phase, la réactivité électrochimique peut également être influencée par différents paramètres, comme sa texture, sa cristallinité ou la présence d'éléments mineurs (Cr, Cu, P...).

Par ailleurs, les matériaux métalliques anciens, élaborés selon des procédés différents de ceux utilisés par la métallurgie moderne, peuvent avoir des structures et des compositions légèrement différentes de celles des matériaux contemporains. Ces différences peuvent influencer de manière importante sur le comportement de ces métaux, notamment en corrosion. C'est par exemple le cas des fers et des aciers élaborés avant le XIX^e siècle, qui peuvent contenir des quantités non négligeables de phosphore, pouvant aller jusqu'à quelques pourcents [7], provenant du minerai utilisé. Or cet élément jouerait un rôle bénéfique sur le comportement en corrosion atmosphérique des fers et des aciers doux [8] (voir encadré). Certains chercheurs proposent même d'expliquer ainsi l'exceptionnelle résistance à la corrosion de la colonne de Delhi, réalisée à partir de fer forgé et datée de l'ère Gupta (IV-V^e siècle) [9]. Malheureusement, aucun argument décisif n'a pu être avancé à ce jour.

De précédentes études ont montré que lorsque les techniques classiques étaient inopérantes, l'utilisation conjointe

Différents mécanismes sur l'influence du phosphore

La corrosion du substrat métallique provoquerait la dissolution du phosphore présent en solution solide dans la matrice métallique, qui formerait alors des ions phosphates. Ceux-ci se concentreraient à l'interface métal/produits de corrosion, conduisant ainsi à un enrichissement en phosphore de ces derniers. D'une part, les ions phosphate seraient catalyseurs de l'oxydation des complexes hydroxy-Fe(II) et favoriseraient la formation de couches de produits de corrosion formées de phases de faible cristallinité [10]. D'autre part, pour les échantillons les plus anciens, plusieurs auteurs mentionnent également la présence de phosphate de fer cristallisé [9]. Des interrogations demeurent également sur la nature de la protection exercée par ces phases phosphatées, qui formeraient une couche continue selon certains auteurs [10], discontinue selon d'autres [9a]. Ainsi, les mécanismes précis expliquant le rôle du phosphore, et en particulier son effet sur la réactivité des phases constitutives des produits de corrosion, n'ont pas été clairement élucidés à ce jour.

sous rayonnement synchrotron de la microfluorescence X (μ -XRF) et de la microspectroscopie d'absorption des rayons X (μ -XANES et μ -EXAFS) au seuil K du fer permet de distinguer à l'échelle microscopique la nature des phases contenant du fer et de discriminer celles jouant un rôle crucial dans les processus de corrosion [11]. De même, il est possible d'étudier précisément la spéciation du phosphore dans ces produits de corrosion et de mieux comprendre son influence sur la réactivité des phases en présence. Nous comparons ici deux systèmes de corrosion : le premier est constitué d'échantillons prélevés sur le chaînage en fer qui renforce le triforium* de la cathédrale d'Amiens et date du XV^e siècle (figure 1). Le second corpus est constitué d'échantillons provenant de différents monuments indiens, tels qu'une agrafe métallique du temple de Deogarh (V^e siècle après J.-C.). Les substrats métalliques de ces deux systèmes sont constitués de fer à forte teneur en phosphore [5a, 9a] et ont subi la corrosion atmosphérique pendant plusieurs centaines d'années.

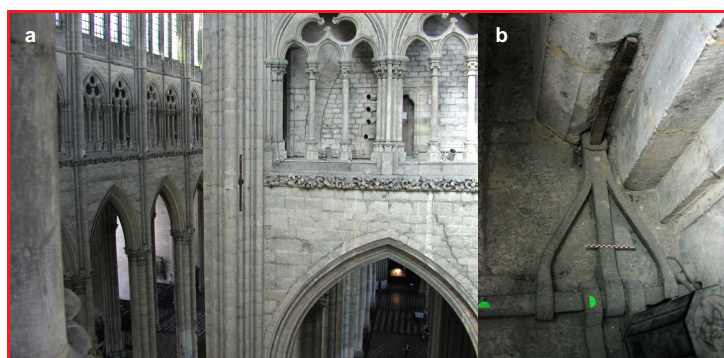


Figure 1 - a) Triforium de la cathédrale d'Amiens avec vue d'une ancre dans un pilier de la croisée de la nef et du transept ; b) détail du chaînage mis en place en 1497.

Apport de la fluorescence et de l'absorption X à la caractérisation des phases

Les deux systèmes de corrosion présentent des caractéristiques chimiques et structurales communes à celles précédemment identifiées sur les systèmes de corrosion multi-séculaires en milieux insaturés en eau [5a]. L'utilisation sur coupes transversales de techniques de caractérisation structurale telles que la microdiffraction des rayons X (μ DRX) et la microspectrométrie Raman (μ Raman) ont permis d'identifier une grande partie des phases constitutives des couches de produits de corrosion, telles que la goéthite (α -FeOOH), phase majoritaire constituant la matrice du système, la lépidocrocite (γ -FeOOH) et l'akaganéite (β -FeOOH) [12] (figure 2). Les marbrures sont quant à elles constituées d'oxydes ou d'oxyhydroxydes plus ou moins hydratés et cristallisés (maghémite γ -Fe₂O₃, magnétite Fe₃O₄, feroxyhyte δ -FeOOH ou ferrihydrite Fe₅HO₈.9H₂O) qu'il est difficile de distinguer par l'analyse μ Raman ou μ XRD. Or il a été montré que ces différentes phases possèdent des réactivités électrochimiques différentes [6]. Celles de la maghémite et de la magnétite sont moindres comparées à celles de la ferrihydrite ou de la feroxyhyte. Ainsi, pour prédire le comportement en corrosion et préciser la stabilité de la couche, il est indispensable d'identifier sans ambiguïté la nature des marbrures. Pour distinguer certaines phases, la spectroscopie d'absorption des rayons X au seuil K du fer s'avère une méthode de choix. En effet, la transformée de Fourier des signaux EXAFS au seuil K

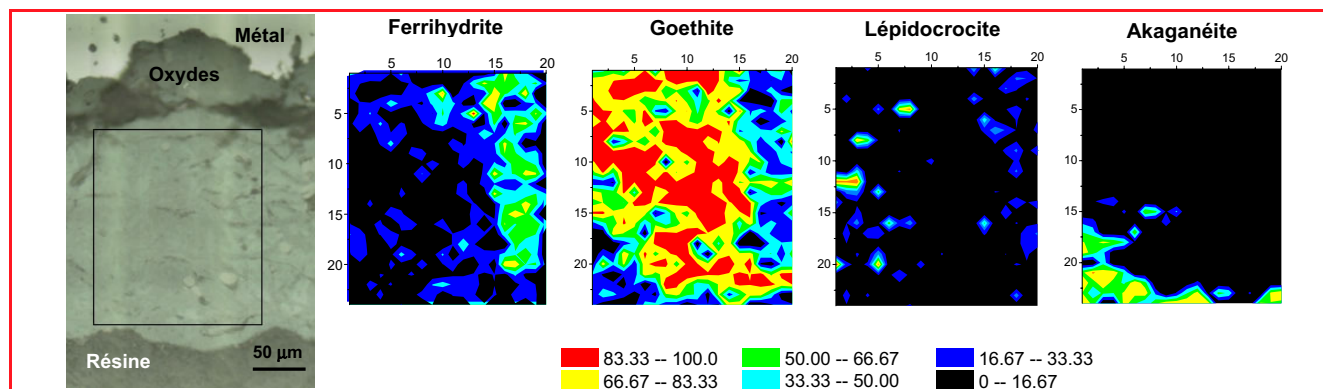


Figure 2 - Micrographie optique avec marbrures et exemple avec cartographie μ Raman sur un échantillon d'Amiens.

Conditions d'acquisition : 20 x 14 points, pas 8 x 8 μm , objectif x 50, puissance du laser 95 μW , temps de comptage 2 x 150 secondes par point. Traitement quantitatif de la cartographie (logiciel LADIR-CAT [14]).

du fer obtenus sur la ligne LUCIA (synchrotron SOLEIL) montre une fonction de distribution radiale constituée de deux pics principaux relatifs aux sphères de coordination (figure 3). Ces contributions correspondent respectivement aux distances Fe-O et Fe-Fe indiquant par-là les arrangements des octaèdres ou tétraèdres autour du fer. Il est ainsi possible de distinguer le signal de la maghémite de celui de la ferrihydrate et de la feroxyhyte. Notons que les deux systèmes présentés ici se différencient par la composition de leurs marbrures : l'oxyhydroxyde ferrihydrate pour l'échantillon provenant de la cathédrale d'Amiens, l'oxyde maghémite pour l'échantillon du site de Deogarh.

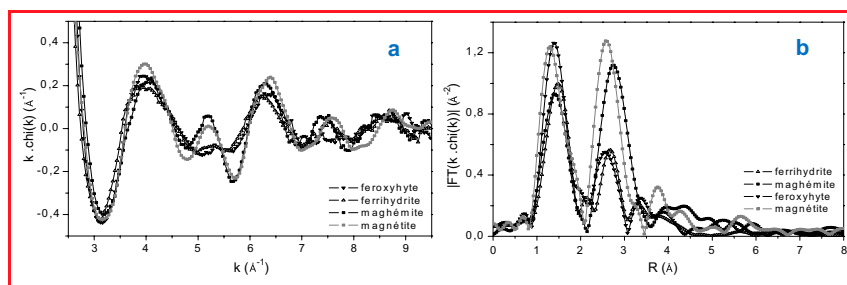


Figure 3 - Signaux EXAFS (a) et transformées de Fourier (b) des phases servant de composés de référence pour l'analyse : magnétite, maghémite, ferrihydrate et feroxyhyte. Est représenté ici le module de la transformée de Fourier (FT), aussi appelée fonction de distribution radiale. La position des pics fournit quasi directement les distances R (en Å) entre l'atome sondé et les premiers voisins. L'amplitude de ces pics est proportionnelle au nombre de voisins.

Pour l'étude du mode d'incorporation du phosphore dans ces produits de corrosion, la microfluorescence X (μXRF) et la microspectroscopie d'absorption X (ici $\mu\text{-XANES}$) au seuil K de cet élément ont été combinées, également sur la ligne LUCIA. La μXRF sous rayonnement synchrotron permet d'obtenir la répartition du phosphore avec la même résolution spatiale (taille du faisceau incident de l'ordre de 3 x 3 μm^2) que la spectrométrie dispersive en énergie couplée au microscope électronique à balayage, mais avec une limite de détection inférieure d'un à deux ordres de grandeur. Les cartographies réalisées sur les coupes transversales confirment que le phosphore est présent aussi bien dans le métal que dans les produits de corrosion de l'ensemble des échantillons observés (figure 4). On le retrouve dans chacune des phases constitutives de la couche de corrosion, à la fois dans la matrice et dans les marbrures. Il semble cependant localement plus concentré, comparativement au fer, en bordure externe des couches de corrosion des systèmes.

Des zones de plus forte concentration peuvent être également mises en évidence à certains endroits de la couche de

corrosion, confirmant la distribution hétérogène du phosphore déjà mise en évidence par les précédentes études [11]. Enfin, on retrouve au sein de la matrice métallique des inclusions non métalliques à forte teneur en phosphore, typiques des métaux de ces époques, obtenus à l'état solide. Les analyses $\mu\text{-XANES}$ au seuil K du phosphore ont permis de déterminer la spéciation de cet élément dans les différentes zones identifiées par cartographie élémentaire (figure 5). Les spectres acquis dans les substrats métalliques des deux échantillons sont identiques et caractéristiques de phosphore à l'état d'oxydation 0, très probablement en solution solide dans la ferrite, ce qui confirme de précédentes études [7b, 13].

Dans les produits de corrosion, il faut différencier les zones en bordure externe de la couche de celles situées au sein de celle-ci. Pour les premières, les spectres XANES sont en bon accord avec ceux de phosphates d'aluminium et/ou de calcium, type berlinite ou apatite, caractéristiques des éléments exogènes pouvant avoir été déposés sur les échantillons au cours de leur durée d'exposition à l'atmosphère, tels que des poussières de roches ou de végétaux. Au sein des couches de corrosion, les spectres XANES acquis dans les zones de goéthite, maghémite et ferrihydrate sont similaires. Leur allure démontre que le phosphore est présent sous forme de phosphates qui, au regard du pré-pic des spectres XANES, sont complexés aux oxydes et oxyhydroxydes de fer, sans cependant mettre en évidence la présence de phosphates de fer, quelle que soit leur cristallinité.

Ainsi, il ne semble pas se former de phases spécifiques, de type phosphate de fer, contrairement aux hypothèses de mécanisme généralement proposées et présentées en introduction. Il semblerait plutôt qu'un complexe fer-phosphate se forme en surface des grains des différentes phases, qu'elles soient peu ou prou réactives. La présence de ces complexes, dont il faudra étudier plus avant la nature et les propriétés, pourrait cependant être à l'origine de la passivation des différentes phases, empêchant notamment leur solubilisation ou l'interaction avec les espèces présentes dans la solution au sein des pores des produits de corrosion.

Conclusion

Nous avons pu montrer ici comment les techniques de microfaisceau synchrotron pouvaient s'intégrer dans une approche analytique multitechniques et multi-échelles pour la compréhension fine des systèmes de corrosion développés

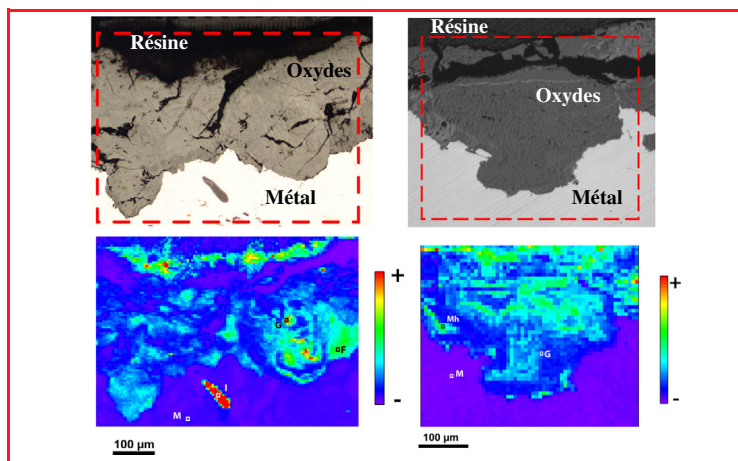


Figure 4 - Micrographies optiques des échantillons AM-01 (à gauche) et DE-01 (à droite) et cartographie XRF de distribution du rapport P/Fe dans la couche de produits de corrosion, avec indication des points d'analyses XANES.

M : métal ; I : inclusion ; G : goethite ; F : ferrihydrite ; Mh : maghémite.

sur les alliages ferreux anciens, en particulier ceux ayant subi la corrosion atmosphérique.

La sonde chimique sélective que constitue la spectrométrie d'absorption X permet, entre autres, de mieux comprendre la structure des composés liés aux différentes espèces (majoritaires ou non), et ainsi d'apporter des informations de premier ordre pour la compréhension des mécanismes et la mise en place de méthodes fiables de diagnostic de la corrosion. En particulier, l'accès à l'étude de l'environnement atomique des éléments légers tels que le phosphore, mais également le soufre ou le chlore, ouvre la voie à l'étude de ces éléments mineurs, endogènes ou exogènes aux produits de corrosion et à celle de leur influence sur les mécanismes mis en jeu. Par exemple, les éléments exogènes, liés à des phénomènes de pollution, seront dans les années à venir l'objet d'une attention toute particulière pour la préservation des métaux du patrimoine.

Ainsi, on voit que les techniques s'appuyant sur le rayonnement synchrotron font maintenant partie de la boîte à outils indispensable de la science des matériaux et de la corrosion de manière complémentaire et intégrée avec les autres techniques analytiques.

Dans le cas de l'influence du phosphore sur le comportement en corrosion atmosphérique, l'utilisation du rayonnement synchrotron, couplé à d'autres techniques, a permis de montrer sans ambiguïté que ce n'était pas une couche continue de phosphates qui se développait dans les produits de corrosion et qu'elle ne pouvait en conséquence être à l'origine du bon comportement des aciers phosphoreux sur le long terme. Il convient maintenant de mieux comprendre le rôle exact du complexe fer-phosphate qui semble plutôt se former à certains endroits de la couche.

Les auteurs remercient Arnaud Timbert, Emeline Lefèbre et Ramamurthy Balasubramaniam qui ont fourni les objets d'étude, ainsi que les spécialistes des différentes techniques analytiques : Ludovic Bellot-Gurlet pour son expertise en spectroscopie Raman, l'équipe de la ligne de lumière LUCIA et Delphine Neff pour leur aide précieuse lors des expériences, Ludovic Legrand (LAMBE) pour son aide dans la préparation de composés de référence.

Les études ont été supportées par le GdR ChimARC du CNRS, l'Agence Nationale de la Recherche (projet ARCOR), et le Programme National de Recherche en Conservation du Ministère de la Culture.

Note et références

* *Triforium* : passage étroit aménagé dans l'épaisseur des murs au niveau des combles sur les bas-côtés de la nef d'une grande église.

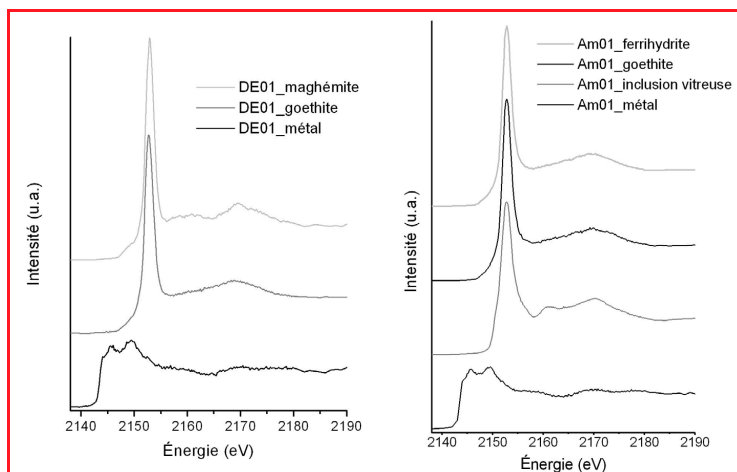
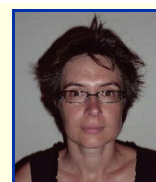


Figure 5 - Spectres XANES acquis au seuil K du phosphore sur les échantillons prélevés dans le temple de Deogarh (DE) et la cathédrale d'Amiens (Am).

- [1] a) Dillmann P., *Monumental*, **2007**, 2, p. 92 ; b) Dillmann P., L'Héritier M., *Journal of Archaeological Science*, **2007**, 34, p. 1810.
- [2] a) Scott D.A., Eggert G., *Iron and Steel in Art: Corrosion, Colorants, Conservation*, A.P. Ltd, **2009** ; b) Hollner S., Mirambet F., Rocca E., Reguer S., *Corrosion Engineering Science and Technology*, **2010**, 45, p. 362.
- [3] Leygraf C., Graedel T.E., *Atmospheric Corrosion*, John Wiley & Sons, **2000**.
- [4] a) Evans U.R., Taylor C.A.J., *Corrosion Science*, **1972**, 12, p. 227 ; b) Stratmann M., *Corrosion Science*, **1987**, 27, p. 869.
- [5] a) Monnier J., Neff D., Reguer S., Dillmann P., Bellot-Gurlet L., Leroy E., Foy E., Guillot I., *Corrosion Science*, **2010**, 52, p. 695 ; b) Yamashita M., Misawa T., Oh S.J., Balasubramanian R., Cook D.C., *Corrosion Engineering*, **2000**, 49, p. 133 ; c) Yamashita M., Miyuki H., Matsuda Y., Nagano H., Misawa T., *Corrosion Science*, **1994**, 36, p. 283.
- [6] Lair V., Antony H., Legrand L., Chausse A., *Corrosion Science*, **2006**, 48, p. 2050.
- [7] a) Piaszkowsky J., *Archaeomaterials*, **1989**, 3, p. 47 ; b) Stewart J.W., Charles J.A., Wallach E.R., *Materials Science and Technology*, **2001**, 16, p. 291.
- [8] Misawa T., Asami K., Hashimoto K., Shimodaira S., *Corrosion Science*, **1974**, 14, p. 279.
- [9] a) Dillmann P., Balasubramanian R., Beranger G., *Corrosion Science*, **2002**, 44, p. 2231 ; b) Balasubramanian R., Ramesh Kumar A.V., *Corrosion Science*, **2000**, 42, p. 2085 ; c) Balasubramanian R., Ramesh Kumar A.V., *Corrosion Science*, **2003**, 45, p. 2451.
- [10] Misawa T., Kyuno T., Suetaka W., Shimodaira S., *Corrosion Science*, **1971**, 11, p. 35.
- [11] Monnier J., Reguer S., Vantelon D., Dillmann P., Neff D., Guillot I., *Appl. Phys. A*, **2010**, 99, p. 399.
- [12] Reguer S., Mirambet F., Dooryhee E., Hodeau J.-L., Dillmann P., Lagarde P., *Corrosion Science*, **2009**, 51, p. 2795.
- [13] Vega E., Dillmann P., Fluzin P., *Revue d'Archéométrie*, **2002**, 26, p. 197.
- [14] Monnier J., Bellot-Gurlet L., Baron D., Neff D., Guillot I., Dillmann P., *Journal of Raman Spectroscopy*, **2011**, 42(4), p. 773.



J. Monnier



D. Vantelon



S. Reguer



P. Dillmann

Judith Monnier est maître de conférences à l'ICMPE, Université Paris-Est Créteil¹.

Delphine Vantelon est scientifique de la ligne LUCIA et **Solenn Reguer**, scientifique de la ligne DiffAbs, au synchrotron SOLEIL².

Philippe Dillmann (auteur correspondant) est directeur de recherche au CEA Saclay³.

¹ ICMPE, UMR 7182 CNRS/Université Paris-Est Créteil, 2-8 rue Henri Dunant, F-94320 Thiais.

² Synchrotron SOLEIL, Saint-Aubin, BP 48, F-91192 Gif-sur-Yvette Cedex.

³ LAPA SIS2M UMR 3299 CEA/CNRS et IRAMAT UMR 5060 CNRS, CEA Saclay, F 91191 Gif-sur-Yvette Cedex.
Courriel : philippe.dillmann@cea.fr