

## **Réactivité de deux oxy-hydroxydes de fer à des conditions climatiques imposées**

*Une étude sur la goethite  $\alpha$ -FeOOH et la lépidocrocite  $\gamma$ -FeOOH, omniprésentes dans  
les mécanismes de corrosion atmosphérique et archéologique*

Mémoire présenté par :

Favre Julien

Pour l'obtention du

Bachelor of Arts HES-SO en Conservation  
Objets scientifiques, techniques et horlogers

Année académique 2023-2024

Remise du travail : 15.07.2024

Défense du travail (orale) : 26.08.2024

Nombre de pages : 155

HE-Arc CR, Bachelor of Arts HES-SO en Conservation

Favre Julien, Réactivité de deux oxy-hydroxydes de fer à des conditions climatiques imposées, 15.07.2024

## **Engagement**

« J'atteste que ce travail est le résultat de ma propre création et qu'il n'a été présenté à aucun autre jury que ce soit en partie ou entièrement. J'atteste également que dans ce texte toute affirmation qui n'est pas le fruit de ma réflexion personnelle est attribuée à sa source et que tout passage recopié d'une autre source est en outre placé entre guillemets. »

Date et signature :

## REMERCIEMENTS

Je remercie tous les membres de l'équipe CORINT (financé par le Fonds National Suisse, numéro de subvention : 205883) sans qui ce travail n'aurait pas été possible. Tout particulièrement, j'adresse une immense gratitude à Mme Elodie Granget (conservatrice-restauratrice et assistante de recherche à l'UR-Arc pour le projet CORINT) qui a encadré ce travail de Bachelor. Merci pour toutes les relectures, pour le Raman et pour sa disponibilité.

Je tiens également à remercier :

- Dre Laura Brambilla (scientifique de la conservation à l'UR-Arc et coordinatrice du projet CORINT-WP4) pour la supervision du travail, les relectures et ses conseils avisés ;
- M. Ocon Cocen (doctorant pour le projet CORINT) pour son aide au laboratoire lors de la synthèse de la lépidocrocite et pour le MEB ;
- Mme Lidia Mathys (collaboratrice technique au laboratoire de l'UR-Arc) pour ses conseils sur les manipulations de laboratoire et sa bonne humeur.

Je remercie tous les membres du collège de diplôme pour le suivi durant la préparation du travail de diplôme :

- Dr Régis Bertholon (responsable du domaine conservation-restauration et enseignant) ;
- Mme Bluenn Boulangé (maître d'enseignement HES CR) ;
- M. Thierry Jacot (maître d'enseignement HES CR) ;
- Mme Janine Meier (conservatrice-restauratrice au Musée Historique de Bâle) ;
- M. Tobias Schenkel (maître d'enseignement HES CR).

J'adresse des remerciements à Dr Régis Bertholon pour ses conseils sur l'organisation du plan de mon travail.

J'adresse des remerciements particuliers à M. Olivier Berger (conservateur-restaurateur) pour la relecture de ce travail mais surtout pour tout ce qu'il m'a appris au fil des années.

Enfin, je remercie mes frères et sœurs pour les relectures, mes parents pour leur soutien et Céline pour tout le reste, en général.

# Table des matières

<b>Remerciements</b> .....	<b>1</b>
<b>Corrigendum</b> .....	<b>5</b>
<b>Résumé</b> .....	<b>6</b>
<b>Abstract</b> .....	<b>7</b>
<b>Introduction générale</b> .....	<b>8</b>
<b>Contexte</b> .....	<b>9</b>
1    CORINT .....	9
1.1    Axes de travail de l'UR-Arc CR .....	9
1.2    Imagerie NX-CT .....	10
1.3    Problématiques .....	11
1.3.1    Stabilité des échelles de référence .....	11
1.3.2    Hygroscopicité des produits de corrosion.....	11
1.3.3    Réactivité des produits de corrosion en présence de fer .....	12
2    Objectifs .....	12
<b>Chapitre 1 Etude bibliographique des mécanismes de corrosion</b> .....	<b>13</b>
3    Corrosion .....	13
3.1    Atmosphérique .....	15
3.1.1    Cycles humidité-séchage .....	16
3.1.2    Schémas réactionnels .....	18
3.2    Archéologique.....	18
3.2.1    Corrosion active.....	21
3.3    Goethite et lépidocrocite.....	21
3.4    Hygroscopicité .....	22
4    Méthodes de suivi du comportement de produits de corrosion.....	22
5    Synthèse bibliographique .....	23
<b>Chapitre 2 – Méthode et expérimentation</b> .....	<b>25</b>
6    Objectifs des expériences .....	25
7    Installation des expériences .....	26
7.1    Préparation des produits de corrosion .....	29
7.1.1    Goethite « industrielle » .....	29
7.1.2    Synthèse de la lépidocrocite .....	29
7.2    Préparation des substrats ferreux.....	30

7.3	Préparation chambres humides .....	30
7.3.1	Choix de la méthode .....	30
7.4	Bilan .....	31
8	Description des techniques de documentation .....	32
8.1	Documentation visuelle .....	32
8.2	Pesées .....	33
8.3	Suivi de la consommation d'oxygène .....	33
8.4	Analyses $\mu$ Raman.....	33
8.5	Déroulement des opérations .....	34
<b>Chapitre 3 – Résultats .....</b>		<b>35</b>
9	Morphologie.....	36
9.1	Photographie .....	36
9.2	Microscopie .....	37
9.2.1	Microscope optique numérique .....	37
9.2.2	Microscope électronique à balayage (MEB).....	39
10	Réactivité des produits étudiés .....	42
10.1	Variation de poids.....	43
10.2	Consommation d'oxygène .....	44
10.3	Evolution de la composition chimique.....	45
<b>Chapitre 4 – Discussion.....</b>		<b>48</b>
11	Hygroscopicité .....	48
12	Réactivité.....	48
12.1	Poudres de goethite G11-20 et lépidocrocite L11-20 .....	49
12.2	Témoins : substrats ferreux F1-5 .....	49
12.3	Goethite sur substrat ferreux G1-10.....	49
12.4	Lépidocrocite sur substrat ferreux L1-10 .....	49
12.4.1	Rouille du substrat.....	50
12.4.2	Evolution de la poudre .....	51
13	Synthèse finale.....	52
13.1	Pistes d'amélioration .....	53
<b>Conclusion.....</b>		<b>54</b>
<b>Bibliographie.....</b>		<b>55</b>
<b>Crédits photographiques.....</b>		<b>61</b>
<b>Liste des abréviations et caractères .....</b>		<b>62</b>
<b>Glossaire .....</b>		<b>63</b>
<b>Liste des figures .....</b>		<b>64</b>

<b>Liste des tableaux .....</b>	<b>70</b>
<b>Liste des graphiques .....</b>	<b>71</b>
<b>Liste des équations .....</b>	<b>73</b>
<b>Annexes.....</b>	<b>74</b>
I. Divers.....	74
II. Corrosion atmosphérique .....	77
III. Corrosion archéologique .....	80
IV. Matériel .....	82
V. Synthèse lépidocrocite .....	85
VI. Préparation substrats ferreux .....	89
VII. Préparation chambres climatiques .....	92
VIII. Morphologie des échantillons .....	97
IX. Hygroscopicité et consommation d'oxygène .....	123
X. Spectres $\mu$ Raman .....	133

## CORRIGENDUM

24.09.2024

Le *corrigendum* suivant répertorie les différentes modifications apportées, selon des éléments relevés par le jury après la défense. Les fautes de syntaxe et d'orthographe ne sont pas mentionnées.

- P. 9 : Référence à une fiche du projet CORINT, rajoutée en annexes.
- P. 20 : Définition d'un mécanisme de corrosion archéologique (Selwyn *et al* 1999) nuancé.
- P. 26 : Justification de l'utilisation de bocaux « surdimensionnés ».
- P. 52 : Précision quant à l'absence de l'hydroxyde de fer II ( $\text{FeOH}_2$ ) au  $\mu$ Raman.
- P. 53 : Ajout d'un sous-chapitre (13.1) incluant des pistes d'amélioration aux expériences menées.
- P. 53 : Précision sur les mécanismes de transformation de la lépidocrocite en goethite.
- P. 54 : Refonte complète de la conclusion.
- P. 78 : Précision concernant la présence d'akaganéite ( $\beta\text{-FeOOH}$ ) dans les milieux ruraux.
- P. 86 : Justification de l'absence de chlorure de fer II dihydraté après la synthèse de la lépidocrocite.
- P. 112-122 : Ajout de l'hygrométrie à laquelle ont été soumis les échantillons dans les titres des figures.

## RÉSUMÉ

Ce travail de Bachelor traite de l'impact de l'humidité relative sur des produits de corrosion, en particulier pour des objets archéologiques ferreux.

L'hygroscopicité de certains produits est particulièrement importante pour la prise en charge des objets archéologiques en sortie de fouilles. En effet, la prise ou perte de volume de certains produits, à la suite de changements hygrométriques importants, peuvent causer des dégâts mécaniques voire des pertes de matière sur les objets archéologiques.

Les produits de corrosion d'intérêt pour ce travail sont la goethite ( $\alpha$ -FeOOH) et la lépidocrocite ( $\gamma$ -FeOOH), deux oxy-hydroxydes de fer omniprésents sur les artefacts ferreux dégradés. Des expériences en laboratoire ont permis de caractériser l'hygroscopicité de poudres de produits de corrosion de synthèse et l'impact qu'elle peut causer lorsque ces poudres sont en contact avec du fer.

40 échantillons de poudres de goethite et de lépidocrocite ont été exposés à diverses humidités relatives et étudiés grâce à des mesures de consommation d'oxygène, des pesées ainsi qu'avec une documentation photographique, au microscope optique et électronique et au  $\mu$ Raman.

La première expérience mesure l'hygroscopicité et la stabilité de poudres pures, placées dans 5 plages de conditions hygrométriques différentes. La poudre de goethite pure s'est avérée stable en tous points. La poudre de lépidocrocite pure a montré une importante capacité d'absorption d'eau et une stabilité chimique.

Dans les mêmes conditions climatiques, la deuxième expérience cherche à caractériser la réactivité du fer en présence de goethite et de lépidocrocite. Ce corpus d'échantillon est composé des mêmes poudres mais déposées sur des plaques en acier faiblement allié. Les poudres ont été retirées des plaques d'acier à la fin de l'expérience afin d'étudier l'état de surface du fer. La goethite n'initie pas de processus de corrosion, alors qu'une réactivité de la lépidocrocite vis-à-vis du fer est observée dès 40% d'humidité relative. Celle-ci peut être causée par l'hygroscopicité du produit qui provoque une réaction classique de corrosion dans un système oxygéné et humide (rouille). D'autres évolutions chimiques ont été remarquée, comme une réaction de transformation solide de la lépidocrocite en goethite ou une réaction de réduction de la lépidocrocite dans un environnement humide qui peut provoquer l'oxydation du fer, impliquant l'apparition de nouveaux produits de corrosion.

## ABSTRACT

This Bachelor's thesis explores the impact of relative humidity on corrosion products, particularly concerning ferrous archaeological artifacts. The hygroscopic nature of certain products is especially crucial for the care of archaeological objects once they are excavated. Significant changes in humidity can lead to volume expansion or contraction in these products, potentially causing mechanical damage or material loss to the artifacts.

The corrosion products of interest in this study are goethite ( $\alpha$ -FeOOH) and lepidocrocite ( $\gamma$ -FeOOH), two iron oxyhydroxides commonly found on degraded ferrous artefacts. Laboratory experiments were conducted to characterise the hygroscopicity of synthetic corrosion product powders and their impact when in contact with iron.

A set of 40 powder samples of goethite and lepidocrocite was exposed to various relative humidity and monitored using oxygen consumption measurements, weighing and photographic documentation, optical and electron microscopy and  $\mu$ Raman spectroscopy.

The first experiment measured the hygroscopicity and stability of pure powders placed in 5 different hygrometric conditions. Pure goethite powder remained stable under all conditions, while lepidocrocite powder showed water absorption and chemical stability.

Under the same climatic conditions, the second experiment sought to characterise the reactivity of goethite and lepidocrocite. These samples were composed of the same powders but deposited on low-alloy steel plates. The powders were removed from the steel plates at the end of the experiment to study the iron surface. Goethite did not initiate any corrosion processes, whereas lepidocrocite showed reactivity towards iron at 40% relative humidity and above. This may be due to the hygroscopicity of the product, which triggers a typical corrosion reaction of a moist and oxygenated system (rust). Further chemical changes are possible when lepidocrocite is in contact with iron, such as solid transformation reaction into goethite or its reduction in a humid environment. The latter can cause the oxidation of iron, and the formation of new corrosion products.

## INTRODUCTION GÉNÉRALE

Ce travail s'inscrit dans le cadre d'un *Bachelor of Arts* HES-SO en Conservation à la Haute-Ecole Arc de Neuchâtel. Il est effectué en collaboration avec le projet CORINT WP-4, qui étudie les processus de corrosion d'objets archéologiques ferreux.

Cette thèse contribue à la recherche appliquée en conservation, au niveau du comportement des oxydes ou/et hydroxydes de fer présents sur les artefacts ferreux\*<sup>1</sup> multiséculaires. L'objectif principal est de déterminer l'hygroscopicité d'une poudre de produit de corrosion de fer et ce que cela implique. Cette réalisation est possible grâce à l'étude de composés synthétiques en conditions de laboratoire. Ainsi, un corpus d'échantillons est mis en vieillissement artificiel et leur comportement est étudié grâce à des mesures de consommation d'oxygène, de pesées ainsi que de documentation visuelle et analytique. Pour finir, des hypothèses sont pensées d'après les résultats de l'expérience, grâce à un rassemblement de compétences issues de la littérature existante ou du personnel scientifique affilié à cette étude.

Le présent travail s'articule en quatre chapitres précédés d'une mise en contexte. Le premier chapitre propose des clés de compréhension pour la suite du travail, grâce à une synthèse de la bibliographie au sujet des processus de corrosion et les produits qu'ils génèrent. Le second présente les différentes étapes et matériel nécessaire au déroulement de l'expérience. Le troisième expose les résultats au travers des différentes techniques de suivi et de documentation. Ces données sont finalement discutées dans le quatrième chapitre.

---

<sup>1</sup> Tous les mots suivis d'un astérisque ont une définition dans le glossaire (Glossaire, p.62).

## CONTEXTE

### 1 CORINT

Ce travail s'inscrit dans le projet CORINT (Elucidating by CORrosion by IN-situ Tomography)<sup>2</sup> financé par le Fond National Suisse. Il s'agit d'un programme en collaboration avec plusieurs institutions telles que l'École polytechnique fédérale de Lausanne (EPFL), le Paul Scherrer Institut (PSI), la *Eidgenössische Technische Hochschule Zürich* (ETHZ), le Site et Musée romains d'Avenches (Aventicum, SMRA), la Nagra ainsi que la filière conservation-restauration de la Haute-Ecole Arc de Neuchâtel (HE-Arc CR). Le projet est donc pluridisciplinaire, faisant appel à plusieurs domaines pour étudier un même sujet : la corrosion des alliages ferreux en milieu opaque et poreux grâce à des techniques d'imagerie multimodales non-invasives, la tomographie des rayons-X et neutronique. CORINT se divise ainsi en quatre axes de travail (*work packages* WP) :

- WP-1 : Développement de tomographies multimodales pour étudier la corrosion sur site ;
- WP-2 : Etude des cinétiques de corrosion du fer enfoui et du phénomène de transport dans un medium poreux ;
- WP-3 : Mécanismes de corrosion de l'acier dans des medium hétérogènes et poreux dans le génie civil ;
- WP-4 : Gestion de la corrosion sur les sites archéologiques et pour la conservation des objets archéologiques.

#### 1.1 Axes de travail de l'UR-Arc CR

L'unité de recherche de la Haute-Ecole Arc CR (UR-Arc CR) est en charge du 4<sup>e</sup> axe de travail (WP-4) de ce projet, qui consiste à étudier les changements survenant sur les objets archéologiques ferreux durant leur période d'enfouissement, mais également lors de leur contact avec l'atmosphère après leur sortie du sol. Ce travail de recherche se base sur l'utilisation d'imagerie multimodale, la tomographie des rayons X et neutronique (NX-CT), appliquée directement sur les objets sortis de fouille, avec encore une partie du sol adhérent à l'objet, en combinaison avec des méthodes traditionnelles de laboratoire, notamment spectroscopiques et électrochimiques. L'UR-Arc CR collabore ainsi avec l'Institut Paul Scherrer (PSI) sur l'axe de travail WP1, dans le but de développer et optimiser ces techniques d'imagerie tomographique pour l'étude des objets archéologiques en fer.

Les objectifs de l'UR Arc CR dans ce projet peuvent être résumés ainsi :

- WP4 / WP1 : Optimiser la NX-CT pour l'analyse non-invasive des objets archéologiques ;
- Comprendre les mécanismes de corrosion en enfouissement par des moyens électrochimiques et imagerie multimodale sur des échantillons modèles simplifiés et vrais objets archéologiques ;

---

<sup>2</sup> Figure 22, p.73

- Étudier les changements qui surviennent sur les objets sortis du sol, une fois exposés à de nouveaux environnements ou traitements durant les différentes étapes de conservation qui suivent ;
- Développer un modèle informatique simulant les changements mécaniques et chimiques survenant durant l'enfouissement pour comprendre l'impact des changements du terrain sur les objets encore enfouis.

## 1.2 Imagerie NX-CT

La tomographie neutronique et la tomographie par rayons X sont deux techniques d'imagerie non-invasives par transmission. La tomographie consiste à prendre plusieurs projections à travers un objet qui est à chaque fois tourné de quelques degrés sur 360°. Le volume est ensuite reconstruit par ordinateur.<sup>3</sup>

Ces deux techniques sont basées sur l'atténuation d'un faisceau à travers l'objet étudié. Pour les rayons X, l'atténuation dépend de la densité et du numéro atomique des éléments traversés, tandis qu'en imagerie par neutrons, l'atténuation dépend des interactions spécifiques des neutrons avec les noyaux atomiques, particulièrement sensibles aux éléments légers (Figure 1).<sup>4</sup>

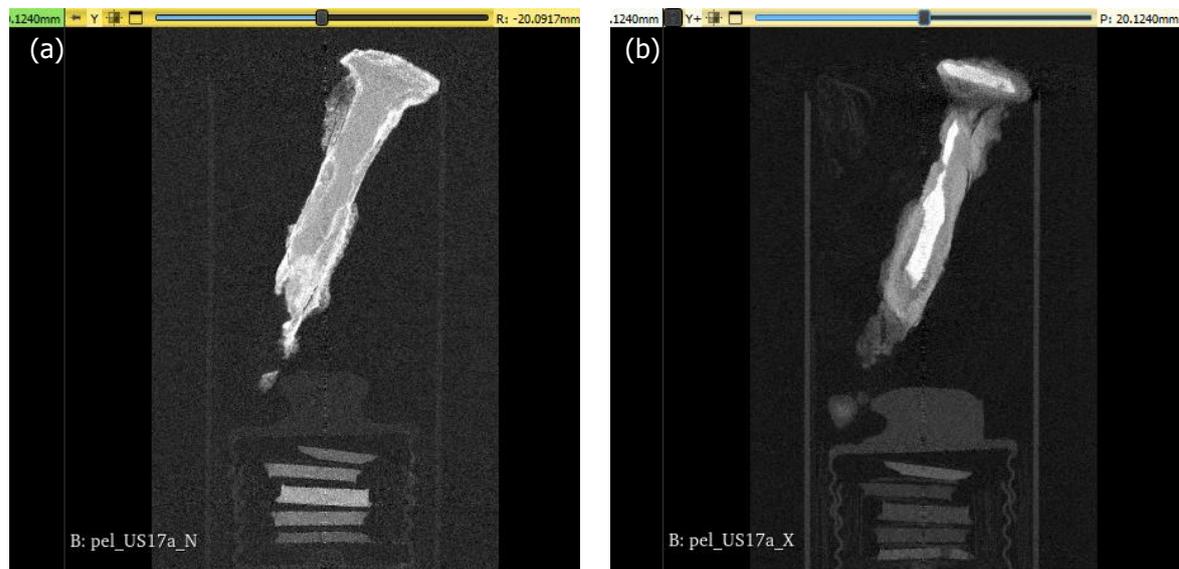


Figure 1 Tomographes aux neutrons (a) et aux rayons X (b) de deux clous artificiellement insérés dans un cylindre de sol. Les pastilles de produit de corrosion synthétique sont visibles au bas des clichés.

<sup>3</sup> Vontobel *et al.* 2006.

<sup>4</sup> Vontobel *et al.* 2006.

Combinées par fusion de données (NX-CT : *neutron and X-rays computed tomography*), ces deux méthodes donnent une vision complète de l'objet étudié.

Cependant on obtient une image avec différents degrés d'atténuation (« niveau de gris »), qui ne correspondent pas à des analyses élémentaires ou moléculaires. Il est donc nécessaire pour le projet CORINT de pouvoir associer ces niveaux de gris avec des phases de corrosion précises. Il a été démontré qu'il est possible de mettre en évidence les zones de corrosion active contenant des chlorures grâce à la comparaison avec des poudres de produits de corrosion de référence qui aide grandement à l'identification des phases mises en évidence par la NX-CT.<sup>5</sup>

### 1.3 Problématiques

Trois problématiques liées à l'interprétation des niveaux de gris dans les imageries NX-CT sont à la source de ce travail. Elles ont en commun le manque de données existantes liées à l'hygroscopicité des produits de corrosion et ce qu'il implique.

#### 1.3.1 Stabilité des échelles de référence

Des poudres de produits de corrosion de référence sous forme de pastille<sup>6</sup> sont utilisées systématiquement dans les prises d'imagerie NX-CT du projet CORINT. Entre une session de prise d'imagerie au PSI à Villigen en Suisse et une seconde, il se déroule parfois plusieurs mois. Ces pastilles peuvent être soumises entre autres à des hygrométries variables durant leur manipulation. Il est important de déterminer si le contact avec l'air ambiant peut provoquer une modification chimique.

#### 1.3.2 Hygroscopicité des produits de corrosion

Jacot-Guillarmod *et al.*<sup>7</sup> ont étudié les strates de corrosion de clous archéologiques romains avec les techniques d'imagerie NX-CT. Les niveaux de gris des strates de corrosion ont été comparés à ceux de produit de corrosion pures de référence. L'eau a une grande influence sur les images neutroniques<sup>8</sup> et n'a pas été prise en compte. Il est donc indispensable de connaître les courbes d'hydratation des pastilles de produits de corrosion.

L'étude comparative du comportement hygroscopique des différents produits de corrosion ferreux peut permettre de clarifier l'interprétation de polymorphes\* tels que la goethite et la lépidocrocite à l'imagerie NX-CT.

---

<sup>5</sup> Jacot-Guillarmod *et al.* 2019.

<sup>6</sup> Figure 23, p.74.

<sup>7</sup> Jacot-Guillarmod *et al.* 2019.

<sup>8</sup> Paul Scherrer Institut 2007.

### 1.3.3 Réactivité des produits de corrosion en présence de fer

Outre des prises de volumes, l'hygroscopicité d'un produit de corrosion pourrait induire des réactions chimiques dans un mécanisme de corrosion complet. C'est pourquoi l'étude de la réactivité d'un produit de corrosion au contact d'une source de fer permet de clarifier l'impact de son absorption d'eau.

## 2 Objectifs

En réponse à la problématique présentée, l'objectif global de cette étude est de caractériser l'hygroscopicité de produits de corrosion et les impacts qui en découlent. L'expérience doit être reproductible par l'équipe CORINT afin d'étudier d'autres produits de corrosion. Ce travail peut ainsi être divisé en trois étapes :

- (1) Développement d'une méthode de mise en vieillissement à différentes hygrométries adaptée à des produits de corrosion ferreux ;
- (2) Le suivi du comportement des échantillons, restitué sous forme de courbes de consommation d'oxygène, courbes de différences de poids, caractérisation visuelle (photographies et microscope optique et électronique) et caractérisation chimique (spectres Raman) ;
- (3) La discussion des résultats avec les membres de l'équipe CORINT et grâce à la littérature.

## Chapitre 1 ETUDE BIBLIOGRAPHIQUE DES MECANISMES DE CORROSION

### 3 Corrosion

Corroder correspond selon une définition du dictionnaire, à « Détruire lentement, progressivement, par une action chimique »<sup>9</sup>. Ce type de processus chimique intervient sur différents matériaux, mais est relié fréquemment dans le langage courant aux métaux, et plus rarement au verre.

Il se forme généralement sur un objet en fer après un certain moment une rouille\* plus ou moins protectrice<sup>10</sup>. Ce produit est composé d'oxydes et/ou d'hydroxydes de fer.

Il existe une grande variété d'oxydes et hydroxydes de fer qui sont qualifiés différemment selon leur origine, leur utilité ou leur stabilité. Par exemple, un oxyde ou hydroxyde de fer peut être employé lorsqu'il est issu d'un minerai de fer pour la fabrication de fer ou qualifié de rouille ou produit de corrosion de fer lorsqu'il se forme involontairement sur un objet ferreux. Il peut aussi être qualifié de patine\* s'il s'avère stable et semble marquer une certaine ancienneté. Ces oxydes et hydroxydes de fer peuvent également être employés en tant que pigment, ou encore dans des domaines en lien à la médecine ou l'agriculture.<sup>11</sup> Par exemple, l'hématite, un oxyde de fer ( $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ ), est qualifié par des artistes-peintre d'ocre rouge<sup>12</sup>, mais il s'agit bien de la même espèce chimique qui pourrait se former sur des clous archéologiques ou une balustrade en extérieur. Un nombre limité de ces oxydes ou hydroxydes de fer ont aujourd'hui été recensés issus de milieux différents mais d'espèces chimiques identiques.

Les domaines liés à l'industrie ou l'artisanat parlent de produits de corrosion, indiquant ainsi par ces termes qu'ils sont tous des espèces chimiques issus d'une problématique identique : la corrosion.

Turgoose<sup>13</sup> répertorie quatre étapes se déroulent lors de la formation de produits de corrosion :

- (1) Dissolution du fer<sup>14</sup> ;
- (2) Migration des ions ferreux ;
- (3) Oxydation des ions ferreux en ferrique\*<sup>15</sup> ;
- (4) Précipitation des produits de corrosion, formation de la « rouille »<sup>16</sup>.

---

<sup>9</sup> Le Petit Robert 2020, p.552.

<sup>10</sup> Scott et Eggert 2009, p.109.

<sup>11</sup> Cornell et Schwertmann 2003, p.2.

<sup>12</sup> Scott et Eggert 2009, p.40.

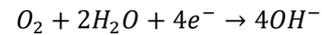
<sup>13</sup> Turgoose 1993.

<sup>14</sup> Équation II, p.13

<sup>15</sup> Équation III, p.13

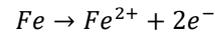
<sup>16</sup> Équation IV, p.13

Demi-réaction, réduction (cathode)



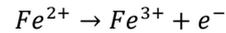
Équation I Réduction O<sub>2</sub>.

Demi-réaction, oxydation (anode)



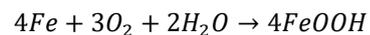
Équation II Dissolution du fer.

Demi-réaction d'oxydation Fe<sup>2+</sup> (anode)



Équation III Oxydation des ions ferreux.

Réaction bilan de corrosion



Équation IV Précipitation des produits de corrosion.

Comme tous les mécanismes de corrosion sur les métaux, il s'agit d'un processus électrochimique avec une cathode\* (Équation I), une anode\* (Équation II) et un électrolyte (H<sub>2</sub>O). L'électrolyte est la solution aqueuse en contact avec le métal qui permet par sa conductivité le transfert d'électron et donc une réaction. Il peut être sous forme d'une fine couche d'eau à la surface ou absorbé par les produits de corrosion déjà présents. Ces conditions peuvent changer selon plusieurs paramètres, par exemple des polluants tels que des sulfates SO<sub>4</sub><sup>2-</sup> ou des chlorures Cl<sup>-</sup> dissous dans l'électrolyte ou dans la corrosion elle-même. La présence de ces anions\* est connue pour augmenter radicalement la corrosion du fer.<sup>17</sup> Le processus électrochimique de corrosion produit des oxydes ou/et des hydroxydes de fer. Le tableau ci-dessous (Tableau 1) regroupe une sélection des oxydes et hydroxydes de fer<sup>18</sup> les plus fréquemment trouvés dans les corrosions développées sur des objets ferreux et dont il pourrait être question dans ce travail.

---

<sup>17</sup> Graedel et Frankenthal 1990.

<sup>18</sup> Cornell et Schwertmann 2003.

Tableau 1 Oxy-hydroxydes, oxydes et hydroxydes de fer.

Nom	Composition
Goethite	$\alpha$ -FeOOH
Akaganéite	$\beta$ -FeOOH
Lépidocrocite	$\gamma$ -FeOOH
Lépidocrocite réduite <sup>19,20</sup>	$\gamma$ -Fe.OH.OH ou $\gamma$ -Fe(OH) <sub>2</sub>
Ferroxhyte	$\delta$ -FeOOH
Ferrhydrite	Fe <sub>5</sub> HO <sub>8</sub> · 4H <sub>2</sub> O
Oxy-hydroxyde de fer amorphe <sup>21</sup>	FeO <sub>x</sub> (OH) <sub>2x-3</sub> où $0 < x < 1$
Magnétite	Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub> (Fe <sup>2+</sup> Fe <sup>3+</sup> <sub>2</sub> O <sub>4</sub> )
Hématite	$\alpha$ -Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>
Maghémite	$\gamma$ -Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>

La goethite et la lépidocrocite, les deux produits de corrosion étudiés dans ce travail seront décrits plus en détail dans le chapitre 3.3.

Les mécanismes de corrosion diffèrent selon les interactions entre un métal et son environnement et sont dans ce travail divisés en deux grandes catégories : la corrosion atmosphérique et la corrosion archéologique.

### 3.1 Atmosphérique

Les processus de corrosion dits « atmosphériques » sont ceux qui se développent au contact de l'air ambiant, que ce soit en extérieur ou sous abri, en général lorsqu'un film d'eau fin se forme à la surface d'un métal. Ces mécanismes sont généralement divisés selon les environnements ruraux, urbains, marins et industriels. Ces classifications sont faites selon les typologies de polluants qui y ont été répertoriées.<sup>22</sup> Certaines études<sup>23</sup> ont effectué des expériences en laboratoire reproduisant des polluants atmosphériques et leur interaction avec des métaux ou des produits de corrosion. Ces auteurs concluent systématiquement à des augmentations des processus de corrosion lors de la présence de polluants.

La principale particularité des mécanismes de corrosion atmosphérique est la formation de films aqueux à la surface des objets métalliques par condensation de l'humidité dans l'air ou la pluie. Contrairement à la corrosion en immersion<sup>24</sup>, ce film peut être plus ou moins épais ou actif et ce pour des durées

<sup>19</sup> Stratmann 1990.

<sup>20</sup> Hoerlé *et al.* 2004.

<sup>21</sup> Misawa *et al.* 1974a.

<sup>22</sup> Bryson, 1987, p.1226.

<sup>23</sup> Graedel et Frankenthal 1990, Yamashita *et al.* 2005, Chandler 1966, Bernardi *et al.* 2008, Arroyave *et al.* 1995.

<sup>24</sup> Evans 1960, p. 482.

variables. Ces données varient selon les conditions météorologiques telles que l'humidité relative, la température de l'air, le vent ou encore les fréquences de pluie.<sup>25</sup>

L'épaisseur du film d'eau, ou de l'électrolyte, dépend donc de la condensation de l'humidité relative sur le métal, mais également de la présence de substances hygroscopiques à la surface, comme de poussière ou parfois des produits de corrosion eux-mêmes<sup>26</sup>. La poussière peut être de composition très variable mais peut contenir des substances corrosives<sup>27</sup> provoquant des variations de pH\* ou une plus grande conductivité au sein de l'électrolyte. Evans<sup>28</sup> remarque que la première corrosion formée peut absorber l'humidité de l'air même lorsqu'elle est assez faible. Cette concentration d'eau à la surface permet la dissolution des polluants de l'air ou de créer des zones localement très humides.

Afin d'aller plus loin dans la composition des strates de corrosion atmosphérique, un récapitulatif bibliographique est disponible en annexes<sup>29</sup>.

La perpétuation de la corrosion en atmosphère est causée par des éléments oxydants tels que la réduction de l'oxygène de l'air<sup>30</sup> ou la réduction des espèces chimiques dans les strates de corrosion. Plusieurs réactions électrochimiques et chimiques sont possibles.

### 3.1.1 Cycles humidité-séchage

La réaction de réduction des produits de corrosion eux-mêmes est étroitement liée aux cycles appelés humidité-séchage, ubiquitaires lors de la corrosion en atmosphère. Ils ont été étudiés par Evans<sup>31</sup> dans les années 60, repris par Stratmann<sup>32</sup> et Cox et Lyon<sup>33</sup> dans les années 90 ainsi qu'Hoerlé et ses collaborateurs<sup>34</sup> en 2004. Le cycle humidité-séchage, *wet and dry* en anglais, est divisé en 3 étapes (Figure 2).

---

<sup>25</sup> Mendoza et Corvo 1999.

<sup>26</sup> Evans 1960, p. 481.

<sup>27</sup> Evans 1960, p. 494.

<sup>28</sup> Evans 1960, p.494.

<sup>29</sup> Annexe II, p.76

<sup>30</sup> Équation I, p.13

<sup>31</sup> Evans 1960, Evans 1922, Evans et Taylor 1972.

<sup>32</sup> Stratmann 1990.

<sup>33</sup> Cox et Lyon 1994a, Cox et Lyon 1994b.

<sup>34</sup> Hoerlé *et al.* 2004.

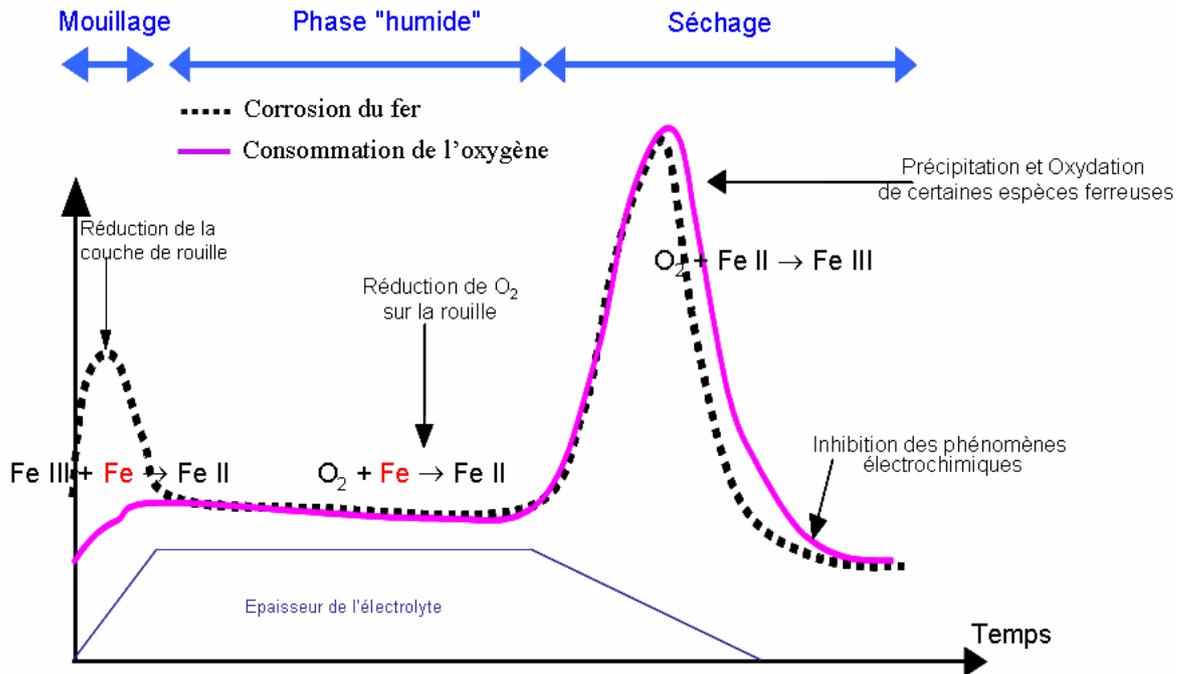
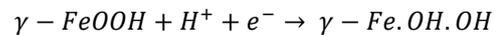


Figure 2 Cycle humidité-séchage.

Pendant la première étape de « mouillage », la dissolution anodique du fer (Équation II, p. 14) n'est pas provoquée par la réduction de l'oxygène de l'air (Équation I, p.14) mais par la réduction de la lépidocrocite selon (Équation V, p. 17)

Réduction (cathode)



Équation V Réduction de la lépidocrocite.

La formule  $\gamma - Fe.OH.OH$  est défendue par plusieurs auteurs<sup>35</sup> qui caractérisent le produit de lépidocrocite réduite, gardant la même structure cristalline que le produit mère, provoquant ainsi une plus grande porosité dans la même strate. Antony et ses co-auteurs<sup>36</sup> indiquent que la lépidocrocite peut également se réduire dans une strate de corrosion naturelle sur un objet archéologique ferreux par exemple.

Durant la deuxième phase « humide », la porosité créée durant la première phase permet l'accès au fer au dioxygène de l'air (Équation IV, p.14).

La phase de séchage est accompagnée par une diminution et une concentration de l'électrolyte, impliquant un pic de corrosion, et d'après Cox et Lyon la réoxydation des produits de corrosion réduits<sup>37</sup>.

<sup>35</sup> Hoerlé *et al.* 2004, Antony *et al.* 2004.

<sup>36</sup> Antony *et al.* 2004.

<sup>37</sup> Cox et Lyon 1994b.

### 3.1.2 Schémas réactionnels

Selon Misawa *et al.*, la lépidocrocite a tendance à se transformer en goethite en immersion à 25°C<sup>38</sup> en passant par la formation d'oxy-hydroxydes ferriques bruns ( $\text{FeO}_x(\text{OH})_{2x-3}$  où  $0 < x < 1$ ) (Figure 3). Dans d'autres travaux, les mêmes auteurs<sup>39</sup> ont analysé la formation de la rouille sur des échantillons d'acier non-alliés soumis à des conditions semi-rurales durant deux ans et demi. Ils concluent que la matrice de corrosion, avec quelques différences entre l'externe et l'interne, est composée entre 60 et 90% d'oxy-hydroxyde ferrique amorphe ( $\text{FeO}_x(\text{OH})_{2x-3}$  où  $0 < x < 1$ ), le reste de goethite et de lépidocrocite. Ils estiment que l'absorption d'eau par la couche de corrosion s'effectue par le produit de corrosion amorphe, car l'eau contenue par la lépidocrocite et la goethite est facile à éliminer. D'autres auteurs, à l'aide de l'infra-rouge à transformée de Fourier IRTF<sup>40</sup> ou de spectroscopie Raman<sup>41</sup>, repèrent également des oxy-hydroxydes ferriques amorphes<sup>42</sup>.

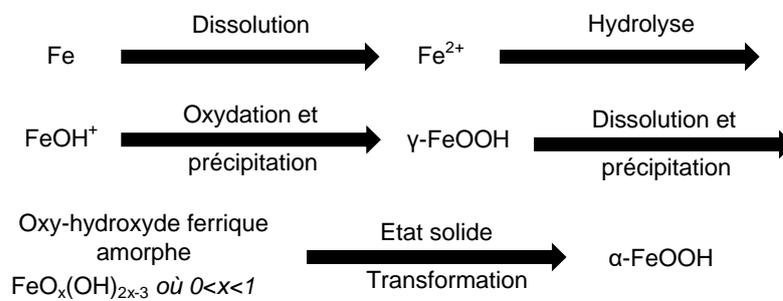


Figure 3 Représentation simplifiée de la formation des différents produits de corrosion et leur évolution selon Misawa *et al.* 1974a.

## 3.2 Archéologique

En préambule, il est bon de préciser que la majorité des objets ferreux archéologiques ont subi une première phase de corrosion atmosphérique pendant leur période d'utilisation jusqu'à l'abandon, ce qui ajoute une complexité à la modélisation des mécanismes de corrosion archéologiques. Ils débutent dès leur enfouissement et se déroulent en milieux opaques et sont par conséquent difficiles à observer (sol, sable, eau profonde). Les milieux d'enfouissement ont d'autres caractéristiques diverses bien différentes de la corrosion atmosphérique. Les caractéristiques principales des sols qui influencent les mécanismes de corrosion sont la densité, sa teneur en eau, son acidité ou sa basicité et la quantité de sels solubles présents<sup>43</sup>. Une augmentation des processus de corrosion a été remarquée depuis le début du 20<sup>e</sup> siècle

<sup>38</sup> Misawa *et al.* 1974a.

<sup>39</sup> Misawa *et al.* 1974b.

<sup>40</sup> Chen *et al.* 2005.

<sup>41</sup> Keiser *et al.* 1983.

<sup>42</sup> Graphique 26, p.132.

<sup>43</sup> Gerwinn 2000.

à cause des polluants atmosphériques rejetés près des villes, le sel de déneigement ainsi que les engrais pour l'agriculture.<sup>44</sup> Les réactions de corrosion qui se développent peuvent être plus ou moins importantes selon l'agressivité du sol. Les quatre phases de formation de produits de corrosion de Turgoose<sup>45</sup> déjà décrits précédemment sont la dissolution du fer (Équation II, p.14), la migration ou diffusion des ions ferreux, leur oxydation en ions ferriques (Équation III, p.14) et la précipitation après réaction avec des anions. L'impact morphologique du sol est aussi important, celui-ci se retrouve souvent entremêlé avec la formation des produits de corrosion, ce qui provoque une gangue\* volumineuse (Figure 4 (a)).

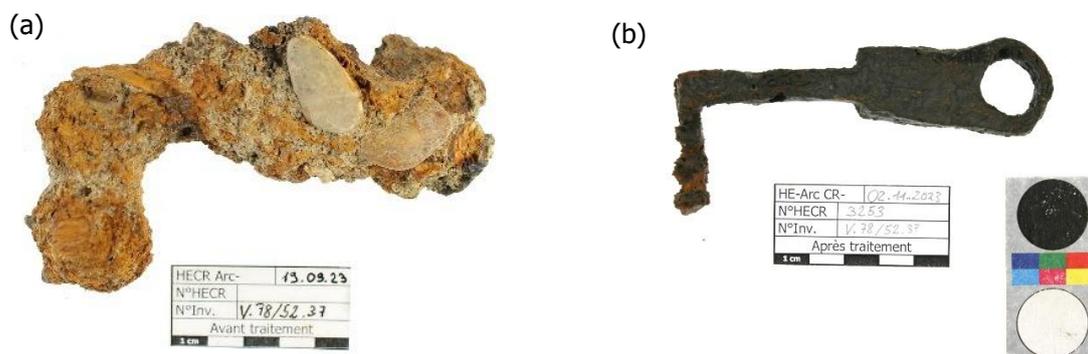


Figure 4 prises de vue photographiques d'une clé romaine issue d'une fouille de Vindonissa avant (a) et après (b) dégageant.

Selon la nature du sol, différents produits de corrosion se constituent, tels que des oxy-hydroxydes de fer (Goethite  $\alpha$ -FeOOH, Akaganéite  $\beta$ -FeOOH, Lépidocrocite  $\gamma$ -FeOOH), hydroxydes de fer ( $\text{Fe}(\text{OH})_2$ ), oxydes de fer (magnétite  $\text{Fe}_3\text{O}_4$ )<sup>46</sup>. Dans des milieux pauvres en oxygène et carbonatés, des carbonates de fer (sidérite  $\text{FeCO}_3$ ) ou des hydroxycarbonates (chukanovite  $\text{Fe}_2(\text{OH})_2\text{CO}_3$ ) peuvent également se former<sup>47</sup>. Turgoose estime qu'après une longue période d'enfouissement, les produits de corrosion thermodynamiquement les plus stables sont la magnétite dans des conditions avec très peu d'oxygène et la goethite lorsque l'aération est plus importante. On retrouve ainsi souvent la magnétite dense dans les strates de corrosion proches du métal et de la goethite plus poreuse et entremêlée de sédiments dans les strates externes. Il ajoute que d'autres oxy-hydroxydes de fer tels que la lépidocrocite sont présentes tant que les strates de corrosion ne sont pas à l'équilibre vis-à-vis de l'environnement.<sup>48</sup>

<sup>44</sup> Gerwin 2000.

<sup>45</sup> Turgoose 1993.

<sup>46</sup> Neff, *et al*/2005.

<sup>47</sup> Saheb *et al.* 2013.

<sup>48</sup> Turgoose 1993

Comme pour la corrosion atmosphérique, une revue de la littérature sur des processus de corrosion archéologique est disponible en annexes<sup>49</sup>.

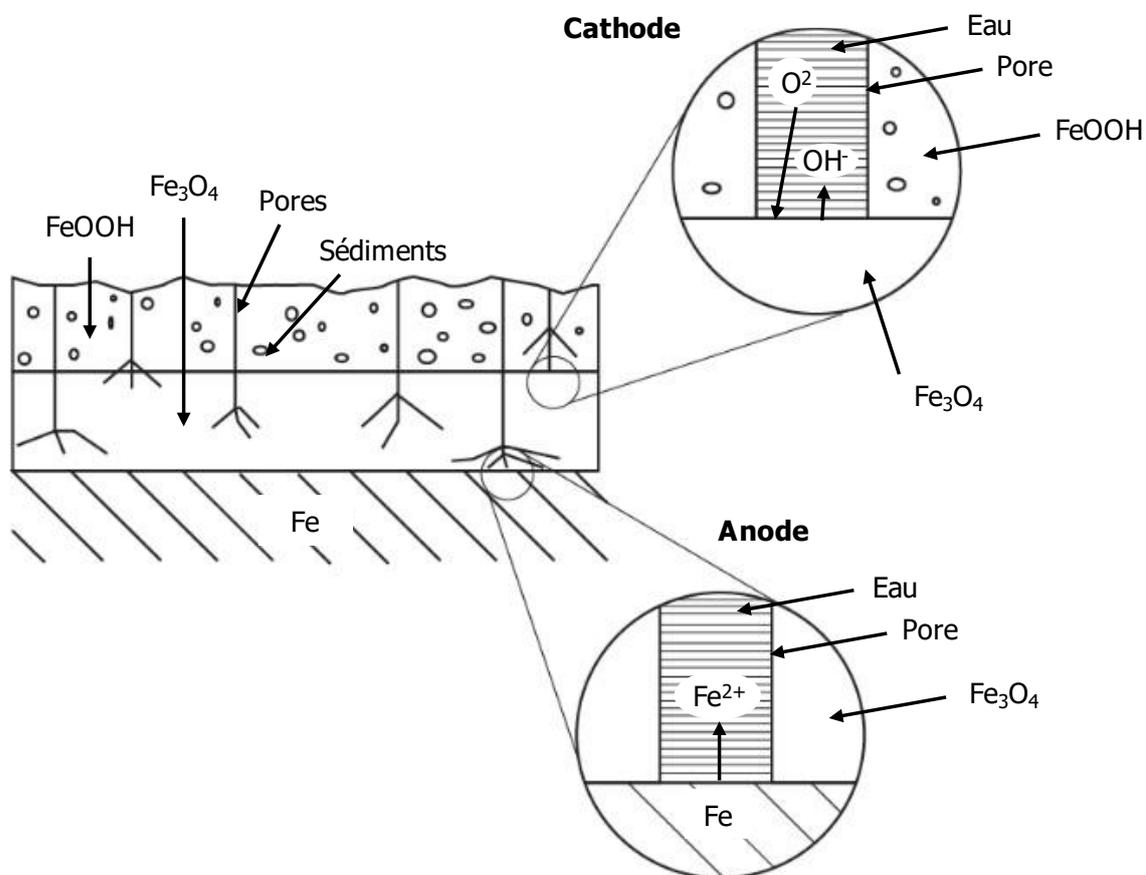


Figure 5 Représentation graphique montrant la séparation cathodique et anodique sur un objet en fer archéologique. Selon Selwyn *et al* 1999.

Un schéma ci-dessus (Figure 5) montre que les zones cathodiques et anodiques ne sont pas en contact direct lors d'une corrosion archéologique avancée<sup>50</sup>. La conductivité électrique du produit de corrosion sous-jacent, ici la magnétite  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  permet à l'oxygène de se réduire à sa surface (Équation I, p. 14), utilisant les électrons de l'oxydation du fer (Équation III, p.14) diffusés au travers de la magnétite.<sup>51</sup> L'un des problèmes principaux pour la conservation d'objets ferreux archéologiques est la présence de chlorures dans les phases de corrosion. Ils sont à la source de l'akaganéite, de l'hydroxychlorure de fer  $\beta\text{-Fe}_2(\text{OH})_3\text{Cl}$ <sup>52</sup> du chlorure de fer II  $\text{FeCl}_2$  et du chlorure ferrique  $\text{FeCl}_3$ <sup>53</sup>. C'est une corrosion dite active, hydrophile, infiltrée dans les porosités et craquelures des strates de corrosion et très invasive pour les alliages ferreux<sup>54</sup>.

<sup>49</sup> Annexe III, p.79.

<sup>50</sup> Selwyn *et al* 1999.

<sup>51</sup> Turgoose 1993.

<sup>52</sup> Réguer *et al.* 2007a.

<sup>53</sup> Turgoose 1993.

<sup>54</sup> Selwyn *et al* 1999.

### 3.2.1 Corrosion active

Lors de l'excavation d'objet ferreux archéologique, l'équilibre thermodynamique formé dans son lieu d'enfouissement est modifié brutalement. L'arrivée soudaine d'oxygène mêlé à l'humidité ambiante catalyse l'action des chlorures dans les processus de corrosion, pouvant aller jusqu'à la destruction de l'objet<sup>55</sup>. Afin de stopper ces mécanismes de corrosion sur des objets non-traités, deux solutions principales sont généralement mises en place :

- Stockage dans des enceintes étanches avec absorbeur d'oxygène<sup>56</sup> ;
- Stockage dans des enceintes avec une humidité relative basse contrôlée. Des études<sup>57</sup> ont démontré une réactivité par l'observation d'objets ferreux archéologiques contaminés de chlorures soumis à différentes hygrométries. Le suivi de l'évolution de la corrosion s'est fait grâce à des pesées successives et une mesure de la consommation d'oxygène dans une enceinte étanche. Un schéma récapitulatif des conditions hygrométriques idéales a été réalisé<sup>58</sup>.

Les conditions idéales à 20% d'humidité relative ne sont pas aisées à mettre en place, d'autant plus pour des objets en exposition. C'est pourquoi depuis plusieurs décennies, des processus de déchloruration dans les laboratoires de restauration archéologiques ont été mis en place. Plusieurs méthodes ont été développées pour extraire les chlorures du fer, par exemple la technique traditionnelle des bains de sulfites alcalins<sup>59</sup> ou plus récemment la stabilisation subcritique<sup>60</sup>. Ces méthodes sont conséquentes au niveau de leur mise en place mais permettent la pérennité dans des conditions atmosphériques normales des objets ferreux archéologiques.

## 3.3 Goethite et lépidocrocite

Comme décrit dans les paragraphes précédents, la goethite  $\alpha$ -FeOOH et la lépidocrocite  $\gamma$ -FeOOH sont couramment trouvées dans les faciès de corrosion atmosphérique et archéologique. Cependant, en tant que polymorphes, ces produits sont difficiles à différencier avec des techniques non-invasives telles que l'imagerie neutronique ou aux rayons-X. C'est pour ces raisons que ces deux produits de corrosion ont été choisis pour ce travail.

La goethite<sup>61</sup> est l'un des composés du fer les plus présents dans la nature en tant que minéral. Son nom lui a été attribué selon J.W. von Goethe (1749-1832), le célèbre poète allemand qui était également scientifique et minéralogiste.<sup>62</sup> La goethite connaît plusieurs utilisations : médicales, artistiques, scientifiques ou industrielles. Elle est entre autres, grâce à sa couleur jaune, qualifiée en tant que pigment comme

---

<sup>55</sup> Réguer *et al.* 2007a.

<sup>56</sup> Selwyn 2004.

<sup>57</sup> Turgoose 1982, Watkinson *et al.* 2005, Watkinson *et al.* 2019.

<sup>58</sup> Figure 24, p.74.

<sup>59</sup> Schmidt-Ott et Oswald 2006.

<sup>60</sup> De Vivies *et al.* 2007, Bayle *et al.* 2016.

<sup>61</sup> Tableau 1, p.14.

<sup>62</sup> Cornell et Schwertmann 2003, p.5.

un constituant de l'ocre jaune.<sup>63</sup> C'est un oxy-hydroxyde de fer de formule  $\alpha\text{-FeOOH}$ . Une forme hydratée de la goethite existe sous le nom de « limonite »  $\alpha\text{-FeOOH}\cdot n\text{H}_2\text{O}$ <sup>64</sup>.

La lépidocrocite<sup>65</sup> est présente minoritairement sous forme de minerais et a été comme la goethite utilisée comme une composante d'ocre jaune dans certains pays. Son nom provient du grec, *lepis*, qui signifie écaille et *krokoeis* qui signifie jaune, safran.<sup>66</sup> La lépidocrocite est également un oxy-hydroxyde de fer ( $\gamma\text{-FeOOH}$ ).

### 3.4 Hygroscopicité

Peu de travaux expérimentaux sur l'hygroscopicité des produits de corrosion ont été réalisés. Dans le secteur de la conservation-restauration, la recherche s'est principalement concentrée autour de la corrosion archéologique à cause de la corrosion active. Watkinson et Lewis<sup>67</sup> en 2005 et Turgoose en 1982<sup>68</sup> ont étudié l'absorption d'eau des chlorures de fer II, mélangés ou non avec de la poudre de fer pure, dans des conditions hygrométriques variables. Ce dernier observe que  $\text{FeCl}_2\cdot 4\text{H}_2\text{O}$  prend 3.2% de poids à 55%HR et 120% à 80%HR. Une augmentation de poids radicale est donc observée en montant l'hygrométrie, qui est associée à une prise d'eau par le produit.<sup>69</sup>

Concernant d'autres produits de corrosion, Evans<sup>70</sup> qualifie la rouille comme étant hygroscopique. La goethite, la lépidocrocite, l'akaganéite et l'hématite sont étudiées dans certaines études<sup>71</sup> mais les conditions dans lesquelles se déroulent les expériences ne correspondent pas aux besoins du projet CORINT.

## 4 Méthodes de suivi du comportement de produits de corrosion

Dans ce travail, l'étude du comportement des produits de corrosion en laboratoire comprend des produits de base ( $\alpha$  et  $\gamma\text{-FeOOH}$ ), un environnement corrosif (HR%) et une méthode de suivi pour caractériser l'activité. L'objectif est d'observer la réactivité. Pour le déterminer, plusieurs auteurs emploient le terme de taux de corrosion (*corrosion rate*) qui ne correspond pas à une définition bien précise. Trois techniques ressortent de la littérature consultée :

- (1) L'industrie a tendance à utiliser un taux de corrosion qui se calcule en fonction de la masse ou l'épaisseur perdue par mètre carré  $\text{g}/\text{m}^2$  ou  $\mu\text{m}/\text{m}^2$  sur une ou plusieurs années.<sup>72</sup> Par exemple, Chandler a étudié la réactivité de la rouille synthétique mélangée à des polluants sur des plaques

---

<sup>63</sup> Scott et Eggert 2009, p.35.

<sup>64</sup> Scott et Eggert 2009, p.35.

<sup>65</sup> Tableau 1, p.14.

<sup>66</sup> Scott et Eggert 2009, p.37.

<sup>67</sup> Watkinson et Lewis 2005.

<sup>68</sup> Turgoose 1982.

<sup>69</sup> Turgoose 1982.

<sup>70</sup> Evans 1960, p.494.

<sup>71</sup> Mazeina et Navrotsky 2007, Otte *et al.* 2012.

<sup>72</sup> Bryson 1987, ISO 2017.

d'acier moderne<sup>73</sup>. En conservation-restauration, la méthode de prise ou perte de poids a été employée surtout pour caractériser l'activité des chlorures dans les objets ferreux archéologiques<sup>74</sup>, ou alors pour étudier le comportement de chlorures de fer II sur des plaques d'acier et de fer forgé<sup>75</sup>. Dans ces cas, la prise ou perte de poids peut signifier à la fois l'hygroscopicité des chlorures et la corrosion du fer ;

- (2) Depuis Matthiesen en 2007, une autre méthode a été développée dans les secteurs patrimoniaux, la consommation d'oxygène (*oxygen consumption*) par année en  $g_{O_2}/jour$  par exemple.<sup>76</sup> Par la suite, sa méthode a été utilisée par d'autres personnes, comme à l'université de Cardiff<sup>77</sup> et en Angleterre par Thickett<sup>78</sup>. Emmerson et ses collègues ont publié un article récemment qui récapitule l'expérience accumulée à Cardiff vis-à-vis de la méthode de la consommation d'oxygène<sup>79</sup> ;
- (3) Finalement, il est possible d'effectuer un suivi grâce à des techniques analytiques. Yamashita *et al.*<sup>80</sup> ont simulé un cycle humidité-séchage sur des échantillons d'acier avec des polluants en laboratoire, accompagné d'un suivi constant grâce à la diffraction des rayons-X. D'autres auteurs ont effectué des suivis en laboratoire avec des techniques électrochimiques<sup>81</sup> ou à la spectroscopie Raman<sup>82</sup> couplée au MEB<sup>83</sup> qui permet d'identifier des espèces chimiques d'après leur morphologie. Un troisième taux de corrosion (Annexe II, p. 77) est employé grâce à la caractérisation quantitative (DRX) du rapport en pourcentage entre la goethite et la lépidocrocite  $\alpha/\gamma$ .<sup>84</sup>

## 5 Synthèse bibliographique

Plusieurs éléments ressortent de ce chapitre et les éléments en annexes (Annexes II et III, p.77 et 80). Premièrement, la goethite et la lépidocrocite semblent être des produits de corrosion systématiquement présents dans les faciès de corrosion atmosphérique. Dans le cas des corrosions archéologiques, la goethite est toujours présente dans les strates de produits de corrosion denses. Bien que les mécanismes de corrosion archéologiques soient totalement différents, les problématiques liées aux interactions entre les oxy-hydroxydes de fer et l'atmosphère peuvent exister lors de l'excavation des objets ferreux.

---

<sup>73</sup> Chandler 1966.

<sup>74</sup> Watkinson et Lewis 2005.

<sup>75</sup> Wang 2007.

<sup>76</sup> Matthiesen 2007.

<sup>77</sup> Emmerson et Watkinson 2013, Watkinson *et al.* 2019.

<sup>78</sup> Thickett 2016.

<sup>79</sup> Emmerson *et al.* 2021.

<sup>80</sup> Yamashita *et al.* 2005.

<sup>81</sup> Suzuki *et al.* 1980, Stratmann *et al.* 1983.

<sup>82</sup> Dünnwald et Otto 1989.

<sup>83</sup> De la Fuente *et al.* 2016.

<sup>84</sup> Dillmann *et al.* 2004.

Deuxièmement, certains auteurs démontrent la présence d'hydroxydes ferreux et ferriques, de ferrhydryte ainsi que d'oxy-hydroxyde ferrique amorphe lors des premières phases de création des produits de corrosion dans l'atmosphère. La présence des produits de corrosion amorphes est confirmée par certains auteurs mais pas chez d'autres.

Enfin, après une exposition un peu plus longue, la magnétite est stable et se forme dans les strates inférieures. On y trouve aussi de l'akaganéite instable lors de la présence de chlorures dans le sol ou dans les milieux atmosphériques marins. On remarque avec le temps de la maghémite dans les faciès de corrosion. Il a été vérifié par beaucoup d'auteurs que la goethite est stable, contrairement à la lépidocrocite qui est un produit instable de transition lorsqu'il est en contact avec le fer, décrit même comme actif<sup>85</sup> selon différentes théories :

- (1) La transformation de  $\gamma$ -FeOOH<sup>86</sup> en  $\alpha$ -FeOOH en passant par  $\text{FeO}_x(\text{OH})_{2x-3}$  ;
- (2) La réduction de  $\gamma$ -FeOOH dans l'étape de « mouillage » lors des cycles humidité-séchages en  $\gamma$ -Fe.OH.OH, devenant ainsi un oxydant pour le fer ;
- (3) L'hygroscopicité du produit qui amène à créer localement des points d'humidité.

---

<sup>85</sup> Dillmann *et al.* 2004, Yamashita *et al.* 1994.

<sup>86</sup> Figure 3, p.17.

## Chapitre 2 – METHODE ET EXPERIMENTATION

### 6 Objectifs des expériences

Il convient de rappeler les objectifs avant de décrire le déroulement des expériences, soit l'étude de l'hygroscopicité des produits de corrosion et son impact.

Les produits de corrosion étudiés sont la goethite et la lépidocrocite, tous deux très courants dans tout faciès de corrosion. De plus, ils sont complexes à différencier dans les imageries neutroniques et au rayons-X et leur hypothétique différence d'hygroscopicité pourrait clarifier leur différenciation. C'est pour ces raisons qu'ils sont choisis dans le cadre de cette étude.

Ainsi, des poudres de goethite et de lépidocrocite vont être placées dans des enceintes étanches à des humidité relative de 20%, 40%, 60%, 70% et 90%. L'hygroscopicité d'une poudre de produit de corrosion a des impacts morphologiques, qui peuvent provoquer des fissurations sur un objet ferreux. L'absorption d'eau peut également créer un électrolyte et un nouvel environnement corrosif. C'est pourquoi la moitié des échantillons seront des poudres pures et l'autre moitié seront disposées sur des plaques d'acier, appelées substrat ferreux car elles ont pour fonction de fournir des ions ferreux aux poudres. La figure ci-dessous (Figure 6) récapitule les impacts recherchés en cas d'hygroscopicité des échantillons.

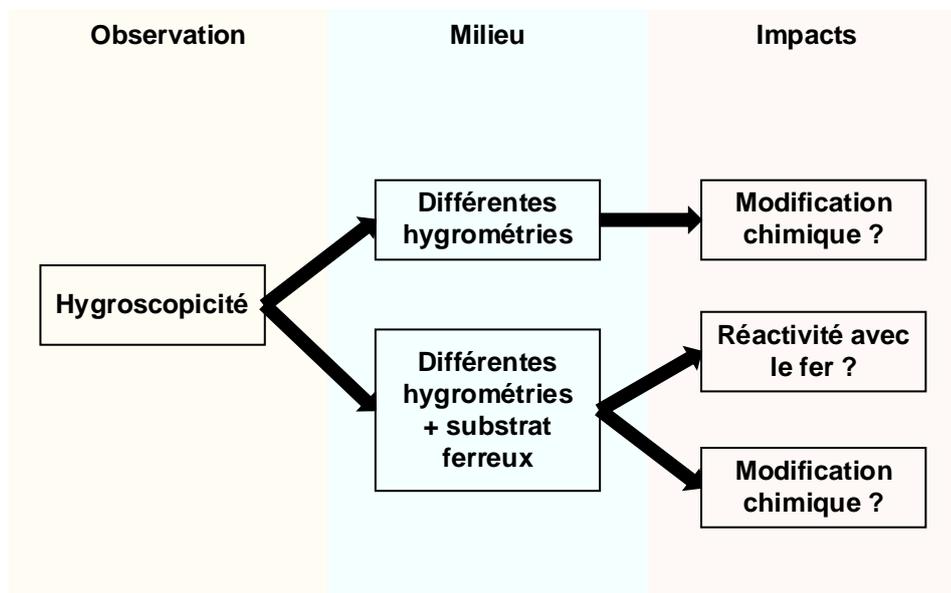


Figure 6 Schéma représentant les impacts recherchés en cas d'hygroscopicité des poudres de produit de corrosion.

## 7 Installation des expériences

Plusieurs étapes sont nécessaires à la mise en place des expériences. L'installation finale se compose de bocaux qui contiennent chacun un échantillon placé dans une coupelle de pesée en polystyrène (PS) posés sur des supports en polypropylène (PP) dans la solution eau / glycérol qui maintient l'hygrométrie du système (Figure 7).

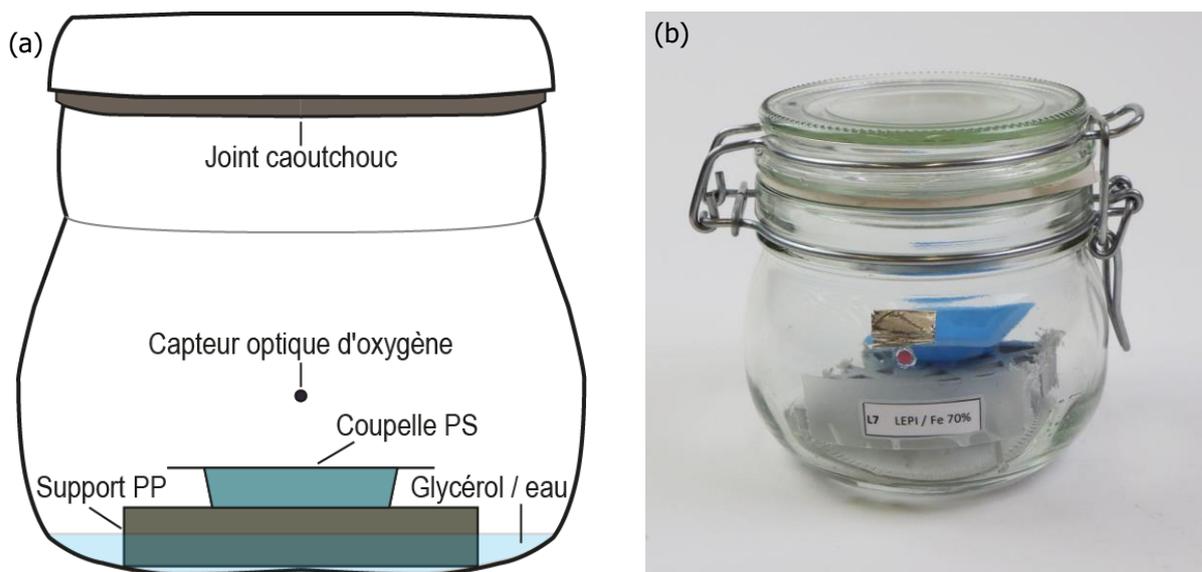


Figure 7 Bocal contenant les échantillons (a) schéma (b) prise de vue.

Des bocaux ont été récupérés d'un ancien projet de recherche de l'unité de recherche (Ra&D) de l'école HE-Arc. Ce sont des contenants en verre étanches ayant une capacité de 0.5l. Cette taille permet une manipulation aisée des coupelles contenant les échantillons pour des prises de mesure.

Leur étanchéité a été testée lors d'un précédent projet, et ces mêmes bocaux ont contenu de l'éthanol pendant près de deux années sans observer d'évaporation<sup>87</sup>. Ils ont ainsi tous été démontés, lavés, remontés et tous les joints en caoutchouc changés afin d'assurer qu'aucun ancien produit absorbé par le joint ne puisse se dégager, mais également car ils étaient pour la plupart altérés. Les bocaux (Figure 7(a)) ont été étiquetés selon la numérotation des échantillons utilisée tout au long de ce travail<sup>88</sup>.

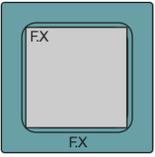
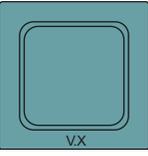
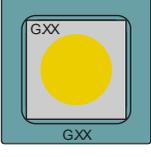
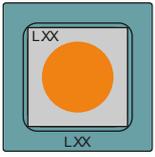
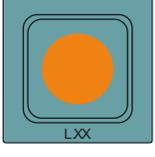
Des pastilles nécessaires pour la mesure de la consommation d'oxygène ont été collées à l'intérieur des bocaux à l'aide d'un adhésif avec un très faible indice de réfraction. La face sensible au capteur optique (Figure 7(b)) est dirigée vers l'extérieur. Un ruban adhésif aluminium a été placé à l'extérieur des bocaux

<sup>87</sup> Brambilla, Laura, scientifique de la conservation, Ra&D UR-Arc, communication orale, 2024.

<sup>88</sup> Tableau 2, p.26.

sur les pastilles pour éviter le contact avec la lumière. La liste du matériel et des fournisseurs est disponible en annexe<sup>89</sup>.

Tableau 2 Récapitulatif des échantillons.

Descr.	Illustration	Nom	HR [%]	Total	Descr.	Illustration	Nom	HR [%]	Total
<b>Témoins</b>									
Hygrométrie		T1	20	<b>5</b>	Coupelle + fer		F1	20	<b>5</b>
		T2	40				F2	40	
		T3	60				F3	60	
		T4	70				F4	70	
		T5	90				F5	90	
Coupelle vide		V1	20	<b>3</b>					
		V2	60						
		V3	90						
<b>Échantillons</b>									
Goethite sur fer		G1	20	<b>10</b>	Lépidocrocite sur fer		L1	20	<b>10</b>
		G2	20				L2	20	
		G3	40				L3	40	
		G4	40				L4	40	
		G5	60				L5	60	
		G6	60				L6	60	
		G7	70				L7	70	
		G8	70				L8	70	
		G9	90				L9	90	
		G10	90				L10	90	
Goethite		G11	20	<b>10</b>	Lépidocrocite		L11	20	<b>10</b>
		G12	20				L12	20	
		G13	40				L13	40	
		G14	40				L14	40	
		G15	60				L15	60	
		G16	60				L16	60	
		G17	70				L17	70	
		G18	70				L18	70	
		G19	90				L19	90	
		G20	90				L20	90	

Le tableau ci-dessus (Tableau 2) récapitule distinctement tous les échantillons, avec leur nom raccourci utilisé tout au long du travail, l'hygrométrie à laquelle ils sont soumis, ainsi que leur nombre.

<sup>89</sup> Tableau 5, p.82 et Tableau 6 p.83.

Les échantillons ont été soumis à cinq humidités relatives (20%, 40%, 60%, 70%, 90%) et ont été systématiquement dupliqués pour confirmer les résultats obtenus.

40 échantillons et 8 témoins seront disposés dans des bocaux de 0.5L, alors que les 5 témoins pour l'hygrométrie seront dans des bocaux d'1.5L à cause de la taille des hygromètres. Les solutions de maintien de l'hygrométrie sont proportionnellement les mêmes.

Le schéma ci-dessous (Figure 8) illustre l'ordre des opérations pour la mise en place des expériences. Les éléments principaux sont indiqués en **gras**. Toutes les étapes les précédant sont décrites dans les chapitres suivant soit : la préparation des produits de corrosion, la préparation des substrats ferreux, ainsi que la préparation des chambres humides.

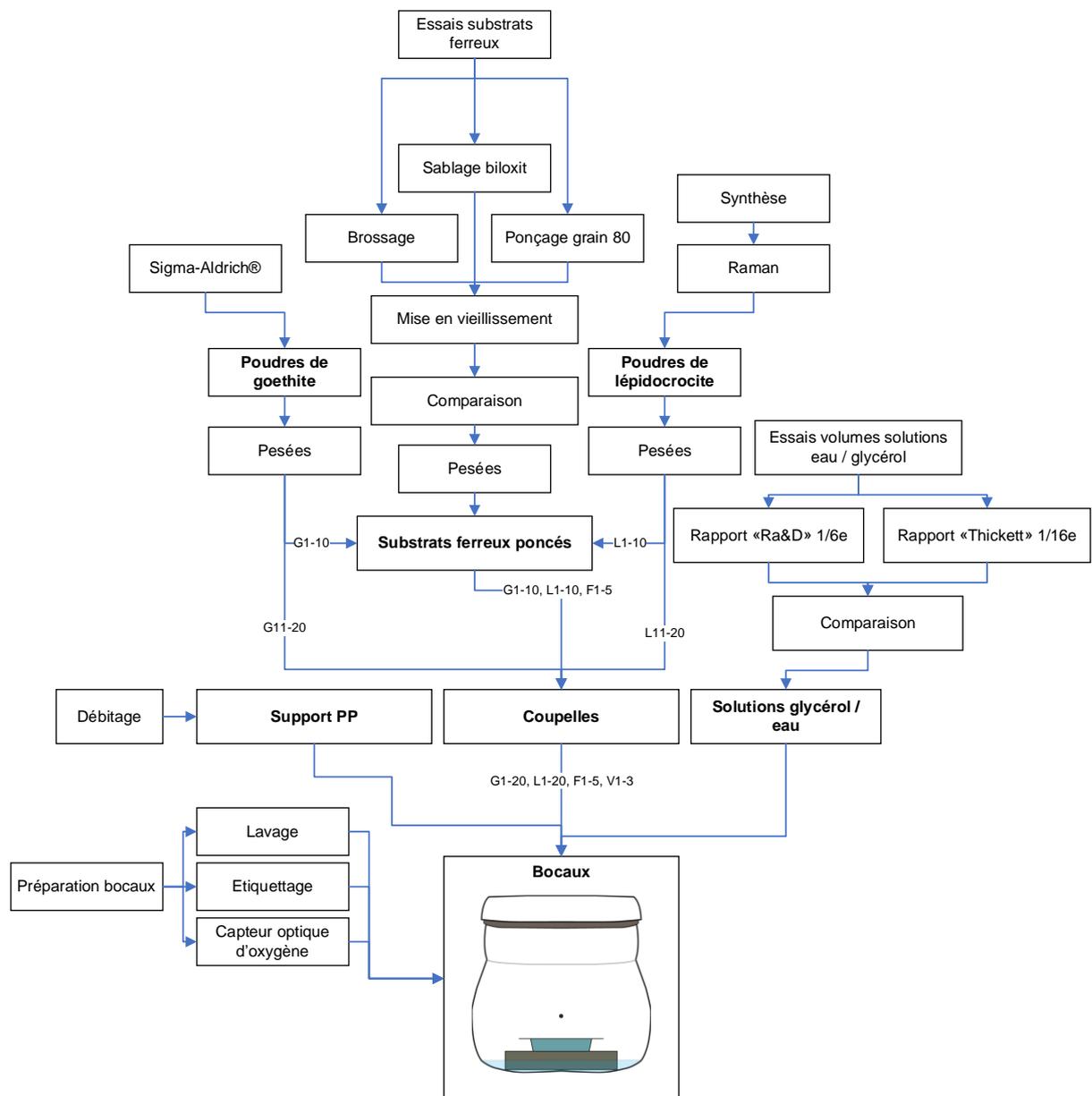


Figure 8 Récapitulatif des étapes pour le lancement des expériences.

## 7.1 Préparation des produits de corrosion

La goethite et la lépidocrocite sous forme de poudre vont être utilisées pour les expériences. Les produits de corrosion ne sont pas tous disponibles dans le commerce. La goethite a pu être achetée alors que la lépidocrocite a été synthétisée.

### 7.1.1 Goethite « industrielle »

La goethite (Sigma-Aldrich®) a été achetée. La poudre a été caractérisée au  $\mu$ Raman lors d'une étude précédente de l'équipe CORINT<sup>90</sup>. Il est important de confirmer qu'il s'agit bien de goethite en comparant avec les données de la littérature<sup>91</sup>. Cette poudre a été utilisée telle qu'elle était dans son contenant sans autre préparation.

### 7.1.2 Synthèse de la lépidocrocite

La lépidocrocite  $\gamma$ -FeOOH n'est pas commercialisée. Elle a alors été synthétisée selon la méthode de Schwertmann et Cornell<sup>92</sup>. La synthèse se fait par l'oxydation du chlorure de fer II dihydraté. La recette décrite est censée fournir 6g de lépidocrocite. D'après les calculs initiaux, l'expérience nécessitait environ 20g de poudre de lépidocrocite, qui correspond à quatre productions (6g. x 4 = 24g.). Deux productions ont été réalisées avec les quantités de la recette doublées. Le déroulé entier de la synthèse de la lépidocrocite est décrit en annexes<sup>93</sup>.



Figure 9 Production de lépidocrocite synthétique.



Figure 10 Goethite industrielle synthétique.

<sup>90</sup> Graphique 28, p.134.

<sup>91</sup> Lafuente *et al.* 2015.

<sup>92</sup> Schwertmann et Cornell 2000, p. 93-97.

<sup>93</sup> Annexes V, p.84.

## 7.2 Préparation des substrats ferreux

Il a été choisi d'opter pour un support en alliage ferreux pour donner aux produits de corrosion une source additionnelle de ions ferreux. Certains auteurs<sup>94</sup> ont étudié des poudres d'akaganéite ou des chlorures de fer tetrahydratés  $\text{FeCl}\cdot 4\text{H}_2\text{O}$  mélangés avec de la poudre de fer, dans le but d'observer l'impact des ions chlorures sur les objets ferreux archéologiques excavés. Cette manière d'observer le comportement des produits de corrosion semblait moins pertinente dans notre cas. Les poudres de produits de corrosion sont déposées sur des plaques en acier très faiblement allié selon des analyses à la fluorescence des rayons-X (FRX)<sup>95</sup>, cisillées 30x30mm. L'objectif est de simuler un système de corrosion pulvérulente en lien directement avec le substrat.

Il était souhaité que ces plaques soient les plus réactives à cause de la durée de test relativement courte. Des essais ont été réalisés pour déterminer le substrat le plus réactif. La description de ces tests avec des illustrations est disponibles en annexe<sup>96</sup>. Finalement, les substrats ferreux ont été poncés à l'aide de papier abrasif grain 80.

## 7.3 Préparation chambres humides

L'expérience menée dans ce travail demande un contrôle précis de l'hygrométrie dans les différents bocaux de 0.5L étanches.

### 7.3.1 Choix de la méthode

Le maintien de l'hygrométrie dans ces bocaux peut se faire de manières différentes. Trois d'entre-elles ont été étudiée et comparées pour ce travail. La comparaison de ces méthodes est décrite en annexe. Il est important de choisir une option de maintien d'hygrométrie abordable financièrement, fiable, facile à mettre en place et stable chimiquement. La méthode des mélanges de glycérol et d'eau répondait à tous ces critères et a été choisie.

Des graphiques existants<sup>97</sup> mettent en relation le glycérol et l'hygrométrie dans une enceinte fermée. Des formules permettent également de calculer ces ratios grâce à la densité (*specific gravity*) du glycérol<sup>98</sup>. Avec les équations en annexe<sup>99</sup>, des tableaux<sup>100</sup> ont été créé, indiquant les proportions d'eau et de glycérol pour les hygrométries intéressées.

---

<sup>94</sup> Turgoose 1985, Watkinson et Lewis 2005, Emmerson *et al.* 2022.

<sup>95</sup> Tableau 7, p.88.

<sup>96</sup> Annexes VI, p.88.

<sup>97</sup> Miner 1956, p. 269.

<sup>98</sup> Forney et Brandl 1992.

<sup>99</sup> Équation VI et Équation VII, p.93.

<sup>100</sup> Tableau 9, Tableau 10, Tableau 11, Tableau 12, p.94.

La quantité totale de solution nécessaire pour un volume donnée (0.5L dans le cas des bocaux des expériences) a été choisie selon un rapport existant dans la littérature<sup>101</sup>. Il a été testé au préalable en même temps que les solutions eau et glycérol. Ces essais sont décrits en annexe<sup>102</sup>.

## 7.4 Bilan

Les poudres de produits de corrosion ont été placées sur les substrats ferreux ou directement dans les coupelles puis déposées dans les bocaux prêts (voir Figure 11 ci-dessous).

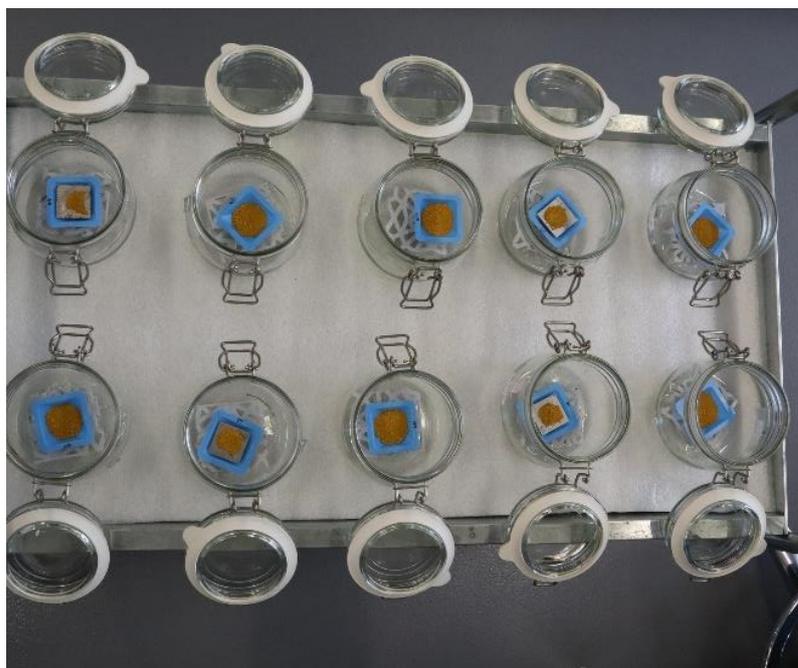


Figure 11 Mise en place des échantillons dans les bocaux.

Toutes les coupelles, les substrats ferreux et le système total ont été pesés (poudre + coupelle / poudre + substrat + coupelle). En moyenne, 0.19g de produits de corrosion ont été dispersés sur les plaquettes et 0.61g ont été placés dans les coupelles. À titre d'information, un tableau récapitulatif des pesées « avant » se trouve en annexe<sup>103</sup>.

Finalement, 53 enceintes climatiques ont été créées, comportant en tout 20 échantillons de goethite, 20 de lépidocrocite, 5 témoins de substrat ferreux pour la consommation d'oxygène des plaques seules,

---

<sup>101</sup> Thickett 2016.

<sup>102</sup> Annexes VII, p.91.

<sup>103</sup> Tableau 4, p.75.

3 témoins vides pour la consommation d'oxygène du système et 5 témoins pour le suivi de l'hygrométrie. Un cliché de l'installation des échantillons dans le laboratoire est présent ci-dessous (Figure 12). Durant la durée de test, les échantillons ont tous été manipulés hebdomadairement pour des prises de mesure. La manipulation des coupelles et des plaques en fer se faisait sans gant, pour éviter de renverser les échantillons. Malgré des précautions prises avant manipulation, il n'est pas impossible que des dépôts provenant des mains puisse s'être déposés sur les bords de certaines plaques.



Figure 12 Vue d'ensemble de la totalité des bocaux.

## 8 Description des techniques de documentation

### 8.1 Documentation visuelle

Les échantillons ont été documentés à la fin de la durée de tests avec une charte de couleur qui permet la calibration des couleurs grâce au logiciel Adobe Photoshop®. Tout au long de l'expérience, des prises de vue ont été réalisées directement dans les bocaux. Ces photographies permettent de localiser et de visualiser l'évolution de certains faciès de corrosion développés.

Des photographies ont été prises grâce à un microscope optique Zeiss Axioscope 2 Mat équipé d'une AxioCam 305 color<sup>104</sup> ainsi qu'au microscope optique numérique Olympus DSX100<sup>105</sup>, qui permet des prises de vue en 3 dimensions.

Des prises de vues ont été effectuées au microscope électronique à balayage (MEB) de la marque Zeiss modèle GeminiSEM 300<sup>106</sup> équipé d'un détecteur SE2. Les images MEB ont été traitées grâce au logiciel Aztec de Oxford Instruments.

## 8.2 Pesées

L'hygroscopicité est déterminée par des prises de poids. Dans le contexte de l'expérience, une prise de poids des échantillons indique une hydratation du produit, et inversement une déshydratation. Les échantillons ont donc été pesés au début de l'expérience rigoureusement puis hebdomadairement. Les pesées ont été effectuées grâce à une balance de précision de laboratoire Sartorius Entris<sup>107</sup> d'une précision de lecture de  $\pm 0.0001$ .

## 8.3 Suivi de la consommation d'oxygène

La mesure de consommation d'oxygène est une technique optique de caractérisation du niveau d'oxygène dans une enceinte fermée. Une pastille réactive à la quantité d'oxygène est placée à l'intérieur du contenant étanche. Elle est visée depuis l'extérieur avec une fibre optique qui émet une longueur d'onde spécifique. Le signal est renvoyé par la pastille et traité par la machine.

Les mesures ont été effectuées quotidiennement sur la totalité des échantillons et témoins grâce à l'appareil Fibox 4 de la marque PreSens<sup>108</sup>.

## 8.4 Analyses $\mu$ Raman

La spectrométrie Raman est une technique de spectroscopie optique, qui permet de caractériser chimiquement un matériau. Elle se base sur la diffusion inélastique de la lumière pour obtenir des informations sur les vibrations moléculaires, les modes rotationnels et autres excitations dans un système. Ceux-ci sont caractéristiques du réseau cristallin et du type de liaisons chimiques. L'appareil utilisé dans le cadre de ce travail est un analyseur Raman Virsa<sup>TM</sup> RENISHAW<sup>109</sup>, équipé d'un microscope optique en fond clair (*bright field*). Tous les spectres ont été acquis grâce à un laser de 785nm.

Des analyses ont été effectuées sur les produits de corrosion de référence ainsi que systématiquement sur les substrats ferreux à la fin des expériences.

---

<sup>104</sup> Figure 27, p.81.

<sup>105</sup> Figure 28, p.81.

<sup>106</sup> Figure 30, p.81.

<sup>107</sup> Figure 29, p.81.

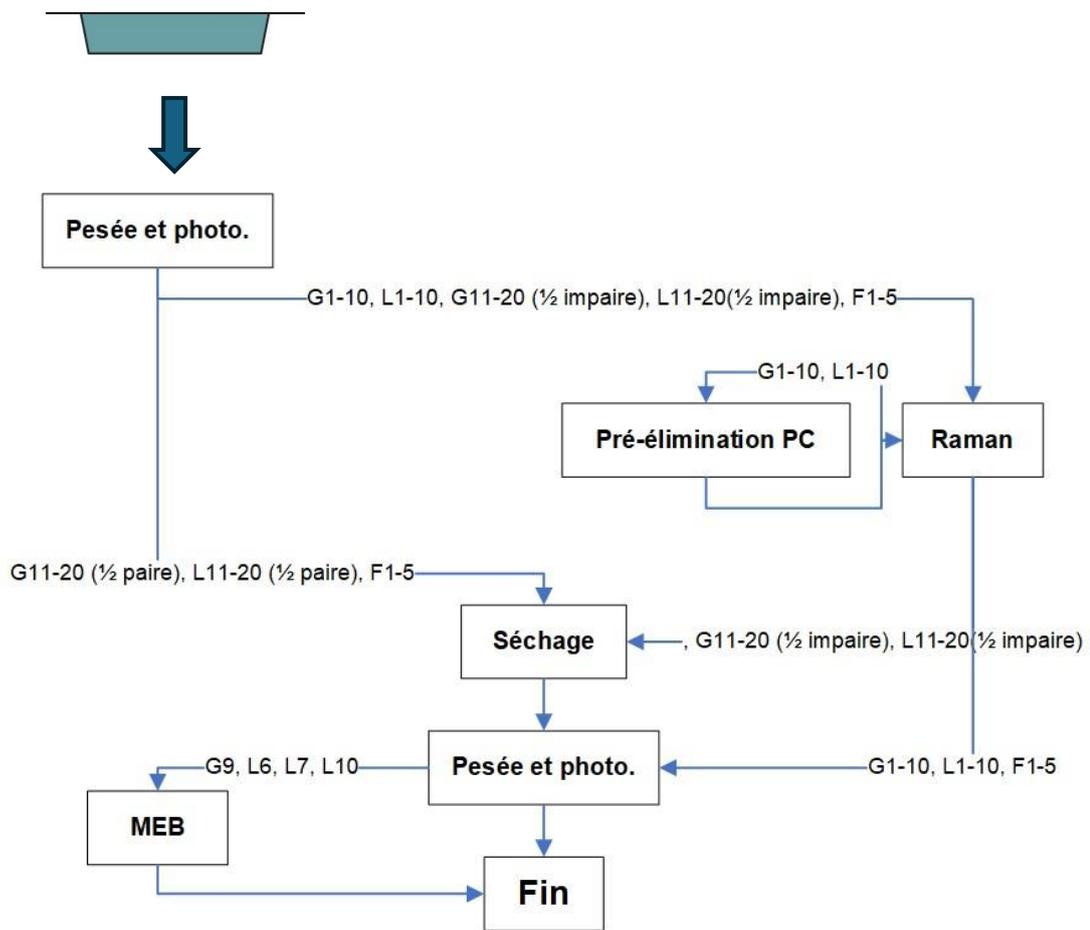
<sup>108</sup> Figure 32, p.82.

<sup>109</sup> Figure 31, p.82.

## 8.5 Déroulement des opérations

A la fin de la période de test, les échantillons ont suivi un parcours décrit ci-dessous (Figure 13).

Tous les échantillons ont été initialement pesés et photographiés. Ensuite, un échantillon de poudre pure sur deux (les numéros impaires), tous les substrats avec les poudres ainsi que les témoins de substrat ferreux ont été caractérisés chimiquement à la spectroscopie  $\mu$ Raman. Les poudres de produits de corrosion sur les substrats ferreux ont été éliminées par soufflage et brossage puis recharacterisés. Les poudres finissent par être toutes séchées puis repesées. Des images au MEB ont été acquises pour quelques plaques au faciès intéressant.



### Légende :



Figure 13 Parcours des échantillons après l'expérience.

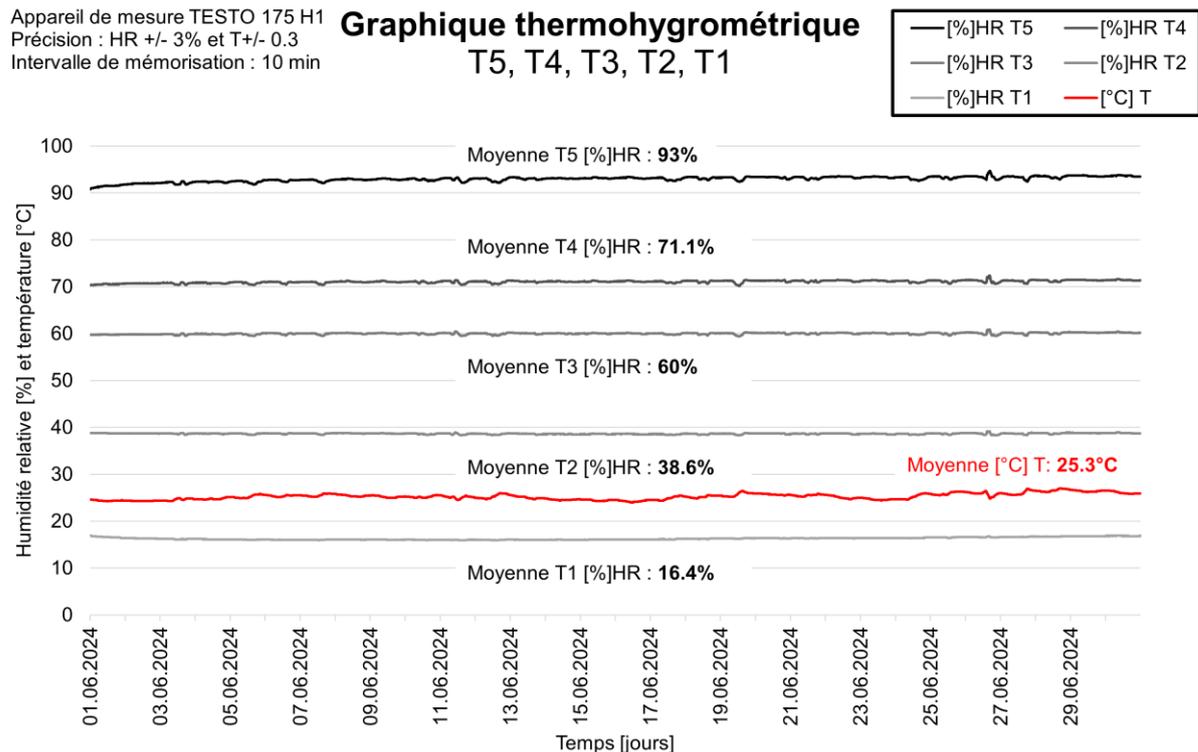
## Chapitre 3 – RESULTATS

Avant d'aborder directement les résultats sur les échantillons, il est important d'effectuer un point sur le suivi hygrométrique des enceintes climatiques.

Les bocal de 1.5L<sup>110</sup> T1 à T5 contenaient des hygromètres enregistrant toutes les 10 minutes les conditions climatiques durant les 30 jours de test. A la fin de la période des expériences, ces données ont été récoltées, traitées et rassemblées dans le graphique ci-dessous (Graphique 1).

Appareil de mesure TESTO 175 H1  
Précision : HR +/- 3% et T +/- 0.3  
Intervalle de mémorisation : 10 min

### Graphique thermohygrométrique T5, T4, T3, T2, T1



Réalisé le 03.07.2024

(c) HEARC 2024 Julien Favre

Graphique 1 Relevés thermohygrométriques des témoins T5, T4, T3, T2 et T1 durant toute la durée de l'expérience.

Tout d'abord, la courbe de la température en rouge est une moyenne des 5 courbes de données qui avaient pour seules différences l'imprécision de l'appareil de mesure. En moyenne, il faisait 25.3°C dans les enceintes climatiques avec quelques variations considérées négligeables.

Les courbes d'hygrométrie sont dans l'ensemble très stables. Certains pics\* sont visibles, par exemple entre le 19 et le 20 juin et entre le 26 et le 27 juin. Ceux-ci semblent correspondre aux variations de températures qui ont un pic positif à ces dates. On observe que plus les valeurs d'humidité relative sont basses, plus la courbe est stable. Le maintien de l'hygrométrie est optimal dans les faibles valeurs.

<sup>110</sup> Tableau 2, p.26

Les moyennes indiquées sur le graphique sont assez proches de celles visées. Les différences peuvent être causées lors de la création des solutions eau/glycérol, mais également par l'imprécision de l'appareil de mesure d'HR de  $\pm 3\%$ .

## 9 Morphologie

Les changements morphologiques des échantillons sont documentés grâce à des prises de vues macroscopiques\* et microscopiques\*. Une description détaillée des observations est proposée dans ce chapitre. La documentation visuelle se trouve en annexe<sup>111</sup>.

### 9.1 Photographie

Des prises de vue après la fin de la durée des tests ont été réalisées sur tous les échantillons. Ces photos disponibles en annexe<sup>112</sup> sont recadrées à la taille des coupelles bleues après la calibration des couleurs grâce à la charte des couleurs<sup>113</sup>. Des photos en cours de processus ont aussi été réalisées et seront exploitées si nécessaire. Les échantillons G1 à G10 et L1 à L10 ont été photographiés tels qu'ils étaient à la sortie des tests, puis la poudre de produit de corrosion a été soufflée à la poire\* et broyée avec un pinceau doux. Des photographies ont été prises durant les deux étapes.

Les échantillons vides (coupelles)<sup>114</sup>, les témoins ferreux jusqu'à 60% d'HR<sup>115</sup>, les échantillons de poudres sur substrat ferreux à 20% d'HR<sup>116</sup> et les poudres seules dans les coupelles ne montrent rien de particulier.

Un produit marron, en filament\* sur les échantillons soumis à haute humidité, est présent sur les bords de plaques des témoins F4-F5<sup>117</sup> ainsi que sur les échantillons, G5, G6, G9 et G10<sup>118</sup>.

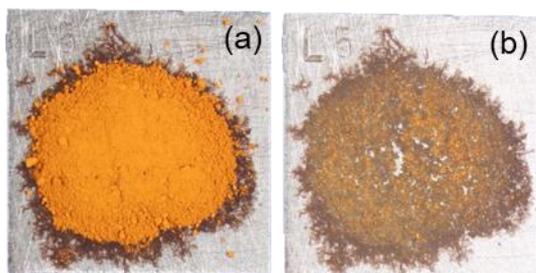


Figure 14 Illustration des poudres de produits de corrosion broyées et soufflées (a) L5 avant (b) L5 après.

Sur les échantillons de goethite sur substrat ferreux (G1-10)<sup>119</sup>, dès 40%HR., des traces jaunes de plus en plus prononcées sont visibles sous les poudres à mesure de l'augmentation de l'hygrométrie.

Sur les échantillons de lépidocrocite sur substrat ferreux, un produit brun-orangé se développe sous les poudres. Plus les échantillons ont été soumis à une humidité relative élevée, moins ce produit est

<sup>111</sup> Figure 48 à Figure 152, p. 99 à 121.

<sup>112</sup> Figure 48 à Figure 114, p.99 à 110.

<sup>113</sup> Figure 47, p. 98.

<sup>114</sup> Figure 53 à Figure 55, p.99.

<sup>115</sup> Figure 48 à Figure 50, p.99.

<sup>116</sup> Figure 56 à Figure 59, p.100 et Figure 76 à Figure 79, p.103.

<sup>117</sup> Figure 51 et Figure 52, p.99.

<sup>118</sup> Figure 64 à Figure 74 (numéros paires), p.101 à 103.

<sup>119</sup> Figure 65 à Figure 75 (numéros impaires), p.101 à 103.

homogène et se disperse de façon ponctuelle (Figure 15). La surface sous les poudres est « tachetée », surtout dans le cas du L9 et L10<sup>120</sup>.

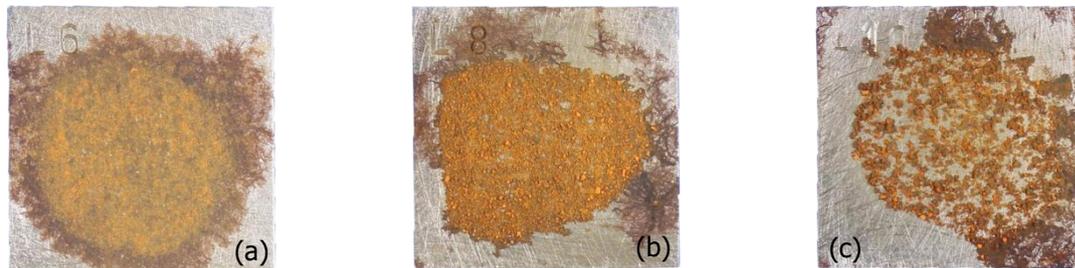


Figure 15 Différences de développement des produits à la surface du substrat entre trois échantillons (a) L6 (60%HR) (b) L8(70%HR) (c) L10(90%HR).

A partir de 60% d'HR, une auréole rouge autour des poudres de lépidocrocite se forme. Cette réaction a été observée dès 3 jours de test. Plus l'HR est élevée, plus le produit est foncé<sup>121</sup>. Il semble épais proche de la poudre et de plus en plus fin à mesure qu'il s'en éloigne.

## 9.2 Microscopie

### 9.2.1 Microscope optique numérique

Des prises de vues ont été réalisées grâce à un microscope optique numérique qui permet entre autres de faire des prises de vues multifocales et de prendre des mesures en 3 dimensions. Seuls les échantillons et témoins présentant des modifications intéressantes ont été étudiés au microscope. Les échantillons sont observés sans les poudres.

On peut distinguer deux zones sur ces plaques, l'ancienne localisation du monticule de poudre relativement dense et son périmètre. Sous la poudre, on observe des zones marrons orangées<sup>122</sup>, alors qu'à l'extérieur les produits ont tendance à noircir<sup>123</sup>, parfois se densifier<sup>124</sup>. Plus l'HR% est élevée, plus les produits sont répartis ponctuellement sous la poudre de façon hétérogène (Figure 15).

Grâce à ces observations, on remarque plusieurs éléments pertinents. La formation d'un produit rouge foncé qui se développe en filament est visible sur le témoin F5<sup>125</sup>, sur la plaquette L6<sup>126</sup>, ainsi que sur la L10<sup>127</sup>. Le zoom effectué sur le F5 montre un amas de petites gouttelettes brun-foncé<sup>128</sup> à cet endroit.

<sup>120</sup> Figure 92 et Figure 94, p.106.

<sup>121</sup> Figure 92 et Figure 94, p.106.

<sup>122</sup> Figure 122, p.112.

<sup>123</sup> Figure 123, p.112.

<sup>124</sup> Figure 127, p.113.

<sup>125</sup> Figure 115, p.111.

<sup>126</sup> Figure 121, p.112.

<sup>127</sup> Figure 134, p.114.

<sup>128</sup> Figure 116, p. 111.

Un seul échantillon de goethite sur substrat ferreux a été observé, il s'agit du G9 qui montre un produit dispersé également en filament, mais plus large et jaune orangé<sup>129</sup>. Grâce à un agrandissement<sup>130</sup>, il est possible de constater qu'il est craquelé et qu'il semble s'organiser en 3 couches : marron, orange et jaune.

Des grains issus des poudres de lépidocrocite semblent adhérer au substrat. Il est possible d'observer sur tous les substrats des grains orange ponctuellement sur le produit adhérant à la surface métallique<sup>131</sup>.

A 40% d'HR, le L3 a un produit sur sa surface très réparti, marron orange et qui laisse paraître le métal dessous<sup>132</sup>. La vision 3D montre qu'il semble faire moins d' $1\mu\text{m}$  d'épais<sup>133</sup>.

Enfin, les visions 3D indiquent que plus l'HR est élevée, plus les produits marrons semblent épais. Sur l'échantillon L6 à 60% d'HR<sup>134</sup> une épaisseur de  $17\mu\text{m}$  est mesurée, sur le L7 à 70% d'HR, aux alentours de  $200\mu\text{m}$ <sup>135</sup> et sur le L10 à 90% d'HR une épaisseur jusqu'à  $350\mu\text{m}$ <sup>136</sup>, voire plus (Figure 17 et Figure 18), sont mesurées.

---

<sup>129</sup> Figure 117, p.111

<sup>130</sup> Figure 118, p.111.

<sup>131</sup> Figure 122, p.112 et Figure 127, p.113.

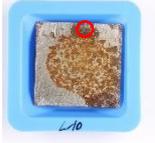
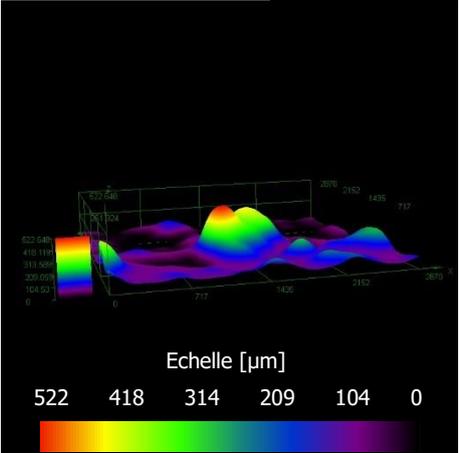
<sup>132</sup> Figure 119, p.111.

<sup>133</sup> Figure 120, p.111.

<sup>134</sup> Figure 124, Figure 126, p.112.

<sup>135</sup> Figure 129 à Figure 132, p.113.

<sup>136</sup> Figure 136 à Figure 138, p.114.

<b>Lépidocrocite sur substrat ferreux L10 sans poudre</b>		
Loca. plaque	1 <sup>er</sup> vue	2 <sup>e</sup> vue
		
		
	<p>Figure 16 L10 sans poudre, agrandissement x96, éch. 500µm.</p>	<p>Figure 17 L10 sans poudre, agrandissement x121, 3D.</p>
		<p>Figure 18 L10 sans poudre, agrandissement x121, 3D avec échelle de couleurs.</p>

### 9.2.2 Microscope électronique à balayage (MEB)

Les prises de vue au microscope électronique à balayage ont été effectuées sur trois échantillons (L6, L7 et L10) de lépidocrocite sur substrat ferreux<sup>137</sup>, et un échantillon de goéthite (G9) sur substrat ferreux<sup>138</sup>, après retrait de la poudre. Entre la fin de la durée de test et la prise des images au MEB une

<sup>137</sup> Figure 86, Figure 88, p.105 et Figure 94, p.106.

<sup>138</sup> Figure 73, p.102.

semaine s'est déroulée pendant laquelle les échantillons étaient conservés dans un contenant étanche avec du gel de silice.

Les images obtenues<sup>139</sup> sont d'agrandissement moyen à très élevé (de x29 à x9290), tout en conservant une excellente qualité. Il a été remarqué dans plusieurs études<sup>140</sup> grâce au couplage entre des techniques d'analyses chimiques et des imageries au MEB qu'il était possible d'identifier des produits de corrosion par leur morphologie. Des termes du langage familier sont utilisés pour caractériser ces différents types de structures<sup>141</sup>.

Un cliché a été réalisé au même endroit au microscope optique numérique et au MEB sur la plaque L7 (Figure 19). Cette image permet de comparer des couleurs avec des structures ou textures.

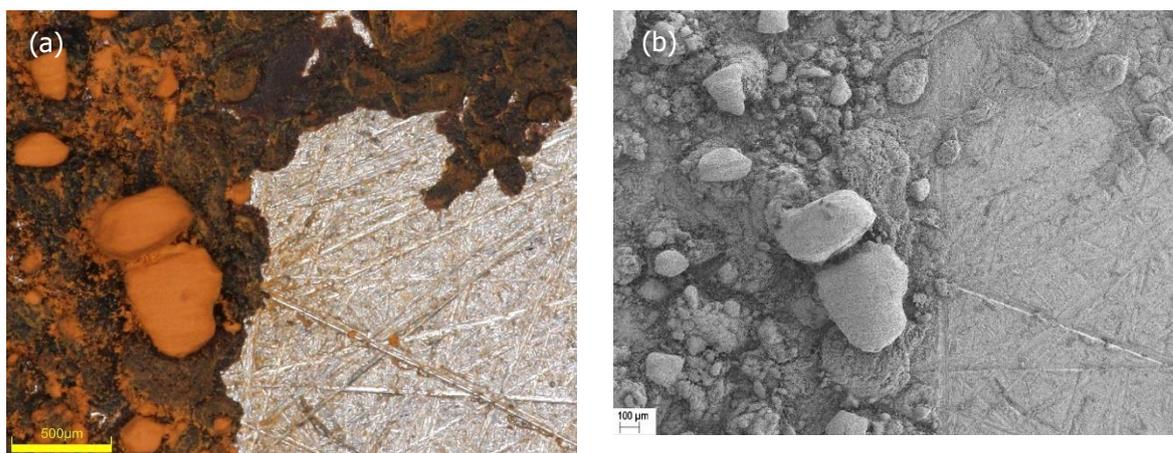


Figure 19 L7 sans poudres : images prise à la microscopie optique numérique (a) et au MEB (b).

Ci-dessous (Tableau 3) sont répertoriés des clichés non légendés et commentés. Il s'agit d'une analyse des éléments clés des images MEB disponibles en entier en annexe. Toutes les descriptions structurales sont relatives au tableau en annexe qui récapitule des types de morphologies accompagnées d'illustrations<sup>142</sup> issus de la littérature. Des détails sur les localisations et les agrandissements sont indiqués dans les annexes, dont les renvois sont mentionnés dans colonne de droite « Réf. ».

---

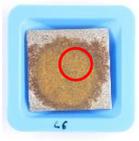
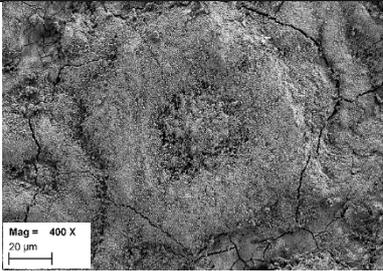
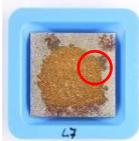
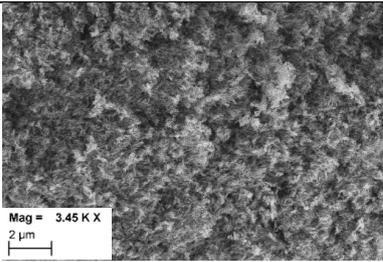
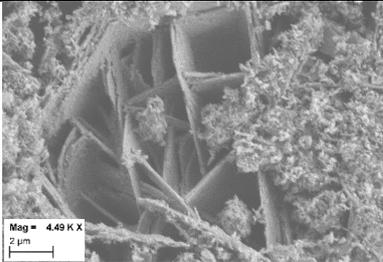
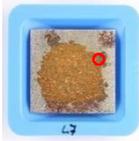
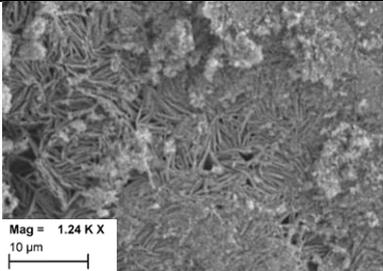
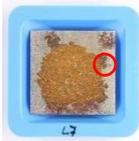
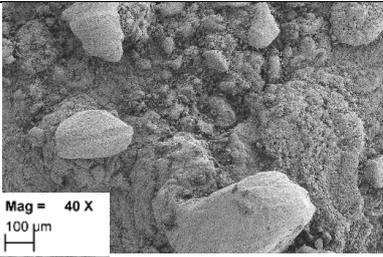
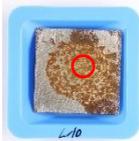
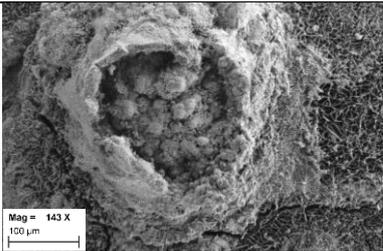
<sup>139</sup> Figure 139 à Figure 152, p.115 à 121.

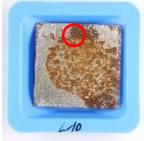
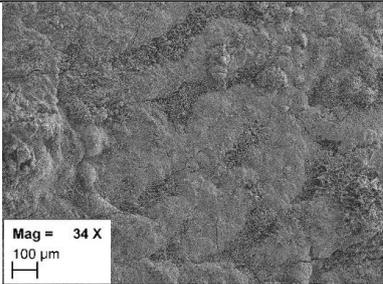
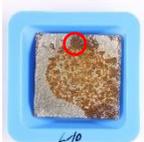
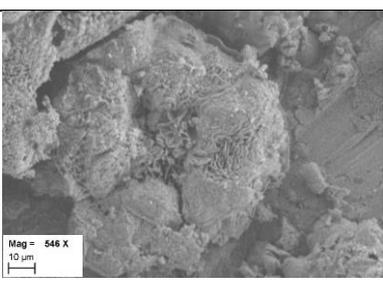
<sup>140</sup> Raman *et al.* 1989, Antunes *et al.* 2003, Antunes *et al.* 2014, De la Fuente *et al.* 2016.

<sup>141</sup> Raman *et al.* 1989.

<sup>142</sup> Tableau 13, p.96.

Tableau 3 Elements clés des imageries MEB.

Loc. plaque	Vue MEB	Observations	Réf.
L6 		Forme de ronde avec trou au milieu, comme un donut. Associé à de la magnétite.	Figure 140, p.116
L7 		Extérieur d'un grain orange visible en microscopie optique. Texture fibreuse, ressemble à de l'herbe. Associé à de la lépidocrocite.	Figure 142, p.117
L7 		Plaques fines, structure florale, associée à de la lépidocrocite.	Figure 144, p.118
L7 		Structure entremêlée, comme des tiges souples. D'après l'aspect ressemblant à des « spaghettis cuits », il pourrait s'agir de ferrihydrite.	Figure 146, p.119
L10 		Les éléments en relief semblent correspondre à des grains de poudre de lépidocrocite, l'air « scellés » dans le produit inférieur.	Figure 141, p.117
L10 		Structures globuleuses agglutinées, peut-être des phases amorphes.	Figure 148, p.120

<p>L10</p>  <p>L10</p>	 <p>Mag = 34 X 100 µm</p>	<p>Structure dense, craquelée et des structures « florales » ressemblant à de la lépidocrocite. Figure 149, p.121</p>
<p>L10</p>  <p>L10</p>	 <p>Mag = 546 X 10 µm</p>	<p>Élément rond, avec un trou au centre, comme la magnétite. Partie torique fissurée et texture fibreuse, entremêlée. Figure 150, p.121</p>

Une prise de vue a été réalisée dans un des coins de l'échantillon L10<sup>143</sup> où un produit s'est développé en filament. L'image montre un faciès craquelé et qui paraît dense à ce niveau de grossissement.

Une image<sup>144</sup> a été prise du seul échantillon de goethite sur substrat ferreux observé. Des grains de taille différentes mais ressemblant sont dispersés sur la structure métallique visible. L'aspect craquelé visible sur les photos au microscope optique<sup>145</sup> ne sont ici pas visibles.

Concernant la goethite, les « boules de cotons » décrits dans certaines sources<sup>146</sup> n'ont pas été remarquées. La structure de « verre cassé »<sup>147</sup> pourrait être présente sur certaines vues mais paraît difficile à différencier de la lépidocrocite.

## 10 Réactivité des produits étudiés

Certaines réactions sont attendues sur les échantillons. C'est pourquoi des techniques de documentation spécifiques ont été réfléchies pour les caractériser. L'hygroscopicité des poudres est caractérisée par une perte ou un gain de poids. Une probable oxydation des espèces testées est caractérisée grâce à la méthode de mesure de la consommation d'oxygène. Enfin, la spectroscopie  $\mu$ Raman et imagerie MEB permettent de déterminer de façon analytique la nature des produits développés sur les échantillons. Les résultats sont disponibles en annexe et expliqués dans ce chapitre.

<sup>143</sup> Figure 151, p.121.

<sup>144</sup> Figure 152, p.121.

<sup>145</sup> Figure 118, p.111.

<sup>146</sup> Raman *et al.* 1989 et de la Fuente *et al.* 2016.

<sup>147</sup> Figure 42, p.96.

## 10.1 Variation de poids

Chaque échantillon a été pesés cinq fois : au début, une fois par semaine ainsi qu'à la fin de l'expérience. Dans le contexte de l'expérience en enceinte étanche plus ou moins humide, une prise ou une perte de poids indique une absorption d'eau par les poudres, alors que l'oxydation des échantillons de substrat ferreux pourrait provoquer une prise de masse.

Ces données ont été répertoriées dans des tableaux et traitées grâce au logiciel Excel®. Des courbes de pesées ont été effectuées pour la totalité des échantillons. Des histogrammes d'hydratation et de déshydratation n'ont été réalisées que pour les poudres.

Des courbes des pesées mettent en valeurs la prise de poids en [%] par rapport à la première pesée effectuée en fonction du temps. Ici les données sont rassemblées par typologie, les échantillons de goethite sur substrat ferreux G1-10<sup>148</sup>, ceux de lépidocrocite sur substrat ferreux L1-10<sup>149</sup>, les poudres de goethite<sup>150</sup> et les poudres de lépidocrocite<sup>151</sup>. Il est important de signaler que les valeurs sont la moyenne des valeurs des deux des échantillons identiques. On retrouve ainsi sur le même graphique le comportement d'une typologie d'échantillon selon les 5 plages d'hygrométrie testées. Ces courbes permettent visuellement de comprendre la prise ou perte de poids au fil du temps d'exposition. On remarque que les prises de poids se font à partir de la première semaine et se stabilisent ensuite. Les résultats des poudres sur substrat ferreux (échantillons G1-10 et L1-10) sont faibles et présentent peu d'intérêt. De plus, le développement de corrosion sur les plaques de fer pourrait fausser l'interprétation d'une prise ou perte de poids. C'est pourquoi les données suivantes concerneront les poudres seules et qu'il est dès lors possible de parler uniquement d'hydratation ou de déshydratation.

L'information de l'hygroscopicité en fonction du temps est visible sur l'histogramme de la différence de poids en moyenne sur 10 et 30 jours<sup>152</sup>, qui est négligeable pour tous les échantillons représentés (au maximum 0.26% de différence). On observe ici les valeurs exactes d'hydratation en [%]. La poudre de goethite est très stable jusqu'à 70%HR, où elle prend 0.4% de poids à 90%HR. La poudre de lépidocrocite perd environ 2.5% de poids à 20%HR, 1.3% à 40%HR et 0.9% à 60%HR. À partir de 70%HR, les poudres prennent 1.2% de poids avec un pic à 21.4% à 90%HR.

Après documentation à la fin de l'expérience, les poudres ont été séchées en étuve à 60° pendant environ 12h puis repesées. Un histogramme de déshydratation ci-dessous (Graphique 2) a été réalisé et représente la quantité de poids en [%] diminué par échantillon d'après la dernière pesée. Les poudres de goethite perdent au maximum 0.27% de poids. La poudre de lépidocrocite a perdu 23.1% de poids à 90%HR, 3.2% à 70%HR, 0.8% à 60%HR, 0.4% à 40% et pour finir 0.15% à 20%.

---

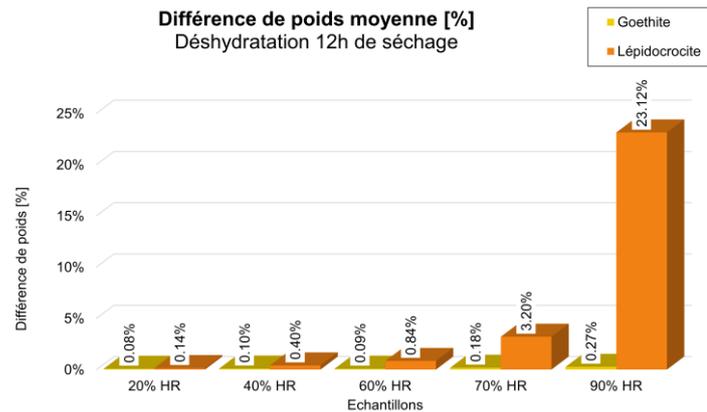
<sup>148</sup> Graphique 5, p.122.

<sup>149</sup> Graphique 6, p.122.

<sup>150</sup> Graphique 7, p.123.

<sup>151</sup> Graphique 8, p.123.

<sup>152</sup> Graphique 9, p.124.



Réalisé le 02.07.2024

(c) HEARC2024 Julien Favre

Graphique 2 Déshydratation moyenne G11-20, L11-20 après 12h de séchage.

## 10.2 Consommation d'oxygène

La consommation d'oxygène a été mesurée quotidiennement sur la totalité des échantillons. Des courbes de consommation d'oxygène en [%] en fonction du temps ont été réalisées pour la lépidocrocite et la goethite respectivement aux 5 différentes humidités relatives. Par exemple, la courbe de consommation d'oxygène de la goethite à 20%<sup>153</sup> répertorie les échantillons G1, G2, G11 et G12 ainsi que les témoins soumis aux mêmes HR soit F1 et V1. La superposition des courbes indique que le produit ne réagit pas à l'oxygène ambiant. C'est le cas pour tous les échantillons de goethite<sup>154</sup>.

Les courbes de consommation d'oxygène de la lépidocrocite se superposent jusqu'à 40%HR<sup>155</sup>. A partir de 60%<sup>156</sup> on constate une augmentation linéaire de la consommation d'oxygène des poudres de lépidocrocite sur substrat ferreux.

Des histogrammes représentant la consommation d'oxygène totale par échantillons et la moyenne entre ceux-ci<sup>157</sup> sont en annexe. Ils permettent de localiser les écarts entre les deux valeurs et justifient l'utilisation d'une moyenne des deux valeurs, qui sera appliquée pour les prochains graphes.

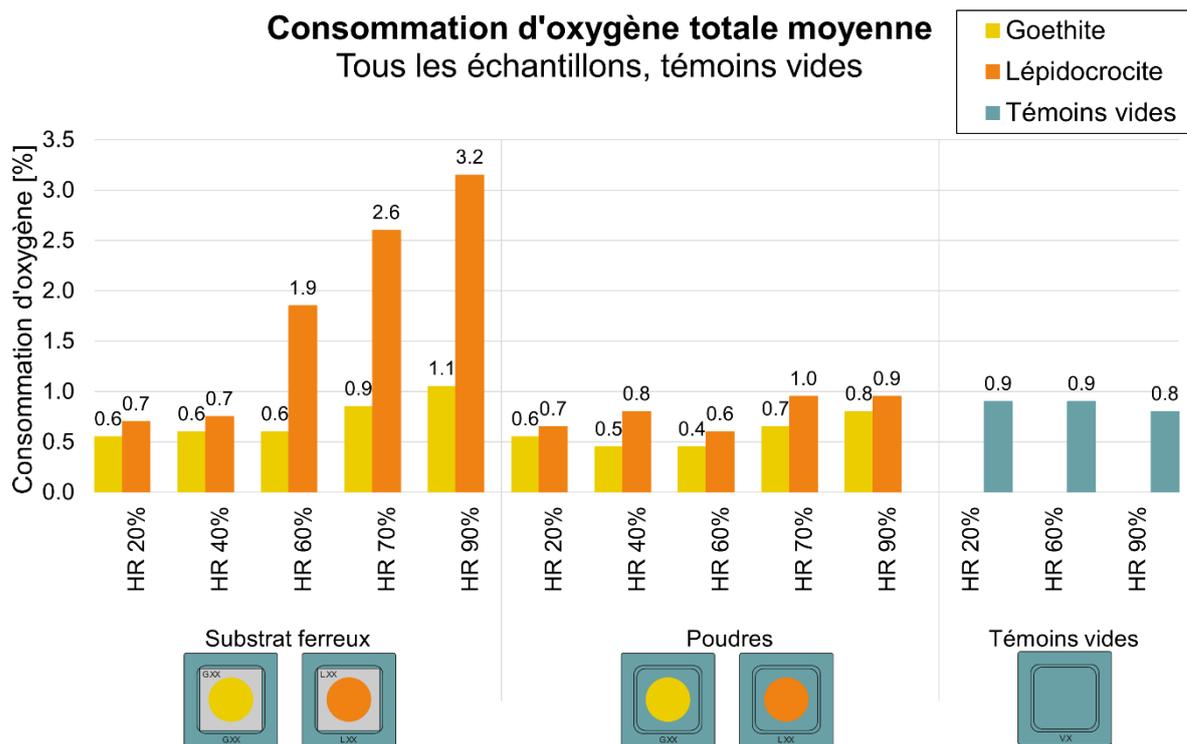
<sup>153</sup> Graphique 10, p.124.

<sup>154</sup> Graphique 11 à Graphique 14, p.125 à 126.

<sup>155</sup> Graphique 15 à Graphique 16, p.127.

<sup>156</sup> Graphique 17 à Graphique 19, p.128 à 129.

<sup>157</sup> Graphique 20 à Graphique 23, p. 129 à 131.



Réalisé le 03.07.2024

(c) HEARC2024 Julien Favre

Graphique 3 Histogramme des moyennes de consommation d'oxygène G1-20, L1-20, V1-V3.

L'histogramme de consommation d'oxygène moyenne<sup>158</sup> compare les valeurs de tous les échantillons ainsi que ceux des témoins vides. Ces derniers ont une valeur de consommation d'oxygène très stable et servent ainsi de témoin de consommation d'oxygène minimum dans le système.

Les poudres de goethite et de lépidocrocite ont des histogrammes de consommation d'oxygène stables. La goethite sur substrat ferreux a une légère augmentation de consommation d'oxygène à partir de 60%HR, montant de 0.6% à 1.1%. La lépidocrocite sur substrat ferreux consomme plus d'oxygène à partir de 40%HR, passant de 0.7 à 3.2%.

Les témoins substrats ferreux ont un histogramme qui présente des résultats dispersés<sup>159</sup>.

### 10.3 Evolution de la composition chimique

Des spectres  $\mu$ Raman ont été effectués sur une sélection d'échantillon après la durée de tests. Les spectres ont été caractérisés une première fois grâce à la base de données RRUFF<sup>160</sup> puis comparés à de la littérature existante, entre autres grâce à un tableau récapitulatif des nombres d'onde Raman effectué par de la Fuente *et al.*<sup>161</sup> retranscrits en annexe<sup>162</sup>.

<sup>158</sup> Graphique 3, p.44.

<sup>159</sup> Graphique 24, p.131.

<sup>160</sup> Lafuente *et al.* 2015.

<sup>161</sup> De la Fuente *et al.* 2016.

<sup>162</sup> Tableau 14, p.133.

L'analyse a permis de confirmer que les poudres pures de goethite et de lépidocrocite n'ont pas réagi avec l'environnement. Les résultats ont été transmis par l'équipe CORINT sous forme de tableau<sup>163</sup>.

Les poudres de produit de corrosion synthétiques sur les substrats ferreux sans contact avec le métal n'ont pas changé chimiquement<sup>164</sup>.

Pour le reste des analyses Raman, toutes les poudres ont été retirées. Pour les échantillons de goethite sur substrat ferreux, jusqu'à 40%HR (G1-G4)<sup>165</sup>, un pic principal à environ 380 cm<sup>-1</sup> apparaît et un second aux alentours de 300 cm<sup>-1</sup>, caractéristiques de la goethite<sup>166</sup>. Dès 60%HR (G5-G10)<sup>167</sup> une bande large\* apparaît aux alentours de 700 cm<sup>-1</sup> en plus des pics de goethite cités précédemment. Ce pic<sup>168</sup> a déjà été étudié et peut correspondre à de la ferrihydrite 2 raies / 6 raies, de la feroxyhyte, de la maghémite ou encore des hydroxydes ferriques<sup>169</sup>. En effet, ces spectres sont semblables et souvent difficiles à discerner<sup>170</sup>. Le spectre G05\_02<sup>171</sup> indique la présence d'hématite grâce aux pics à 220 cm<sup>-1</sup> et 297 cm<sup>-1</sup>. L'hématite peut apparaître lorsque de la ferrihydrite 6 raies est brûlée par le laser du Raman<sup>172</sup>. L'évaluation visuelle de la zone confirme que les produits ont été partiellement brûlés lors de la mesure. Sur l'échantillon G10, de la lépidocrocite caractéristique par son pic à 250 cm<sup>-1</sup> est présente dans le spectre de goethite.

Concernant les échantillons de lépidocrocite sur substrat ferreux (L1-L10), les pics aux alentours de 250 cm<sup>-1</sup> et 379 cm<sup>-1</sup> relevés sont caractéristiques de la lépidocrocite<sup>173</sup>. Ils sont présents seuls à 20%HR et plus ou moins accompagnés d'autres phases jusqu'à 70%HR. Les spectres L03\_02, L03\_03, L04\_01, L06\_01, L06\_02 et L07\_02<sup>174</sup> focalisés sur des zones brunes/rouges foncé montrent le pic principal de lépidocrocite, un pic plus important à 380 cm<sup>-1</sup> de goethite ainsi que la bande large à 700 cm<sup>-1</sup> caractéristique des oxydes ou oxy-hydroxydes ferriques amorphes. A 60%HR l'échantillon L5 montre des profils similaires, avec les pics de la lépidocrocite, de la goethite, et une bande large entre 670 cm<sup>-1</sup> et 720 cm<sup>-1</sup>, qui pourrait correspondre à de la maghémite qui possède deux pics principaux dans cette zone<sup>175</sup> ou un produit ferrique amorphe. Deux spectres sur les échantillons L7 et L8<sup>176</sup> focalisés sur des

---

<sup>163</sup> Tableau 15, p.134.

<sup>164</sup> Graphique 29 p.135, Graphique 31 p.136, Graphique 33 p.137, Graphique 35 p.138, Graphique 37, p.139, Graphique 45 p.143, Graphique 48 p.144, Graphique 53 p.147.

<sup>165</sup> Graphique 30 p.135, Graphique 32 p.136, Graphique 34 p.137, Graphique 36 p.138.

Les irrégularités du spectre G03\_2 et G03\_3 sont causées par le spectre du fer sous-jacent.

<sup>166</sup> Oh *et al.* 1998.

<sup>167</sup> Graphique 38 p.139, Graphique 39 à Graphique 44 p.140 à 142.

<sup>168</sup> Graphique 25 p.132.

<sup>169</sup> Peng *et al.* 2018.

<sup>170</sup> Keiser *et al.* 1983 : Ils déterminent également un pic à 700 cm<sup>-1</sup>, sur des oxy-hydroxydes de fer III amorphes.

Bellot-Gurlet *et al.* 2009 : Ils ne caractérisent pas précisément cette phase et indiquent qu'il s'agit d'un oxyde ou oxy-hydroxyde de fer III mal cristallisé. Voir aussi : Monnier *et al.* 2010.

<sup>171</sup> Graphique 37 p.139.

<sup>172</sup> Cornell et Schwertmann 2003, p. 147.

<sup>173</sup> Tableau 14, p.133.

<sup>174</sup> Graphique 48 à Graphique 50 p.144 à 145, Graphique 52 et Graphique 53 p. 146 et 147.

<sup>175</sup> Bellot-Gurlet *et al.* 2009.

<sup>176</sup> Graphique 53 et Graphique 54 p.147.

zones d'apparence noire montrent une augmentation significative en intensité du pic secondaire de lépidocrocite par rapport au produit de base.

A 90%HR sous les poudres, les spectres L09\_01 et L09\_02<sup>177</sup> focalisés sur des zones très foncées et L10\_01<sup>178</sup> sur une zone rouge foncé montrent de la lépidocrocite accompagnée du pic de la goethite à  $379\text{ cm}^{-1}$  avec les mêmes pics faibles aux alentours de  $700\text{ cm}^{-1}$ . Le spectre L09\_03<sup>179</sup> montre les pics majoritaires de la goethite, ainsi que le double pic très faible caractéristique de la maghémite ( $670\text{ cm}^{-1}$  et  $720\text{ cm}^{-1}$ )<sup>180</sup> à  $688\text{ cm}^{-1}$  et  $716\text{ cm}^{-1}$ . Le spectre L10\_02<sup>181</sup> est focalisé sur un développement de produit à l'extérieur de la zone de la poudre et montre le pic de goethite à  $396\text{ cm}^{-1}$  et une bande large à  $700\text{ cm}^{-1}$ .

Finalement, les résultats sur les témoins de substrat de fer<sup>182</sup> montrent des spectres de goethite, de lépidocrocite ainsi que de produits amorphes (bande large aux alentours de  $700\text{ cm}^{-1}$ ). De l'akaganéite a été trouvée sur les bords de l'échantillon F04\_02<sup>183</sup>, qui permet de déduire de la présence à moment donné de chlorures sur la plaque.

---

<sup>177</sup> Graphique 55 p.148.

<sup>178</sup> Graphique 56 p.148.

<sup>179</sup> Graphique 56 p.148.

<sup>180</sup> Bellot-Gurlet *et al.* 2009.

<sup>181</sup> Graphique 58 p.149.

<sup>182</sup> Graphique 59 à Graphique 61 p.150 à 151.

<sup>183</sup> Graphique 60 p.150.

## Chapitre 4 – DISCUSSION

Les résultats d'analyse du corpus des 40 échantillons étudiés peuvent être divisés en 2 catégories :

1. Hygroscopicité ;
2. Réactivité avec un substrat ferreux.

Le montage expérimental réalisé dans cette étude montre que les deux types de résultats peuvent être interdépendants et permet de faire des liens entre eux.

### 11 Hygroscopicité

La recherche d'hygroscopicité dans les échantillons s'est concentrée autour des poudres pures qui présentaient des courbes de prises de poids plus claires. Il a été démontré que les poudres pures de lépidocrocite soumises à des humidités relatives jusqu'à 60% ont perdu du poids. Cela est probablement dû au fait que les poudres n'étaient pas entièrement sèches avant la mise en place des expériences et que l'humidité qu'elles contenaient s'est équilibré avec les conditions de l'enceinte climatique. Les courbes d'hydratations sont informatives mais donc pas entièrement fiables pour déterminer correctement l'hygroscopicité des poudres. Ce résultat montre qu'à l'avenir, les poudres synthétisées devraient être mieux dispersées et nécessiterait un séchage plus long.

L'absorption d'eau est donc caractérisée plus exactement grâce aux courbes de déshydratation, réalisées par séchage des poudres à la fin des expériences. Les conclusions sur l'hygroscopicité sont les suivantes :

- La lépidocrocite synthétisée peut contenir 0.84% d'eau à 60%HR, 3.2% à 70%HR, puis devient très hygroscopique et contient 23.12% d'eau à 90%HR.
- La goethite étudiée (Sigma-Aldrich®) n'absorbe presque pas d'eau (max. 0.27%). Elle perd autant de poids à 70%HR que la lépidocrocite à 20%HR.

Il est intéressant de comparer ces valeurs avec celles de Turgoose<sup>184</sup> pour le chlorure de fer II tétra-hydraté associé à de la corrosion active, qui observe à 80%HR une prise de poids de 120%. Bien qu'il ne s'agisse pas de la même humidité relative, à titre d'exemple, il s'agit de 6 fois plus que la lépidocrocite et 400 fois plus que la goethite.

### 12 Réactivité

La réactivité est définie dans cette étude par des modifications chimiques ou morphologiques. Elle est démontrée par les prises d'images macroscopiques et microscopiques, les résultats de la consommation d'oxygène ainsi que les résultats d'analyse  $\mu$ Raman.

---

<sup>184</sup> Turgoose 1982.

## 12.1 Poudres de goethite G11-20 et lépidocrocite L11-20

Comme attendu, les poudres de produits de corrosion pures n'ont montré aucune réaction chimique et ne seront pas abordées dans ce chapitre.

## 12.2 Témoins : substrats ferreux F1-5

Les analyses  $\mu$ Raman ont démontré que sur les plaques de fer témoin de la goethite, de la lépidocrocite et des oxydes ou oxy-hydroxydes ferriques mal cristallisés se sont formés. Ces produits de corrosion sont identiques aux produits composants les premières rouilles décrites dans la partie bibliographique, soit de la lépidocrocite, de la ferryhydrite et de la goethite.

La formation de cette « rouille » ne peut pas être mise en lien avec la consommation d'oxygène des plaques puisque les résultats relevés ne sont pas cohérents et ne peuvent pas être utilisés. En effet, si l'on considère que la formation des premières rouilles consomme de l'oxygène, une consommation d'oxygène devrait être en lien avec la formation de produits de corrosion. Ce n'est pas le cas, la plaque soumise à 20%HR a consommé plus d'oxygène que la plaque à 70%HR alors que de la corrosion est présente sur cette dernière. Ces données ne peuvent donc pas être utilisées et n'ont pas pu être expliquées. Il serait nécessaire de répéter cette expérience pour vérifier les résultats.

Il est important de signaler que l'akaganéite localisée sur les bords du substrat ferreux F4 est probablement causée par la manipulation sans gants des échantillons.

## 12.3 Goethite sur substrat ferreux G1-10

Les analyses Raman ont démontré que les traces jaunes visibles sur les photographies à partir de 40% présentent systématiquement de la goethite. D'autres produits de corrosion se forment à partir de 70%HR. Ceux-ci pourraient correspondre à une rouille formée comme sur les témoins ferreux et n'avoir aucun lien avec la présence de goethite. Les traces jaunes, probablement de la poudre de goethite, paraissent incrustées dans l'état de surface des plaques et maintenues dans la rouille formée. La goethite ne semble pas avoir initié de processus de corrosion.

## 12.4 Lépidocrocite sur substrat ferreux L1-10

La mesure de l'oxygène est employée dans cette étude pour caractériser la réactivité des échantillons face à l'hygrométrie imposée. Les techniques d'imagerie ou analytiques apparaissent ensuite pour documenter les changements observés.

Les poudres seules ne réagissent pas chimiquement aux différentes hygrométries, mais absorbent de l'eau. La source de la réactivité observée de ces mêmes poudres sur les substrats ferreux n'est pas claire. Deux possibilités ressortent :

- Rouille du substrat à cause de l'eau absorbée par les produits de corrosion ;
- Transformation de la poudre synthétisée lors d'un contact avec une source de fer.

Les méthodes de documentation renseignent sur ces possibilités. Un schéma récapitulatif a été réalisé (Figure 20).

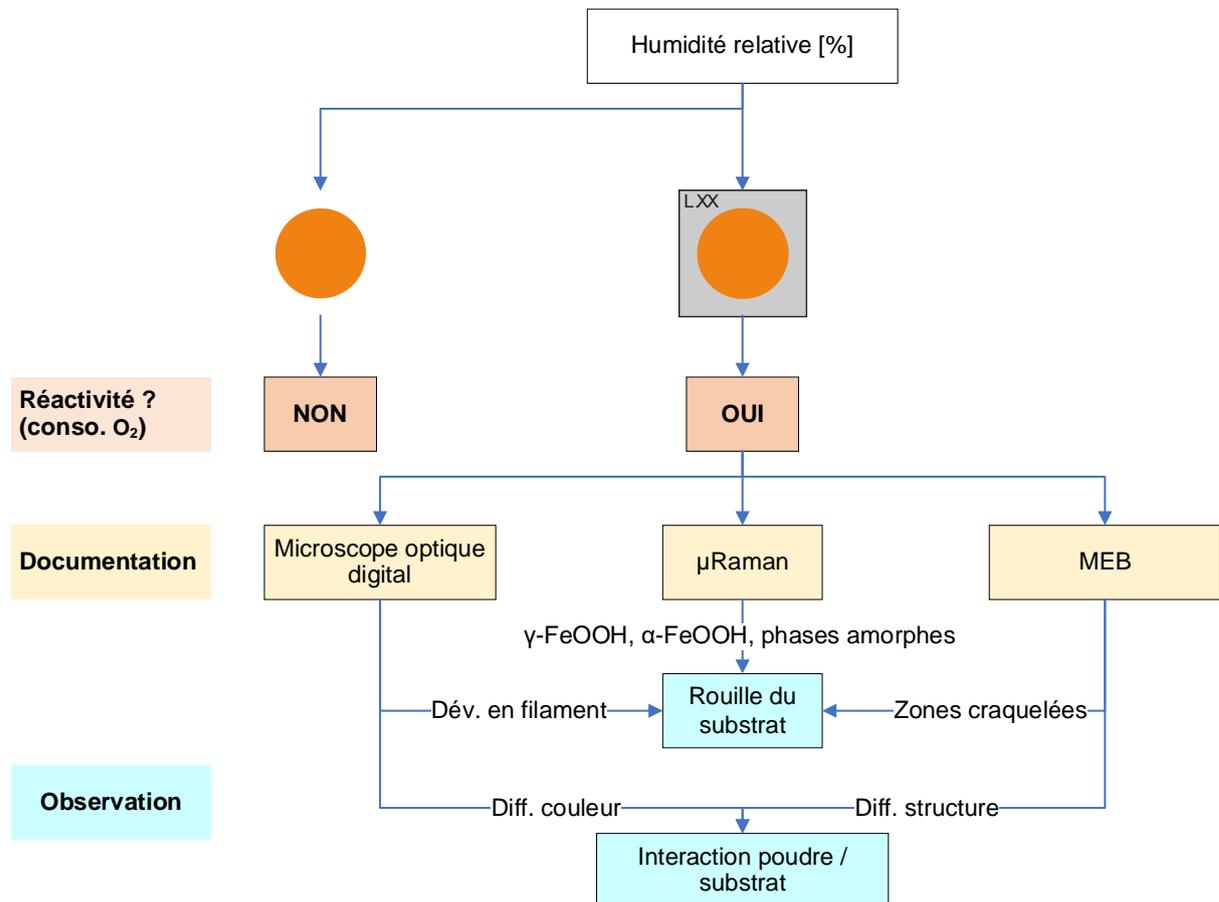


Figure 20 Schéma récapitulatif : évolution de la poudre de lépidocrocite.

### 12.4.1 Rouille du substrat

Pour commencer, il est important de rappeler que les poudres contenaient de l'eau lors de la mise en place de l'expérience. Cette humidité aurait pu causer une couche de corrosion sous les poudres, mais il n'y en a pas sur les échantillons L1 et L2 à 20%HR. L'impact de cette humidité dans les poudres synthétiques est écarté et considéré comme négligeable.

Le couplage des trois techniques de documentation d'imagerie et d'analyse permet de déterminer si la consommation d'oxygène est causée par la rouille. Il a été remarqué sur les bords des substrats ferreux soumis à haute hygrométrie un développement de corrosion en filament. Ces morphologies ont été observées au MEB, au microscope optique et caractérisés au  $\mu$ Raman. Les imageries MEB ont démontré que la structure de la rouille était d'apparence dense et craquelée. Les craquelures sont sûrement survenues durant la période entre la fin des tests et l'imagerie MEB lorsque les échantillons étaient dans une boîte étanche avec du gel de silice. Ces observations permettant par comparaison avec d'autres morphologies de corrosion d'émettre des hypothèses sur la réactivité.

## 12.4.2 Evolution de la poudre

La modification chimique de la poudre n'est pas visible directement au  $\mu$ Raman car les résultats peuvent être confondus avec des spectres de rouille. Les modifications ont été cherchée à l'aide des techniques d'imagerie :

- Dès 60%HR, les grains de poudre de lépidocrocite adhérents aux substrats sous microscope optique ont tendance à se ternir au contact du substrat métallique. Au MEB, on observe sur les même structures un lien homogène avec le substrat.
- La corrosion autour des grains de lépidocrocite est dense et se développe circulairement ou en vague. Elle est parfois plus foncée et contient moins de craquelure que les faciès de rouille.
- Aussi, il est constaté qu'en augmentant l'hygrométrie, les produits adhérents ne se développent plus en surface mais en hauteur. Cette observation a été vérifiée au microscope optique grâce aux vues 3D, où jusqu'à 0.5mm d'épaisseur de produit adhérent ont été remarqué. Au vu des taux de corrosion observés dans la littérature, où une corrosion d'environ 1mm a été développée en 26 ans par exemple dans les travaux de Yamashita *et al.*<sup>185</sup>, il paraît étonnant qu'une telle épaisseur des produits sur les plaques ne soient que de la rouille.

Finalement, la poudre de lépidocrocite semble réagir grâce à l'humidité relative et au substrat ferreux. En augmentant l'HR, les faciès de corrosion sont de plus en plus épais et foncés aux abords des grains de poudre. Selon ce postulat, il est possible grâce aux techniques de documentations mobilisées d'hypothétiser quels processus chimiques surviennent entre la lépidocrocite et le fer.

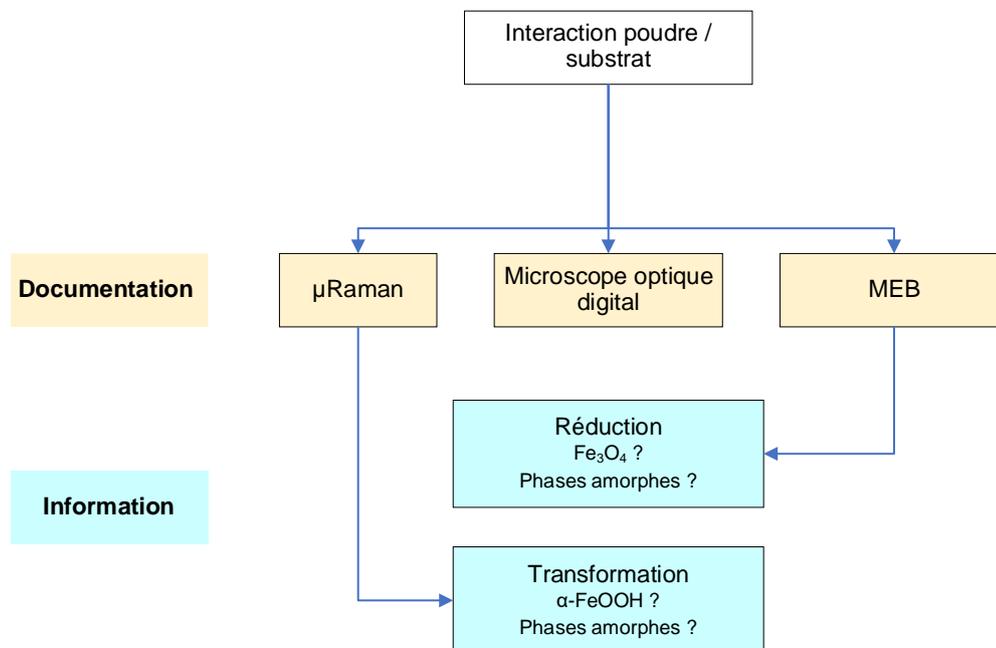


Figure 21 Schéma récapitulatif : réactions chimiques entre la lépidocrocite et le fer.

<sup>185</sup> Yamashita *et al.* 1994.

Le schéma ci-dessus (Figure 21) illustre deux réactions de la lépidocrocite qui sont décrites dans la littérature, ainsi que les techniques d'imagerie et d'analyse à disposition et lesquelles elles permettent d'informer.

### Réduction

En se réduisant, la lépidocrocite peut se transformer en magnétite en passant par des phases d'hydroxydes de fer II ( $\text{Fe}(\text{OH})_2$ ). Bernard et Joiret<sup>186</sup> ont caractérisé la lépidocrocite durant sa réduction à la spectroscopie Raman. Ils observent que les pics de lépidocrocite baissent au fur et à mesure que les pics de magnétite augmentent. Aucune magnétite n'a été trouvée au  $\mu$ Raman. Cependant, il en a été localisé par comparaison morphologiques sur les prises de vue MEB sur les échantillons à 60%HR et à 90%HR.

L'hydroxyde de fer II n'a pas été trouvée dans les résultats d'analyse Raman. Il s'agit d'un produit intermédiaire peu ou mal cristallisé rarement caractérisé.

### Transformation

La transformation de la lépidocrocite en goethite par la formation d'oxydes ou oxy-hydroxydes de fer III mal cristallisés décrite dans la littérature est possible sur certains échantillons puisque ces trois phases sont remarquées au  $\mu$ Raman. C'est le cas sur les échantillons de 40% à 70%HR. Sur certains échantillons à 60%HR et à 90%HR, de la maghémite est peut-être localisée, si ce n'est pas le cas il s'agirait également de produits mal cristallisés.

A 70% d'humidité relative, une lépidocrocite différente des spectres de référence est localisée à l'extérieur de la poudre avec une augmentation en intensité du deuxième pic. A 90%, en dehors de la zone de la poudre mais aux abords d'un grain de lépidocrocite, une phase composée uniquement de goethite et phases amorphes a été localisée, qui signifie une corrosion rapide et stable ou une transformation complète de lépidocrocite.

## 13 Synthèse finale

Cette synthèse reprend séparément les trois problématiques du projet CORINT<sup>187</sup> :

- (1) Il est possible de confirmer qu'à 20, 40, 60, 70 et 90% d'humidité relative et sur une durée de 30 jours, les poudre de goethite et la lépidocrocite seules ne se modifient pas chimiquement.
- (2) Les histogrammes de déshydratation ont montré qu'au maximum la goethite avait une absorption d'eau de 0.3% et la lépidocrocite de 23%. Les résultats en détails sont disponibles sous forme graphique<sup>188</sup>.

---

<sup>186</sup> Bernard et Joiret 2009.

<sup>187</sup> 1.3 Problématiques p.10.

<sup>188</sup> Graphique 2 p.43.

(3) En plus de l'hygroscopicité, la réactivité entre les poudres de lépidocrocite et les substrats ferreux a été démontrée grâce aux techniques d'analyses et d'imagerie mêlées aux courbes de consommation d'oxygène. Les réactions chimiques qui surviennent n'ont pas été élucidées, mais trois hypothèses ont été établies selon la littérature. La première est la formation de rouille accélérée par l'hygroscopicité de la poudre. La seconde est la réduction de la lépidocrocite, possible à 60 et 90%HR puisque de la magnétite a été repérée au MEB. La troisième serait la transformation du produit en goethite, qui a été remarqué dans plusieurs cas au  $\mu$ Raman mais qui peut être confondu avec la formation de rouille, puisque dans ces deux cas les mêmes produits de corrosion sont localisés (lépidocrocite, goethite et produits peu ou pas cristallisés). Une différence entre les deux réactions est visible dans l'intensité des pics au  $\mu$ Raman ainsi que dans leur morphologie. Dans un cas, de la goethite pure a été repérée aux abords de poudre de lépidocrocite, ce qui pourrait signifier une transformation complète du produit mère.

### 13.1 Pistes d'amélioration

Enfin, le protocole mis en place peut être reproduit par l'UR-Arc pour l'étude d'autres produits de corrosion. Quelques remarques globales sur le protocole expérimental créé sont listées ci-dessous :

- La mesure de consommation d'oxygène est surtout importante lorsque les poudres sont déposées sur les substrats ferreux. Ainsi, des pesées peuvent être réalisées plus régulièrement lors de l'étude d'hygroscopicité dans les poudres pures. Une caractérisation analytique avant et après semble suffisante ;
- Les poudres, dont la consommation d'oxygène ne serait pas mesurée, doivent être pesées plus régulièrement (quotidiennement) ;
- Les plages d'hygrométries doivent être espacées plus régulièrement (tous les 10% et tous les 5% dès HR60%, où il est le plus probable d'observer une hygroscopicité) ;
- Les poudres doivent être séchées juste avant la mise en place des échantillons en enceinte climatique ;
- La méthode de maintien de l'hygrométrie semble précise et stable. Des bandelettes indicatrices d'hygrométrie dans chaque bocal de test suffiraient pour le suivi du climat.

## CONCLUSION

Cette étude apporte une contribution indirecte mais utile à la conservation des métaux archéologiques. En effet, les données recueillies servent au projet CORINT, qui vise à caractériser les phénomènes survenant durant l'enfouissement et après exhumation, isolant chaque étape du processus de conservation-restauration pour identifier et évaluer les sources d'altérations possibles.

Nous sommes parvenus à démontrer deux résultats dans une durée de test limitée de 30 jours et dans cinq différentes hygrométries. Le premier est la stabilité chimique des poudres de goethite et de lépidocrocite pures, ainsi que la quantité d'eau qu'elles peuvent respectivement absorber. Le deuxième est la réactivité entre la lépidocrocite et le fer.

Les artefacts archéologiques ferreux sortis du sol sont confrontés à un climat radicalement différent et subissent régulièrement plusieurs opérations de conservation-restauration telles que le dégagement, la consolidation ou encore la déchloruration. Ces gestes visant à conserver, exposer ou étudier ces objets les confrontent intrinsèquement à diverses nouvelles conditions (humides, sèches, alcalines) qui peut impliquer la formation de nouveaux produits de corrosion. Des problématiques de corrosion atmosphérique, à laquelle la lépidocrocite est régulièrement associée, pourrait impacter la conservation d'un objet archéologique ferreux excavé. L'hygroscopicité et la réactivité vis-à-vis du fer de la lépidocrocite indique que sa présence pourrait représenter une instabilité dans le système de corrosion, dans la gangue ou après dégagement.

Ensuite, La stabilité démontrée de la goethite confirme que sa présence dans les strates de corrosion ne pose a priori aucun problème de conservation.

### Perspectives

L'aboutissement de ce travail offre une perspective d'étude globale pour CORINT, soit l'application des données recueillies à leur expériences. CORINT nécessite cependant des données sur l'hygroscopicité et la stabilité chimique d'autres produits de corrosion. Le protocole d'analyse de ce travail peut ainsi être reproduit dans ce but.

## BIBLIOGRAPHIE

- Antony, H. et al.** « Electrochemical study of lepidocrocite reduction and redox cycling for the mechanistic modelling of atmospheric corrosion ». *Electrochemical Acta*, vol. 50, 2004.
- Antunes, R. A. et al.** « Characterization of corrosion products on carbon steel exposed to natural weathering and to accelerated corrosion tests ». *International Journal of Corrosion*, 2014, p.1-9.
- Antunes, R. A. et al.** « Characterization of products formed on steels in the first months of atmospheric exposure ». *Materials Research*, vol. 6, n°3, 2003, p.403-408.
- Bellot-Gurlet, L. et al.** « Raman studies of corrosion layers formed on archeological irons in various media ». *Journal of Nano Research*, vol. 8, 2009, p.147-156.
- Bernard, M.C., Joiret S.** « Understanding corrosion of ancient metals for the conservation of cultural heritage ». *Electrochemica Acta*, vol. 54, 2009, 5199-5205.
- Bernardi, E. et al.** « The atmospheric corrosion of quaternary bronzes: The leaching action of acid rain ». *Corrosion Science*, vol. 51, 2009, p. 159-170
- Bryson, J. H.** « Corrosion of carbon steel ». In Korb, L. J et al. (dir.). *ASM Handbook*, 9<sup>e</sup> ed., vol. 13. USA, 1987, p. 1220-1286.
- Castano, J. G. et al.** « Atmospheric corrosion of carbon steel in Colombia ». *Corrosion Science*, vol. 52, 2010, p. 216-223.
- Chandler, K. A.** « The influence of salts in rusts on the corrosion of the underlying steel ». *British Corrosion Journal*, vol. 1, 1966, p. 264-266.
- Chen, Y. Y. et al.** « Corrosion resistance and mechanical properties of low-alloy steels under atmospheric conditions ». *Corrosion Science*, vol. 47, 2005, p. 1001-1021.
- Cornell, R. M. et Schwertmann, U.** *The Iron Oxides*. Wiley-VCH GmbH, Weinheim, 2003.
- Cox, A et Lyon, S. B.** « An electrochemical study of the atmospheric corrosion of iron-II. Cathodic and anodic processes on uncorroded and pre-corroded iron ». *Corrosion Science*, vol. 36, n°7, 1994b, p. 1177-1192.
- Cox, A et Lyon, S. B.** « An electrochemical study of the atmospheric corrosion of mild steel-I. Experimental method ». *Corrosion Science*, vol. 36, n°7, 1994a, p. 1167-1176.
- De la Fuente, D. et al.** « Characterisation of rust surfaces formed on mild steel exposed to marine atmospheres using XRD and SEM/Micro-Raman techniques ». *Corrosion Science*, vol. 110, 2016, p.253-264.

- De Vivies, P. et al.** « Transformation of akaganeite in archaeological iron artefacts using subcritical treatment ». In Degriigny, C. (dir.). *METAL 2007*. Amsterdam, 2007, p. 26-30.
- Dillmann, P. et al.** « Advances in understanding atmospheric corrosion of iron. I. Rust characterisation of ancient ferrous artefacts exposed to indoor atmospheric corrosion ». *Corrosion Science*, vol. 46, 2004, p. 1401-1429.
- Dünnwald, J. et Otto A.** « An investigation of phase transitions in rust layers using Raman spectroscopy ». *Corrosion Science*, vol. 29, n°9, 1989, p. 1167-1176.
- Eggert, G.** « Saturated salt solutions in showcases: humidity control and pollutant absorption ». *Heritage Science*, vol. 10, n°54, 2022.
- Emmerson, N. et al.** « Refining the use of oxygen consumption as a proxy corrosion rate measure for archaeological and historic iron ». *The European Physical Journal Plus*, vol. 136, n°546, 2021.
- Emmerson, N. et Watkinson, D.** « Preparing historic wrought iron for protective coatings: quantitative assessment to produce evidence-based protocols ». In Hyslop, E. (dir.). *METAL 2013*. Edimbourg, 2013, p. 119-127.
- Evans, U. R.** « The mechanism of so-called "dry corrosion" of metals ». *Transaction of the Faraday Society*, vol. 19, 1923, p. 201-212.
- Evans, U. R. et al.** « Mechanism of atmospheric rusting ». *Corrosion Science*, vol. 12, 1972, p. 227-246.
- Evans, U. R.** *The corrosion and oxidation of metals: scientific principles and practical applications*. Edward Arnold (Publishers) Ltd., Londres, 1960.
- Forney, C. et Brandl, D.** « Control of humidity in small controlled-environment chambers using glycerol-water solutions ». *Technology & Product Reports*, vol. 2, n°1, 1992, p. 52-54.
- Gerwin, W. et Baumhauer, R. et al.** « Effect of soil parameters on the corrosion of archaeological metal finds ». *Geoderma*, vol. 96, 2000, p. 63-80.
- Graedel, T. E. et Frankenthal, R. P.** « Corrosion mechanisms for iron and low alloy steels exposed to the atmosphere ». *Journal of the Electrochemical Society*, vol. 137, n°8, 1990, p. 2385-2395.
- Granget, E. et al.** « Developing a quantitative multimodal and multi-scale, fully non-destructive technique for in-situ study of archaeological artifacts ». *Acta IMEKO*, vol. 9, n°1, 2023, p. 1-7.
- Greenspan, L.** « Humidity fixed points of binary saturated aqueous solutions ». *Journal of Research*, vol. 81A, °1, 1977, p. 89-96.

- Hoerlé, S. et al.** « Advances in understanding atmospheric corrosion of iron. II. Mechanistic modelling of wet-dry cycles ». *Corrosion Science*, vol. 46, 2004, p. 1431-1465.
- Infante, H. G. et al.** « Glossary of methods and terms used in analytical spectroscopy (IUPAC Recommendations 2019) ». *Pure Applied Chemical*, vol. 93, n°6, 2021, p. 647-776.
- Jacot-Guillarmod, M. et al.** « Multi-modal tomography to assess dichlorination treatments of iron-based archaeological artifacts ». *Heritage Science*, vol. 7, n°29, 2019.
- Keiser, J. et al.** « Characterization of the passive films formed on weathering steels ». *Corrosion Science*, vol. 23, n°3, 1983, p. 251-259.
- Lafuente, B. et al.** « The power of databases: the RRUFF project ». In Armbruster, T. et Danisi, R. M. (éd.). *Highlights in Mineralogical Crystallography*. De Gruyter, Berlin, 2015, p. 1-30.
- Lan, T. T. N. et al.** « Atmospheric corrosion of carbon steel under field exposure in the southern part of Vietnam ». *Corrosion Science*, vol. 48, 2006, p. 179-192.
- Leidheiser, H. et Music, S.** « The atmospheric corrosion of iron as studied by Mössbauer spectroscopy ». *Corrosion Science*, vol. 22, n°12, 1982, p. 1089-1096.
- Lexicographie** [en ligne]. Centre National de Ressources Textuelles et Lexicales, 2012 [consulté le 13.07.2024]. <https://bit.ly/4cBBw9y>
- Marco, J. F. et al.** « Characterization of the corrosion products formed on carbon steel after exposure to the open atmosphere in the Antarctic and Easter Island ». *Corrosion Science*, vol. 42, 2000, p. 753-771.
- Matthiesen, H.** « A novel method to determine oxidation rates of heritage materials in vitro and in situ ». *Studies in Conservation*, vol. 52, n°4, 2007, 271-280.
- Matthiesen, H.** « Oxygen monitoring in the corrosion and preservation of metallic heritage artefacts ». In Dillmann, P. et al. *Corrosion and conservation of cultural heritage metallic artefacts*. Woodhead Publishing Ltd, Cambridge, vol. 65, 2013, p. 368-390.
- Mazeina, L. et Navrotsky, A.** « Enthalpy of water adsorption and surface enthalpy of goethite ( $\alpha$ -FeOOH) and hematite Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> ». *Chem. Mater.*, vol. 19, 2007, p.825-833.
- Mendoza, A. R. et Corvo, F.** « Outdoor and indoor atmospheric corrosion of carbon steel ». *Corrosion Science*, vol. 41, 1999, p. 75-86.
- Miner, C. S.** *Glycerol*. Reinhold Publishing Corporation, New York, 1953, p.268-271.
- Misawa, T. et al.** « The mechanism of atmospheric rusting and the protective amorphous rust on low alloy steel ». *Corrosion Science*, vol. 14, 1974b, p. 279-289.

- Misawa, T. et al.** « The mechanism of formation of iron oxide and oxyhydroxides in aqueous solutions at room temperature ». *Corrosion Science*, vol. 14, 1974a, p. 131-149.
- Monnier, J.** *Corrosion atmosphérique sous abri d'alliages ferreux historiques - caractérisation du système, mécanismes et apport à la modélisation*. Thèse de doctorat in Chimie et Sciences des Matériaux, Université Paris-Est, 2008
- Monnier, J. et al.** « A methodology for Raman structural quantification imaging and its application to iron indoor atmospheric corrosion products ». *Journal of Raman spectroscopy*, vol. 42, 2011, p.773-781.
- Naeimi Taraei, P. et al.** « An investigation of the corrosion behavior of some iron artifacts belonging to the Early Iron Age ». *International Journal of Conservation Science*, vol. 9, n°2, 2018, p. 277-290.
- Neff, D. et al.** « Corrosion of iron archaeological artefacts in soil: Estimation of the average corrosion rates involving analytical techniques and thermodynamic calculations ». *Corrosion Science*, vol. 48, 2006, 2947-2970.
- Neff, D. et al.** « Corrosion of iron archaeological artefacts in soil: characterisation of the corrosion system ». *Corrosion Science*, vol. 47, 2005, 515-535.
- Neff, D. et al.** « Raman imaging of ancient rust scales on archaeological iron artefacts for long-term atmospheric corrosion mechanisms study ». *Journal of Raman Spectroscopy*, vol. 37, 2006, p. 1228-1237.
- Oh, S. J. et al.** « Atmospheric corrosion of different steels in marine, rural and industrial environments ». *Corrosion Science*, vol. 41, 1999, p. 1687-1702.
- Oh, S. J. et al.** « Characterization of iron oxides commonly formed as corrosion products on steel ». *Hyperfine Interaction*, vol. 112, 1998, 59-65.
- Organisation internationale de normalisation.** *Peintures et vernis — Anticorrosion des structures en acier par systèmes de peinture – Partie 2: Classification des environnements (ISO 12944-2:2017)*. 2017.
- Otte, K. et al.** « Density functional theory study of water adsorption on FeOOH ». *Surface Science*, vol. 606, 2012, p.1623-1632.
- Paul Scherrer Institut.** *Neutron Imaging*. Neutron Imaging & Activation Group, Villigen, 2007.
- Peng, C.-Y. et al.** « Cu(OH)<sub>2</sub> supported on Fe(OH)<sub>3</sub> as a synergistic and highly efficient system for the dehydrogenation of ammonia-borane ». *Science Bulletin*, vol. 63, 2018, p. 1583-1590.

- Raman, A. et al.** « Morphology of rust phases formed on weathering steels in various laboratory corrosion tests ». *Metallography*, vol. 22, 1989, p.79-96.
- Réguer, S. et al.** « Buried iron archaeological artefacts: Corrosion mechanisms related to the presence of Cl-containing phases ». *Corrosion Science*, vol. 49, 2007, p. 2726-2744.
- Rey, A. et Rey-Debove, J.** (dir). Le Petit Robert. LeRobert, Paris, 2020. Dictionnaire alphabétique et analogique de la langue française.
- Saheb, M. et al.** « Long-term corrosion behaviour of low-carbon steel in anoxic environment: Characterisation of archaeological artefacts ». *Journal of Nuclear Materials*, vol. 379, 2008, p. 118-123.
- Salem, Y. et al.** « Characterization of the microstructural features and the rust layers of an archeological iron sword in the Egyptian Museum in Cairo (380-500 A.D.) ». *Heritage Science*, vol. 7, n°19, 2019.
- Schmidt-Ott, K. et Oswald, N.** Alkaline Sulfite Desalination Tips and Tricks. Présentation diaporama - Swiss National Museum. Zürich, 2006.
- Schwertmann, U. et Cornell, R. M.** *Iron Oxides in the Laboratory*. Wiley-VCH GmbH, Weinheim, 2000.
- Scott, D. A. et Eggert, G.** *Iron and Steel in Art*. Archetype Publications Ltd., Londres, 2009.
- Selwyn, L. et al.** « The corrosion of excavated archaeological iron with details on weeping and akageneite ». *Studies in Conservation*, vol. 44, n°4, 1999, p. 217-232.
- Selwyn, L.** *Métaux et corrosion*. Institut canadien de conservation, Ottawa, 2004.
- Stratmann, M.** « The atmospheric corrosion of iron – a discussion of the physico-chemical fundamentals of this omnipresent corrosion process ». *Berichte der Bunsengesellschaft für physikalische Chemie*, vol. 94, 1990, p. 626-639.
- Stratmann, M. et al.** « An electrochemical study of phase-transitions in rust layers ». *Corrosion Science*, vol. 23, n°9, 1983, p. 969-985.
- Suzuki, I. et al.** « Nature of atmospheric rust on iron ». *Journal of Electrochemical Society*, vol. 127, n°10, 1980, p. 2210-2215.
- Syed, S.** « Atmospheric corrosion of hot and cold rolled carbon steel under field exposure in Saudi Arabia ». *Corrosion Science*, vol. 50, 2008, p. 1779-1784.
- Thickett, D.** « Critical relative humidity levels and carbonyl pollution concentrations for archaeological copper alloys ». In Menon, R. (dir.). *METAL 2016*. New Delhi, 2016, p. 119-127.

- Turgoose, S.** « Post-excavation changes in iron antiquities ». *Studies in Conservation*, vol. 27, 1982, p.97-101.
- Turgoose, S.** « Structure, composition and deterioration of unearthed iron objects. In Tokyo National Research Institute of Cultural Properties ». *Current Problems in the Conservation of Metal Antiquities*. Tokyo, 1993, p. 35-53.
- Turgoose, S.** « The corrosion of archaeological iron during burial and treatment ». *Studies in Conservation*, vol. 30, n°1, 1985, p. 13-18.
- Vontobel, P. et al.** « Neutron tomography: Method and applications ». *Physica B*, 385-386, 2006, p.475-480.
- Wang, Q.** « Effect of Relative Humidity on the Corrosion of Iron: An Experimental View ». *The British Museum Technical Research Bulletin*, vol. 1, 2007, p. 65-73.
- Watkinson, D. et al.** « The influence of relative humidity and intrinsic chloride on post-excavation corrosion rates of archaeological wrought iron ». *Studies in Conservation*, vol. 64, n°8, 2019, p. 456-471.
- Watkinson, D. et Lewis, M.R.T.** « Desiccated storage of chloride-contaminated iron: a study of the effects of loss of environmental control ». *Studies in Conservation*, vol. 50, n°4, 2005, p. 241-252.
- Watkinson, D. et Rimmer, M.** « Quantifying effectiveness of chloride desalination treatments for archaeological iron using oxygen measurement ». In Hyslop, E. (dir.). *METAL 2013*. Édimbourg, 2013, p. 95-102.
- Weintraub, S.** « Demystifying silica gel ». *American Institute for Conservation of Historic and Artistic Works*, vol. 9, 2002, p. 169-194.
- Yamashita, M. et al.** « In situ observation of initial rust formation process on carbon steel under Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> and NaCl solution films with wet/dry cycles using synchrotron radiation X-rays ». *Corrosion Science*, vol. 47, 2005, p. 2492-2498.
- Yamashita, M. et al.** « The long term growth of the protective rust layer formed on weathering steel by atmospheric corrosion during a quarter of a century ». *Corrosion Science*, vol. 36, n°2, 1994, p. 283-299.

## CRÉDITS PHOTOGRAPHIQUES

Les figures suivantes sont sous le copyright :

Figure 2 : © Monnier 2008.

Figure 22 et 23 : © CORINT.

Figure 39 : © de la Fuente *et al.* 2016.

Figure 40 : © Antunes *et al.* 2014.

Figure 41 : © Raman *et al.* 1989.

Figure 42 : © de la Fuente *et al.* 2016.

Figure 43 : © Raman *et al.* 1989.

Figure 44 : © Raman *et al.* 1989.

Figure 138 à 151 : © CORINT

Figure 152 à 183 : © CORINT

Graphique 25 : © Bellot-Gurlet *et al.* 2009.

Graphique 26 : © Keiser *et al.* 1983.

Graphique 27 et 28 : © CORINT

Graphique 29 à 61 : © CORINT

Tableau 14 : © de la Fuente *et al.* 2016.

Toutes les autres figures, graphiques et tableaux sont sous le copyright : © HEARC2024 Julien Favre

## LISTE DES ABRÉVIATIONS ET CARACTÈRES

**(%)HR** : Humidité relative [%]

**[ $\mu\text{m}$ ]** : micron

**[g]** : gramme

**$\mu$ Raman** : microscopie Raman

**CORINT** : *CORrosion by IN-situ Tomography*

**DRX** : Diffraction des rayons-X

**FRX** : Fluorescence des rayons X

**HE-Arc** : Haute-Ecole Arc

**IRTF** : Infra-rouges à Transformée de Fourier

**MEB** : Microscope électronique à balayage

**NX-CT**: *Neutron and X-ray computed tomography*

**Ra&D** : Recherche appliquée & développement

**UR-Arc** : Unité de recherche Arc

**XAS** : Spectrométrie d'absorption des rayons X

## GLOSSAIRE

**Anions** : Atome ayant gagné un électron ( $\text{Cl}^-$ )<sup>189</sup>.

**Anode** : La zone sur la surface où l'oxydation se déroule<sup>190</sup>.

**Bande large** : Région de la représentation graphique du spectre Raman où les pics ont une progression plus large<sup>191</sup>.

**Cathode** : L'endroit où se déroule la réduction<sup>192</sup>.

**Ferreux** : Terme général pour qualifier les métaux principalement composés de fer, mais également lorsque l'élément fer Fe est dans l'état d'oxydation II ( $\text{Fe}^{2+}$ )<sup>193</sup>.

**Ferrique** : Lorsque l'élément fer Fe est dans l'état d'oxydation III ( $\text{Fe}^{3+}$ )<sup>194</sup>.

**Filament** : Élément long et très fin<sup>195</sup>.

**Gangue** : « Minéraux impurs présents dans les minerais métalliques ; il s'agit habituellement d'oxyde d'aluminium et de silice »<sup>196</sup>.

**Macroscopique** : « Qui est visible à l'œil nu; qui peut être examiné sans appareil grossissant. »<sup>197</sup>

**Microscopique** : « Qui n'est visible qu'au microscope. »<sup>198</sup>

**Patine** : « Produits de corrosion à la surface d'un métal ; il peut s'agir d'une patine naturelle qui résulte d'une exposition prolongée aux intempéries, à la pollution, etc., ou d'une patine artificielle obtenue par l'application de divers produits chimiques. »<sup>199</sup>

**pH** : Mesure de l'acidité ou de l'alcalinité d'une solution. Les acides ont un  $\text{pH} < 7$ , alors que les bases  $\text{pH} > 7$ .<sup>200</sup>

**Poire** : « Petit ballon en caoutchouc généralement en forme de poire, pour aspirer ou refouler un liquide, un gaz. »<sup>201</sup>

**Polymorphe** : « Corps qui ont la même composition chimique, mais qui se présentent sous des formes cristallines différentes »<sup>202</sup>

**Rouille** : « Produits de corrosion brun rougeâtre (principalement formés d'hydroxydes et d'oxydes de fer) présents sur les métaux ferreux. »<sup>203</sup>

---

<sup>189</sup> Selwyn 2004, p. 210.

<sup>190</sup> Scott et Eggert 2009, p.163.

<sup>191</sup> Infante *et al.* 2021.

<sup>192</sup> Scott et Eggert 2009, p. 163.

<sup>193</sup> Selwyn 2004, p. 216.

<sup>194</sup> Selwyn 2004, p. 216.

<sup>195</sup> Lexicographie [en ligne] 2012

<sup>196</sup> Selwyn 2004, p. 216

<sup>197</sup> Lexicographie [en ligne] 2012.

<sup>198</sup> Lexicographie [en ligne] 2012.

<sup>199</sup> Selwyn 2004, p. 219.

<sup>200</sup> Selwyn 2004, p.219

<sup>201</sup> Lexicographie [en ligne] 2012

<sup>202</sup> Selwyn 2004, p. 220.

<sup>203</sup> Selwyn 2004, p. 220.

<b>LISTE DES FIGURES</b>
--------------------------

Figure 1 Tomographes aux neutrons (a) et aux rayons X (b) de deux clous artificiellement insérés dans un cylindre de sol. Les pastilles de produit de corrosion synthétique sont visibles au bas des clichés. .....	10
Figure 2 Cycle humidité-séchage. ....	17
Figure 3 Représentation simplifiée de la formation des différents produits de corrosion et leur évolution selon Misawa <i>et al.</i> 1974a. ....	18
Figure 4 prises de vue photographiques d'une clé romaine issue d'une fouille de Vindonissa avant (a) et après (b) dégagement. ....	19
Figure 5 Représentation graphique montrant la séparation cathodique et anodique sur un objet en fer archéologique. Selon Selwyn 1999. ....	20
Figure 6 Schéma représentant les impacts recherchés en cas d'hygroscopicité des poudres de produit de corrosion. ....	25
Figure 7 Bocal contenant les échantillons (a) schéma (b) prise de vue. ....	26
Figure 8 Récapitulatif des étapes pour le lancement des expériences. ....	28
Figure 9 Production de lépidocrocite synthétique. ....	29
Figure 10 Goethite industrielle synthétique. ....	29
Figure 11 Mise en place des échantillons dans les bocaux. ....	31
Figure 12 Vue d'ensemble de la totalité des bocaux. ....	32
Figure 13 Parcours des échantillons après l'expérience. ....	34
Figure 14 Illustration des poudres de produits de corrosion brossées et soufflées (a) L5 avant (b) L5 après. ....	36
Figure 15 Différences de développement des produits à la surface du substrat entre trois échantillons (a) L6 (60%HR) (b) L8(70%HR) (c) L10(90%HR).....	37
Figure 16 L10 sans poudre, agrandissement x96, éch. 500µm. ....	39
Figure 17 L10 sans poudre, agrandissement x121, 3D. ....	39
Figure 18 L10 sans poudre, agrandissement x121, 3D avec échelle de couleurs. ....	39
Figure 19 L7 sans poudres : images prise à la microscopie optique numérique (a) et au MEB (b). ....	40
Figure 20 Schéma récapitulatif : évolution de la poudre de lépidocrocite. ....	50
Figure 21 Schéma récapitulatif : réactions chimiques entre la lépidocrocite et le fer. ....	51
Figure 22 Présentation du projet CORINT .....	74
Figure 23 Prise de vue des pastilles de produits de corrosion de référence. ....	75
Figure 24 Comportement des ferreux archéologiques non-traités. Selon Watkinson <i>et al.</i> 2019. ....	75
Figure 25 Strates de corrosion atmosphérique simplifiées. ....	77
Figure 26 Nomenclature strates de corrosion archéologiques, selon Neff <i>et al.</i> 2005. ....	80
Figure 27 Microscope optique Zeiss Axioscope 2 Mat équipé d'une Axiocam 305 color. ....	82

Figure 28 Microscope optique numérique Olympus DSX100. ....	82
Figure 29 Balance de précision Sartorius Entris. ....	82
Figure 30 Microscope électronique à balayage Zeiss. ....	82
Figure 31 Analyseur Raman RENISHAW. ....	83
Figure 32 Appareil de mesure de consommation d'oxygène PreSens. ....	83
Figure 33 Représentation schématique (a) et réelle (b) de l'installation pour la synthèse de la lépidocrocite.....	85
Figure 34 Changement de couleur au long de la synthèse de la lépidocrocite. ....	86
Figure 35 Rinçage et séchage de la lépidocrocite (a) mise en éprouvette du soluté (b) éprouvettes dans la centrifugeuse (c) séchage final du précipité. ....	88
Figure 36 Efflorescences sur les précipités de lépidocrocite (a) à la sortie des éprouvettes (b) sous microscope binoculaire.....	88
Figure 37 Précipités de lépidocrocite de couleur différente. Gauche plus clair que sur la droite. ....	88
Figure 38 Vues avant des 3 substrats métalliques testés. (a) vue macroscopique des trois substrats métalliques (b) OM n°1 surface brossée (c) OM n°2 : surface poncée grain 80 (d) OM n°3 : surface sablée au biloxit. ....	89
Figure 39 Vues après des 3 substrats métalliques testés. (a) vue macro- des trois substrats métalliques (b) vue micro- substrat n°1 : surface brossée (c) vue micro substrat n°2 : surface poncée grain 80 (d) substrat n°3 : surface sablée.....	90
Figure 40 Réf. MEB de $\gamma$ -FeOOH « <i>grass-like</i> » .....	97
Figure 41 Réf. MEB de $\gamma$ -FeOOH " <i>flowery structures</i> " .....	97
Figure 42 Réf. MEB $\alpha$ -FeOOH " <i>piece of feather or broken glass</i> " .....	97
Figure 43 Réf. MEB Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub> " <i>donut</i> " .....	98
Figure 44 Réf. MEB phase amorphe " <i>cloud-like</i> " .....	98
Figure 45 Réf. MEB ferrihydrite " <i>cooked spaghetti</i> ".....	98
Figure 46 Ensemble des substrats ferreux avant dispersion des poudres. ....	99
Figure 47 Exemple d'une prise de vue avec échelle colorimétrique. ....	99
Figure 48 F1.....	100
Figure 49 F2.....	100
Figure 50 F3.....	100
Figure 51 F4.....	100
Figure 52 F5.....	100
Figure 53 V1 .....	100
Figure 54 V2 .....	100
Figure 55 V3 .....	100
Figure 56 G1 avec poudres.....	101
Figure 57 G1 sans poudres.....	101

Figure 58 G2 avec poudres.....	101
Figure 59 G2 sans poudres.....	101
Figure 60 G3 avec poudres.....	101
Figure 61 G3 sans poudres.....	101
Figure 62 G4 avec poudres.....	102
Figure 63 G4 sans poudres.....	102
Figure 64 G5 avec poudres.....	102
Figure 65 G5 sans poudres.....	102
Figure 66 G6 avec poudres.....	102
Figure 67 G6 sans poudres.....	102
Figure 68 G7 avec poudres.....	103
Figure 69 G7 sans poudres.....	103
Figure 70 G8 avec poudres.....	103
Figure 71 G8 sans poudres.....	103
Figure 72 G9 avec poudres.....	103
Figure 73 G9 sans poudres.....	103
Figure 74 G10 avec poudres.....	104
Figure 75 G10 sans poudres.....	104
Figure 76 L1 avec poudres .....	104
Figure 77 L1 sans poudres .....	104
Figure 78 L2 avec poudres .....	104
Figure 79 L2 sans poudres .....	104
Figure 80 L3 avec poudres .....	105
Figure 81 L3 sans poudres .....	105
Figure 82 L4 avec poudres .....	105
Figure 83 L4 sans poudres .....	105
Figure 84 L5 avec poudres .....	105
Figure 85 L5 sans poudres .....	105
Figure 86 L6 avec poudres .....	106
Figure 87 L6 sans poudres .....	106
Figure 88 L7 sans poudres .....	106
Figure 89 L8 avec poudres .....	107
Figure 90 L8 sans poudres .....	107
Figure 91 L9 avec poudres $\Delta$ plaque tournée .....	107
Figure 92 L9 sans poudres .....	107
Figure 93 L10 avec poudres .....	107
Figure 94 L10 sans poudres.....	107

Figure 95 G11 .....	108
Figure 96 G12 .....	108
Figure 97 G13 .....	108
Figure 98 G14 .....	108
Figure 99 G15 .....	108
Figure 100 G16.....	108
Figure 101 G17.....	109
Figure 102 G18.....	109
Figure 103 G19.....	109
Figure 104 G20.....	109
Figure 105 L11 .....	110
Figure 106 L12 .....	110
Figure 107 L13 .....	110
Figure 108 L14 .....	110
Figure 109 L15 .....	110
Figure 110 L16 .....	110
Figure 111 L17 .....	111
Figure 112 L18 .....	111
Figure 113 L19 .....	111
Figure 114 L20 .....	111
Figure 115 Témoin F5 agrandissement x24, éch. 2mm.....	112
Figure 116 Témoin F5 agrandissement x361, éch. 200µm. ....	112
Figure 117 G9 sans poudre agrandissement x24, éch. 2mm. ....	112
Figure 118 G9 sans poudre agrandissement x145, éch. 400µm.....	112
Figure 119 L3 sans poudre agrandissement x24, éch. 2mm.....	112
Figure 120 L3 sans poudre agrandissement x24, vue 3D. ....	112
Figure 121 L6 sans poudre agrandissement x24, éch. 2mm.....	113
Figure 122 L39 sans poudre agrandissement x145, éch. 400µm. ....	113
Figure 123 L6 sans poudre agrandissement x145, éch. 400µm. ....	113
Figure 124 L6 sans poudre agrandissement x145, vue 3D avec profil et histogramme. ....	113
Figure 125 L6 sans poudre agrandissement x145, vue 3D amplifiée. ....	113
Figure 126 L6 sans poudre agrandissement x145, vue amplifiée et échelle de couleur. ....	113
Figure 127 L7 sans poudre agrandissement x24, éch. 2mm.....	114
Figure 128 L7 sans poudre agrandissement x96, éch. 500µm. ....	114
Figure 129 L7 sans poudre agrandissement x96, vue 3D. ....	114
Figure 130 L7 sans poudre agrandissement x96, vue 3D amplifiée.....	114
Figure 131 L7 sans poudre agrandissement x96, vue 3D amplifiée avec échelle de couleur. ....	114

Figure 132 L7 sans poudre agrandissement x96 avec profil et histogramme. ....	114
Figure 133 L10 sans poudre, agrandissement x24, éch. 2mm. ....	115
Figure 134 L10 sans poudre, agrandissement x24, éch. 2mm. ....	115
Figure 135 L10 sans poudre, agrandissement x121, éch. 400µm. ....	115
Figure 136 L10 sans poudre, agrandissement x121, vue 3D avec profil et histogramme. ....	115
Figure 137 L10 sans poudre, agrandissement x121, 3D amplifié. ....	115
Figure 138 L10 sans poudre, agrandissement x121, 3D amplifié et échelle de couleurs. ....	115
Figure 139 L6 sans poudre, vue MEB, agrandissement x74. ....	116
Figure 140 L6 sans poudre, vue MEB, agrandissement 400x. ....	116
Figure 141 L7 sans poudre, vue MEB agrandissement x40. ....	117
Figure 142 L7_A sans poudre, vue MEB, agrandissement x3450. ....	117
Figure 143 L7_B sans poudre, vue MEB, agrandissement x460. ....	118
Figure 144 L7_C sans poudre, vue MEB, agrandissement x4490. ....	118
Figure 145 L7_D sans poudre, vue MEB, agrandissement x9290. ....	119
Figure 146 L7 sans poudre, vue MEB, agrandissement x1240. ....	119
Figure 147 L10 sans poudre, vue MEB, agrandissement x29. ....	120
Figure 148 L10_A sans poudre, vue MEB, agrandissement x143. ....	120
Figure 149 L10 sans poudre, vue MEB, agrandissement x34. ....	121
Figure 150 L10 sans poudre, vue MEB, agrandissement x546. ....	121
Figure 151 L10 sans poudre, vue MEB, agrandissement x357. ....	122
Figure 152 G9 sans poudre, vue MEB, agrandissement x29. ....	122
Figure 153 G1 avec poudre x20 localisation spectre Raman G01_01. ....	136
Figure 154 G1 sans poudre x50 localisation spectre Raman G01_02. ....	136
Figure 155 G1 sans poudre x50 localisation spectre Raman G01_03. ....	136
Figure 156 G2 avec poudre x20 localisation spectre Raman G02_01. ....	137
Figure 157 G2 sans poudre x20 localisation spectre Raman G02_02. ....	137
Figure 158 G3 avec poudre localisation x20 spectre Raman G03_01. ....	138
Figure 159 G3 sans poudre localisation x20 spectre Raman G03_02 et G03_03. ....	138
Figure 160 G4 avec poudre x20 localisation spectre Raman G04_01. ....	139
Figure 161 G4 avec poudre x20 localisation spectre Raman G04_02. ....	139
Figure 162 G5 avec poudre x20 localisation spectre Raman G05_01 / G05_02. ....	140
Figure 163 G5 sans poudre x20 localisation spectre Raman G05_03. ....	140
Figure 164 G6 sans poudre x50 localisation spectre Raman G06_01. ....	141
Figure 165 G7 sans poudre x50 localisation spectre Raman G07_01. ....	141
Figure 166 G8 sans poudre x50 localisation spectre Raman G08_01 et G08_02. ....	142
Figure 167 G9 sans poudre x50 localisation spectre Raman G09_01, G09_02 et G09_03. ....	142
Figure 168 G10 sans poudre x20 localisation spectre Raman G10_01. ....	143

Figure 169 G10 sans poudre x50 localisation spectre Raman G10_03.....	143
Figure 170 L1 sans poudre x20 localisation spectre Raman L01_01.....	144
Figure 171 L1 sans poudre x20 localisation spectre Raman L01_02.....	144
Figure 172 L2 sans poudre x20 localisation spectre Raman L02_01.....	145
Figure 173 L3 avec poudre x20 localisation spectre Raman L03_01 et L03_02.....	145
Figure 174 L3 sans poudre x20 localisation spectre Raman L03_03.....	146
Figure 175 L4 sans poudre x20 localisation spectre Raman L04_01.....	146
Figure 176 L5 sans poudre x20 localisation spectre Raman L05_01.....	147
Figure 177 L6 sans poudre x20 localisation spectre Raman L06_01 et L06_02.....	147
Figure 178 L7 avec poudre x20 localisation spectre Raman L07_01, L07_02 et L07_03.....	148
Figure 179 L8 sans poudre x50 localisation spectre Raman L08_01, L08_02.....	148
Figure 180 L9 sans poudre x50 localisation spectre Raman L09_01, L09_02.....	149
Figure 181 L9 sans poudre x50 localisation spectre Raman L09_03.....	149
Figure 182 L10 sans poudre x50 localisation spectre Raman L10_01.....	150
Figure 183 L10 sans poudre x50 localisation spectre Raman L10_02.....	150
Figure 184 F4 x20 localisation spectre Raman F04_01.....	151
Figure 185 F4 x50 localisation spectre Raman F04_02.....	151
Figure 186 F4 x20 localisation spectre Raman F05_01 et F05_02.....	152

## LISTE DES TABLEAUX

Tableau 1 Oxy-hydroxydes, oxydes et hydroxydes de fer .....	15
Tableau 2 Récapitulatif des échantillons. ....	27
Tableau 3 Elements clés des imageries MEB. ....	41
Tableau 4 pesées "avant" de tous les échantillons et témoins. Toutes les informations sont en grammes. .....	76
Tableau 5 Liste du matériel. ....	83
Tableau 6 Liste des fournisseurs. ....	84
Tableau 7 composition chimique du substrat en acier doux (analyse FRX) .....	89
Tableau 8 Tests préliminaires (1, 2 et 3) essais des solutions eau / glycérol .....	93
Tableau 9 Solutions eau / glycérol par rapport aux HR choisies .....	95
Tableau 10 Solutions eau / glycérol par bocal pour les échantillons (0.5L) et totaux .....	95
Tableau 11 Solutions eau / glycérol par bocal pour les témoins (1.5L) et totaux .....	95
Tableau 12 Total des solutions eau / glycérol à préparer incluant une marge de 20% .....	95
Tableau 13 Images de références MEB issues de la littérature .....	97
Tableau 14 Gamme de nombres d'ondes ( $\text{cm}^{-1}$ ) Raman issus de différentes sources. ....	134
Tableau 15 Résultats $\mu$ Raman des poudres pures de goethite et lépidocrocite. ....	135

<b>LISTE DES GRAPHIQUES</b>
-----------------------------

Graphique 1 Relevés thermohygro-métriques des témoins T5, T4, T3, T2 et T1 durant toute la durée de l'expérience.....	35
Graphique 2 Déshydratation moyenne G11-20, L11-20 après 12h de séchage .....	44
Graphique 3 Histogramme des moyennes de consommation d'oxygène G1-20, L1-20, V1-V3 .....	45
Graphique 4 Tests préliminaires 1, 2 et 3 .....	96
Graphique 5 Courbe d'hydratation de G1-10 : différence de poids sur 30 jours en [%]. .....	123
Graphique 6 Courbe d'hydratation de L1-10 : différence de poids sur 30 jours en [%]. .....	123
Graphique 7 Courbe d'hydratation de G11-20 : différence de poids sur 30 jours en [%]. .....	124
Graphique 8 Courbe d'hydratation de L11-20 : différence de poids sur 30 jours en [%]. .....	124
Graphique 9 Histogramme d'hydratation de G11-20, L11-20, à 1 semaine et 1 mois. ....	125
Graphique 10 Courbe de consommation d'oxygène goethite HR20% : sur 30 jours.....	125
Graphique 11 Courbe de consommation d'oxygène goethite HR40% : sur 30 jours.....	126
Graphique 12 Courbe de consommation d'oxygène goethite HR60% : sur 30 jours.....	126
Graphique 13 Courbe de consommation d'oxygène goethite HR70% : sur 30 jours.....	127
Graphique 14 Courbe de consommation d'oxygène goethite HR90% : sur 30 jours.....	127
Graphique 15 Courbe de consommation d'oxygène lépidocrocite HR20% : sur 30 jours. ....	128
Graphique 16 Courbe de consommation d'oxygène lépidocrocite HR40% : sur 30 jours. ....	128
Graphique 17 Courbe de consommation d'oxygène lépidocrocite HR60% : sur 30 jours. ....	129
Graphique 18 Courbe de consommation d'oxygène lépidocrocite HR70% : sur 30 jours. ....	129
Graphique 19 Courbe de consommation d'oxygène lépidocrocite HR90% : sur 30 jours. ....	130
Graphique 20 Histogramme de consommation d'oxygène générale G1-10, valeurs et moyennes.....	130
Graphique 21 Histogramme de consommation d'oxygène générale L1-10, valeurs et moyennes. ....	131
Graphique 22 Histogramme de consommation d'oxygène générale G11-20, valeurs et moyennes... ..	131
Graphique 23 Histogramme de consommation d'oxygène générale L11-20, valeurs et moyennes. ..	132
Graphique 24 Histogramme des moyennes de consommation d'oxygène F1-5. ....	132
Graphique 25 Spectres Raman avec un pic à $700\text{cm}^{-1}$ . D'après Bellot-Gurlet <i>et al.</i> 2009. ....	133
Graphique 26 Spectre Raman de l'oxy-hydroxydes ferriques amorphe D'après Keiser <i>et al</i> 1983. ....	133
Graphique 27 Référence spectre lépidocrocite synthétisée.....	135
Graphique 28 Référence spectre goethite synthétique industrielle.....	135
Graphique 29 Spectre Raman G01_01 : 50 acc. d'1s. à $5\mu\text{W}$ gross. 20x. ....	136
Graphique 30 Spectre Raman G01_02 : 50 acc. d'1s. à $10\mu\text{W}$ gross. 50x. / G01_03 : 50 acc. d'1s. à $10\mu\text{W}$ gross. 50x. ....	136
Graphique 31 Spectre Raman G02_01 : 50 acc. d'1s. à $5\mu\text{W}$ gross. 20x. ....	137
Graphique 32 Spectre Raman G02_02 : 50 acc. d'1s. à $5\mu\text{W}$ gross. 20x. ....	137
Graphique 33 Spectre Raman G03_01 : 50 acc. d'1s. à $5\mu\text{W}$ gross. 20x. ....	138

Graphique 34 Spectre Raman G03_02 : 50 acc. d'1s. à 5µW gross. 20x. / G03_03 : 50 acc. d'1s. à 5µW gross. 20x. ....	138
Graphique 35 Spectre Raman G04_01 : 50 acc. d'1s. à 5µW gross. 20x. ....	139
Graphique 36 Spectre Raman G04_02 : 50 acc. d'1s. à 5µW gross. 20x. ....	139
Graphique 37 Spectre Raman G05_01 : 50 acc. d'1s. à 5µW gross. 20x. / G05_02 : 50 acc. d'1s. à 5µW gross. 20x. ....	140
Graphique 38 Spectre Raman G05_03 : 50 acc. d'1s. à 5µW gross. 20x. ....	140
Graphique 39 Spectre Raman G06_01 : 50 acc. d'1s. à 5µW gross. 20x. ....	141
Graphique 40 Spectre Raman G07_01 : 50 acc. d'1s. à 5µW gross. 20x. ....	141
Graphique 41 Spectre Raman G08_01 : 50 acc. d'1s. à 10µW gross. 50x. / G08_2 : 50 acc. d'1s. à 10µW gross. 50x. ....	142
Graphique 42 Spectre Raman G09_1 : 50 acc. d'1s. à 10µW gross. 50x. / G09_02 : 50 acc. d'1s. à 10µW gross. 50x. / G09_03 : 50 acc. d'1s. à 10µW gross. 50x. ....	142
Graphique 43 Spectre Raman G10_01 : 50 acc. d'1s. à 5µW gross. 20x. ....	143
Graphique 44 Spectre Raman G10_2 : 50 acc. d'1s. à 5µW gross. 20x. ....	143
Graphique 45 Spectre Raman L01_01 : 50 acc. d'1s. à 5µW gross. 20x. ....	144
Graphique 46 Spectre Raman L01_02 : 50 acc. d'1s. à 20µW gross. 20x. ....	144
Graphique 47 Spectre Raman L02_01 : 50 acc. d'1s. à 5µW gross. 20x. ....	145
Graphique 48 Spectre Raman L03_01 : 50 acc. d'1s. à 5µW gross. 20x. ....	145
Graphique 49 Spectre Raman L03_03 : 50 acc. d'1s. à 5µW gross. 20x. ....	146
Graphique 50 Spectre Raman L04_01 : 50 acc. d'1s. à 5µW gross. 20x. ....	146
Graphique 51 Spectre Raman L05_01 : 50 acc. d'1s. à 5µW gross. 20x. ....	147
Graphique 52 Spectre Raman L06_01 : 50 acc. d'1s. à 5µW gross. 20x. / L06_02 : 50 acc. d'1s. à 5µW gross. 20x. ....	147
Graphique 53 Spectre Raman L07_01 : 50 acc. d'1s. à 5µW gross. 20x / L07_2 : 50 acc. d'1s. à 5µW gross. 20x / L07_03 : 50 acc. d'1s. à 5µW gross. 20x. ....	148
Graphique 54 Spectre Raman L08_01 : 50 acc. d'1s. à 10µW gross. 50x. / L08_02 : 50 acc. d'1s. à 10µW gross. 50x. ....	148
Graphique 55 Spectre Raman L09_01 : 50 acc. d'1s. à 10µW gross. 50x. / L09_02 : 50 acc. d'1s. à 10µW gross. 50x. ....	149
Graphique 56 Spectre Raman L09_03 : 50 acc. d'1s. à 10µW gross. 50x. ....	149
Graphique 57 Spectre Raman L10_01 : 50 acc. d'1s. à 10µW gross. 50x. ....	150
Graphique 58 Spectre Raman L10_02 : 50 acc. d'1s. à 10µW gross. 50x. ....	150
Graphique 59 Spectre Raman F04_01 : 50 acc. d'1s. à 10µW gross. 50x. ....	151
Graphique 60 Spectre Raman F04_02 : 50 acc. d'1s. à 10µW gross. 50x. ....	151
Graphique 61 Spectre Raman F05_01 : 50 acc. d'1s. à 10µW gross. 50x. / F05_02 : 50 acc. d'1s. à 10µW gross. 50x. ....	152

## LISTE DES EQUATIONS

Équation I Réduction O <sub>2</sub> .....	14
Équation II Dissolution du fer.....	14
Équation III Oxydation des ions ferreux.....	14
Équation IV Précipitation des produits de corrosion.....	14
Équation V Réduction de la lépidocrocite.....	17
Équation VI Densité du glycérol ( <i>specific gravity</i> ).....	94
Équation VII Proportion glycérol dans solution.....	94

## ANNEXES

### I. DIVERS

#### CORINT



Espace de l'Europe 11 | CH-2000 Neuchâtel  
+41 32 930 19 19 | www.he-arc.ch

#### CORINT

#### Elucidating CORrosion of iron by new quantitative multimodal IN-situ Tomography

##### OBJECTIVES

Ce projet a pour objectif d'étudier les phénomènes de corrosion de structures en fer enfouies dans un médium poreux et opaque sans dégagement préalable. Cette problématique intéresse autant l'ingénierie civil (structures en béton armé), que la gestion des déchets nucléaires (silos en fer dans un manchon d'argile Bentonite) et l'archéologie (objets en fer dans le sol).

En archéologie en particulier, il y a un manque de compréhension de la manière dont des causes anthropogéniques mènent à des changements de l'état de corrosion des objets enterrés ou fraîchement excavés. Dans le cadre de ce projet, différents sites de Suisse romande, et principalement les sites d'Avenches (VD) seront pris comme cas d'étude.

Les objectifs fixés sont de :

- Participer au développement et à la validation d'une méthode de tomographie par rayons X et neutrons (X&N-CT), adaptée à l'étude in-situ des phénomènes de corrosion dans les milieux poreux opaques ;
- Etudier les objets archéologiques ferreux dans leur état milieu d'enfouissement ainsi que de suivre les changements survenant tout au long du processus de conservation dans différentes conditions environnementales ;
- Développer un modèle informatique simulant l'impact des changements mécaniques et chimiques de l'environnement sur les objets archéologiques enfouis.

##### PROGRAM

La démarche abordée pour atteindre les objectifs inclus :

- Prélèvement en bloc d'objets archéologiques avec sol pour X&N-CT ;
- Etude des objets tomographiés à l'aide de méthodes de laboratoire plus classique ;
- Expérimentation électrochimique sur échantillons modèles en laboratoire ;
- Prises de données pédologiques et physico-chimiques sur le terrain ;
- Evaluation de différents traitements de conservation-restauration et de leur impact sur la structure et nature des produits de corrosion.

##### RESULTS

Les livrables des phases de travail de la HE-Arc sur ce projet sont :

- Un ensemble de références servant à la calibration et validation de la méthode X&N-CT ;
- Un modèle informatique simulant l'impact des changements mécaniques et chimiques pour les types de terrains étudiés dans le cadre du projet ;
- Une documentation des sites étudiés ;
- Une évaluation de l'impact des traitements étudiés.



Fig. : Vue au microscope optique d'une coupe transversale d'un clou excavé sur le site d'Avenches (VD).

##### FUNDING

Swiss National Science Foundation (SNSF), projet numero CRSII5\_205883 / 1

##### CHEF DE PROJET

Direction du projet : EPFL, Dr Stefano Mischler  
Responsable du travail à la HE-Arc :  
Dr Laura Brambilla,  
laura.brambilla@he-arc.ch

##### PARTNERS

Ecole polytechnique fédérale de Lausanne, (EPFL) ; Eidgenössische Technische Hochschule Zürich, (ETHZ) ; Paul-Scherrer Institute (PSI) ; Haute Ecole ARC Conservation-Restauration (He-Arc CR)  
Nationale Genossenschaft für die Lagerung radioaktiver Abfälle (NAGRA); Sites et Musée romains d'Avenches (SMRA)

##### SITE DU PROJET

<https://corintmain.gatsbyjs.io/>

##### DURATION

4 ans  
01.03.2022 - 28.0.2026

Hes·SO

Figure 22 Présentation du projet CORINT

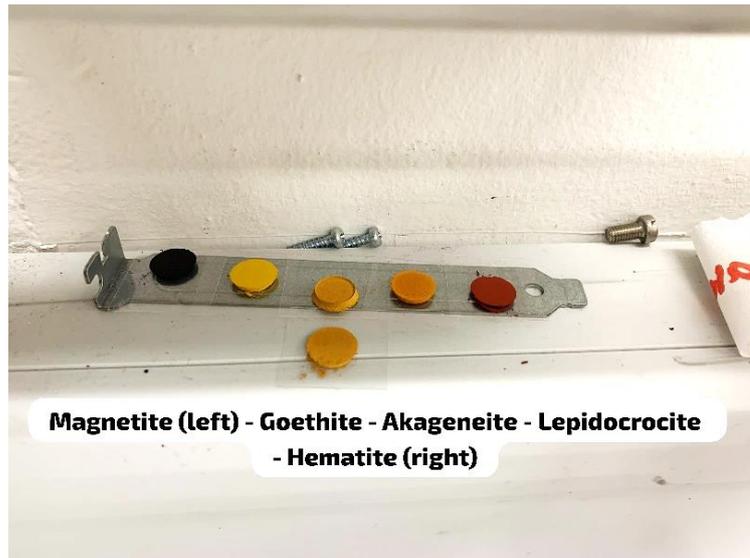


Figure 23 Prise de vue des pastilles de produits de corrosion de référence.

### Corrosion active : conditions de stockage

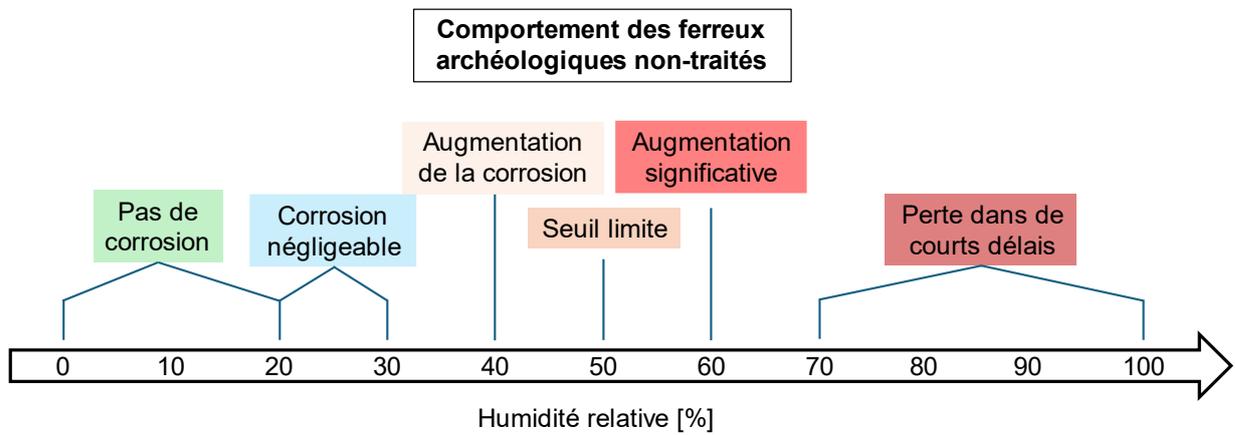
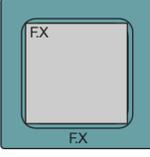
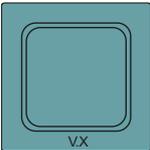
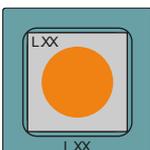
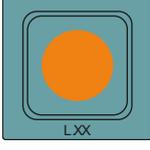


Figure 24 Comportement des ferreux archéologique non-traités. Selon Watkinson *et al.* 2019.

## Première pesée

Tableau 4 pesées "avant" de tous les échantillons et témoins. Toutes les informations sont en grammes.

Illustration	Nom	Coup.	Substr.	Tot.	Illustration	Nom	Coup.	Substr.	Tot.
<b>Témoin</b>					<b>Substrat fer</b>				
 © Testo	T1	-	-	-		F1	0.6161	5.028	5.6441
	T2	-	-	-		F2	0.6529	5.2581	5.911
	T3	-	-	-		F3	0.6153	5.248	5.8633
	T4	-	-	-		F4	0.6412	5.3453	5.9865
	T5	-	-	-		F5	0.6305	5.203	5.8335
	V1	0.6313	-	0.6313					
	V2	0.6547	-	0.6547					
	V3	0.5952	-	0.5952					
<b>Goethite</b>					<b>Lépidocrocite</b>				
	G1	0.6083	5.2478	6.1156		L1	0.5704	5.1624	5.9014
	G2	0.6091	5.2394	6.0299		L2	0.6444	5.3034	6.2232
	G3	0.6146	5.2469	6.0321		L3	0.6089	5.2341	6.1958
	G4	0.6313	5.1892	5.9773		L4	0.6379	5.2352	6.0829
	G5	0.6067	5.2725	6.0093		L5	0.6346	5.1924	6.008
	G6	0.5951	5.2825	6.0422		L6	0.635	5.2564	6.0099
	G7	0.5965	5.2998	6.0692		L7	0.6678	5.2793	6.1327
	G8	0.6083	5.245	6.0013		L8	0.6013	5.2514	6.0595
	G9	0.611	5.2989	6.0026		L9	0.616	5.2918	6.1034
	G10	0.62	5.2073	5.9513		L10	0.5886	5.251	6.0579
	G11	0.5952	-	1.5478		L11	0.6043	-	1.2754
	G12	0.6086	-	1.0579		L12	0.6684	-	1.2707
	G13	0.5991	-	1.5735		L13	0.5834	-	1.1681
	G14	0.5933	-	1.25		L14	0.6237	-	1.5022
	G15	0.5949	-	1.0986		L15	0.6332	-	1.0581
	G16	0.6369	-	1.0385		L16	0.5923	-	1.46
	G17	0.6222	-	0.9493		L17	0.6027	-	1.2415
	G18	0.6227	-	1.0906		L18	0.6225	-	1.1881
	G19	0.6202	-	0.9794		L19	0.6245	-	1.3855
	G20	0.5798	-	0.9014		L20	0.62	-	1.4711

## II. CORROSION ATMOSPHERIQUE

La formation de produits de corrosion ferreux est complexe. Répertoire des données fondamentales sur les processus de corrosion incluant tous les paramètres environnementaux est presque impossible. En 1960, Evans estime que pour un seul matériau, en prenant en compte seulement les différentes compositions de l'eau, il faudrait  $10^8$  expériences pour couvrir toutes les combinaisons possibles<sup>204</sup>. Oh *et al*/en 1999<sup>205</sup> confirment que malgré les multiples tentatives d'imiter les conditions environnementales en laboratoire, personne n'a encore réussi à dupliquer exactement la composition des produits de corrosion créés naturellement. Ils précisent cependant que l'étude de ces derniers est capitale pour comprendre leur comportement.

Plusieurs auteurs ont caractérisé à l'aide de techniques d'analyse des faciès de corrosions et parfois proposé diverses modélisations de corrosion atmosphérique sur des aciers doux ou moyennement alliés. Un récapitulatif de la littérature consultée est proposé dans ce chapitre. Afin de mieux comprendre la terminologie employée, un schéma est proposé (Figure 25) récapitulant très grossièrement la morphologie d'un faciès de corrosion atmosphérique, soit la superposition d'une strate interne en contact avec le métal et d'une strate externe distincte en contact avec l'atmosphère. L'électrolyte est également indiqué, déposé sur la surface ou absorbé par les produits de corrosion.

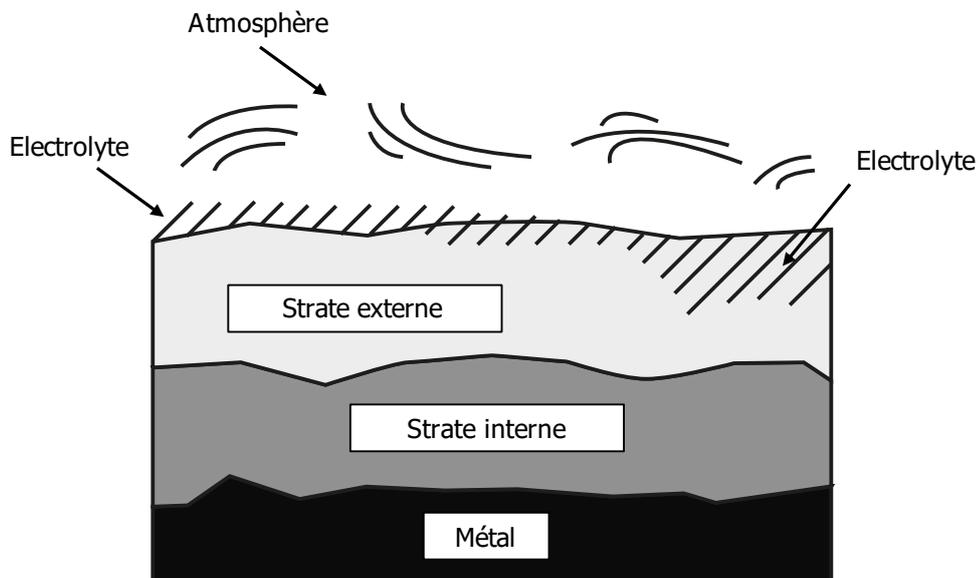


Figure 25 Strates de corrosion atmosphérique simplifiées.

Oh *et al.*<sup>206</sup> présentent des échantillons d'acier moyennement alliés dans des sites ruraux, marins et industriels pendant 16 ans. L'atmosphère des zones marines est toujours chargée en chlorures  $\text{Cl}^-$  à

<sup>204</sup> Evans 1960, p.6.

<sup>205</sup> Oh *et al.* 1999.

<sup>206</sup> Oh *et al.* 1999.

cause du sel NaCl dans l'eau qui implique la création de corrosions spécifiques agressifs et cycliques<sup>207</sup>. Dans les sites industriels et ruraux, les phases internes sont composées de goethite en majorité et de maghémite alors que les couches externes contiennent surtout de la lépidocrocite. Dans les sites marins, les mêmes produits sont trouvés avec de l'akaganéite en plus.

De la Fuente *et al.*<sup>208</sup> ont suivi dans des conditions marines des échantillons d'acier moyennement alliés grâce à la diffraction des rayons X (DRX), à la spectroscopie Raman et au microscope électronique à balayage (MEB). Ils observent de la magnétite et de l'akaganéite dans les couches internes et principalement de la lépidocrocite et de la goethite à l'externe. Diverses morphologies de produits de corrosion sont décrites grâce aux prises de vues au MEB et permettent leur identification. Différents auteurs observent également dans des conditions climatiques différentes et des temps d'exposition variables au Vietnam<sup>209</sup>, dans l'Antarctique et sur l'Île de Pâques<sup>210</sup>, en Arabie Saoudite<sup>211</sup>, à Cuba<sup>212</sup> et en Colombie<sup>213</sup> la présence systématique de goethite, lépidocrocite et dans la plupart des cas de la magnétite. En plus petite proportion, de la ferryhydrite, de la maghémite ont été régulièrement remarqués et de l'akaganéite dans les milieux ruraux et/ou marins. La localisation de cette dernière dans les milieux ruraux peut être expliquée par le contact avec du sel de déneigement ou la proximité de la mer.

Dünnwald et Otto<sup>214</sup> ont caractérisé la formation de rouille en présence d'un polluant ( $\text{SO}_2$ ) en laboratoire grâce à la spectroscopie Raman. Ils observent quelques heures après la formation des premiers produits de corrosion des hydroxydes ferriques qui se transforment par perte d'eau en oxy-hydroxydes de fer cristallins ( $\alpha$  et  $\gamma$ ) en passant par des oxy-hydroxydes ferriques amorphes. Les produits les plus présents semblent être la goethite et la lépidocrocite.

Suzuki *et al.*<sup>215</sup> répertorient qu'à l'externe de couches de produits de corrosion créés en laboratoire, principalement de la lépidocrocite, de la goethite et de la magnétite se forment, alors que dans la partie proche du métal principalement de la magnétite avec un peu de goethite se forme et aucune lépidocrocite. Ils déduisent alors que d'autres espèces chimiques amorphes doivent pouvoir jouer le rôle de cathode dans la phase interne puisqu'ils y observent une réduction.

Leidheiser et Music<sup>216</sup> observent sur des échantillons d'acier en conditions urbaines la formation initiale d'un hydroxyde ferreux hydraté semblable à de la ferryhydrite, qui se convertirait rapidement par hydrolyse puis précipitation en lépidocrocite. Ces produits se transformeraient avec le temps en goethite et maghémite.

---

<sup>207</sup> Graedel et Frankenthal 1990.

<sup>208</sup> De la Fuente *et al.* 2016.

<sup>209</sup> Lan *et al.* 2006.

<sup>210</sup> Marco *et al.* 2000.

<sup>211</sup> Syed 2008.

<sup>212</sup> Mendoza et Corvo 1999.

<sup>213</sup> Castano 2010.

<sup>214</sup> Dünnwald et Otto 1989.

<sup>215</sup> Suzuki *et al.* 1980.

<sup>216</sup> Leidheiser et Music 1982.

Yamashita et ses collaborateurs<sup>217</sup> ont suivis des échantillons en acier mis en vieillissement naturel pendant 26 ans dans un contexte industriel. Au fil de l'exposition, les échantillons ont perdu  $1025\mu\text{m}$  d'épaisseur et dont la corrosion a une morphologie marbrée de goethite et lépidocrocite. Les strates contiennent des craquelures et des vides. Le premier produit de corrosion ferreux à se former sur le fer autre que des phases amorphes non déterminées est la lépidocrocite. Après application sur leurs propres données mesurées, les auteurs proposent de développer un taux de corrosion basé sur le rapport entre la quantité de  $\alpha\text{-FeOOH}$  et de  $\gamma\text{-FeOOH}$ , soit  $\alpha/\gamma$ . Ils constatent, comme d'autres auteurs<sup>218</sup>, que la lépidocrocite est une phase active et qu'avec le temps elle a tendance à se transformer en passant par divers produits de corrosion amorphes non déterminés en goethite, plus stable et compacte.

Dillmann *et al.*<sup>219</sup> ont caractérisé à l'aide de multiples techniques d'analyse des faciès de corrosion atmosphériques sur des objets ferreux en milieu rural, vieux de plusieurs centaines d'années. Ils observent majoritairement de la magnétite et de la goethite dans les strates internes et de la lépidocrocite dans les strates externes. Aucune phase amorphe n'a été trouvée. L'utilisation du taux de corrosion  $\alpha/\gamma$  proposé par Yamashita *et al.*<sup>220</sup> a démontré que l'augmentation de goethite par rapport à la lépidocrocite coïncidait avec l'ancienneté du faciès de corrosion.

---

<sup>217</sup> Yamashita *et al.* 1994.

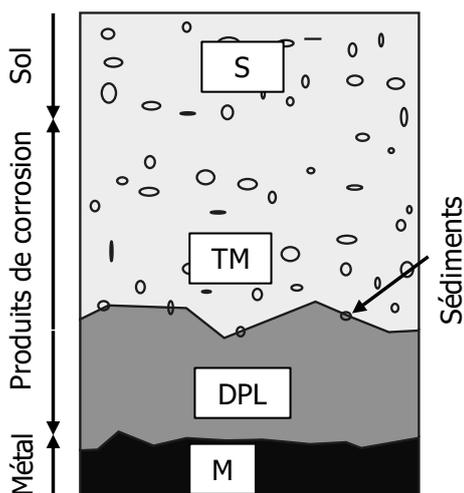
<sup>218</sup> Mendoza et Corvo 1999.

<sup>219</sup> Dillmann *et al.* 2004.

<sup>220</sup> Yamashita *et al.* 1994.

### III. CORROSION ARCHÉOLOGIQUE

En général, la morphologie de la corrosion d'un objet ferreux archéologique est caractéristique d'une gangue de corrosion dans laquelle on retrouve plusieurs éléments. Une terminologie très simplifiée<sup>221</sup> va être utilisée dans ce sous-chapitre afin de mieux comprendre les localisations des différentes espèces chimiques qui seront décrites. Dans ce schéma (Figure 26), il est considéré que l'objet archéologique comprend toujours du métal résiduel.



#### Légende :

- **M** : métal intact (*metal*)
- **DPL** : strate dense de produits de corrosion (*dense product layer*). Peut contenir des oxydes, des oxy-hydroxydes ou des chlorures de fer.
- **TM** : zone de transition (*transformed medium*) entre la couche dense de produits de corrosion et le sol car des ions métalliques peuvent se diffuser dans le sol.
- **S** : sol (*soil*). Il n'y a plus de produits de corrosions ici.

Figure 26 Nomenclature strates de corrosion archéologiques, selon Neff *et al.* 2005.

Neff et ses collaborateurs<sup>222</sup> ont réalisé une étude sur une quarantaine d'objets ferreux archéologiques (2<sup>es</sup>. ap. J.-C.) provenant de fouilles en France. Une strate DPL dense et craquelée composée principalement de goethite incorporée de magnétite et maghémite a été remarquée. De l'akaganéite a été régulièrement identifiée à la surface du métal. La strate TM est faite d'un mélange de produits de corrosion et de sédiments. Le fait que la DPL ne soit pas constituée de magnétite indique que la corrosion du métal s'est poursuivie par la dissolution de l'oxygène dans l'eau infiltrée dans ses craquelures et pores. La goethite n'étant conductrice, on en déduit que les sites cathodiques et anodiques doivent se trouver au même endroit, soit à la surface du métal.

Saheb *et al.*<sup>223</sup> ont étudié la composition des strates de corrosion qui se sont formées sur un corpus d'objets ferreux (2-5<sup>e</sup> ap. J.-C.) enfouis dans une tourbière au Danemark. Le sol autour des objets est composé de matière organique, anoxique et saturé d'eau. Dans ces conditions, les principaux produits de corrosion relevés dans la DPL sont la goethite, la ferrihydrite, la sidérite et la chukanovite.

<sup>221</sup> Neff *et al.* 2005, Granget *et al.* 2024.

<sup>222</sup> Neff *et al.* 2005.

<sup>223</sup> Saheb *et al.* 2008.

Plusieurs dagues en bronze et fer datant du Haut Moyen-Âge ont été retrouvées en Iran et ses strates de corrosion ont été étudiée dans un article publié par Naeimi Tarai *et al*<sup>224</sup>. Grâce au peu de chlorures présentes dans l'environnement d'enfouissement, peu d'akaganéite a été localisée. Les phases principales repérées sont une fine couche de magnétite, superposée de goethite et lépidocrocite (DPL). Salem *et al*<sup>225</sup> ont caractérisé les strates de corrosion d'une épée en fer égyptienne (4-5<sup>es</sup>. ap. J.-C.) sortie de fouille dans les années 1940 et qui se conserve très bien depuis. La strate DPL est principalement composée de magnétite avec des marbrures d'akaganéite mélangée à de la maghémite. La strate TM est composée principalement de goethite et de sédiments, et de lépidocrocite à son interface avec la DPL.

Enfin, Granget *et al*<sup>226</sup>, dans le cadre du projet CORINT, ont caractérisé les strates de corrosion de deux clous romains provenant d'Avenches, en Suisse. Le premier a été excavé il y a des années et stocké dans un lieu non-contrôlé climatiquement. La DPL est composée de chukanovite, de magnétite et d'hématite et contient des craquelures. De la goethite et de l'akaganéite ont été retrouvées dans la TM. Le deuxième clou a été sorti de terre dans le cadre du projet CORINT beaucoup plus récemment. La DPL est composée de magnétite, de goethite et d'hématite ainsi que de lépidocrocite à l'interface avec la TM.

---

<sup>224</sup> Naemi Tarei *et al*. 2018.

<sup>225</sup> Salem *et al*. 2019.

<sup>226</sup> Granget *et al*. 2023.

#### IV. MATERIEL



Figure 27 Microscope optique Zeiss Axioscope 2 Mat équipé d'une Axiocam 305 color.



Figure 28 Microscope optique numérique Olympus DSX100.



Figure 29 Balance de précision Sartorius Entris.



Figure 30 Microscope électronique à balayage Zeiss.

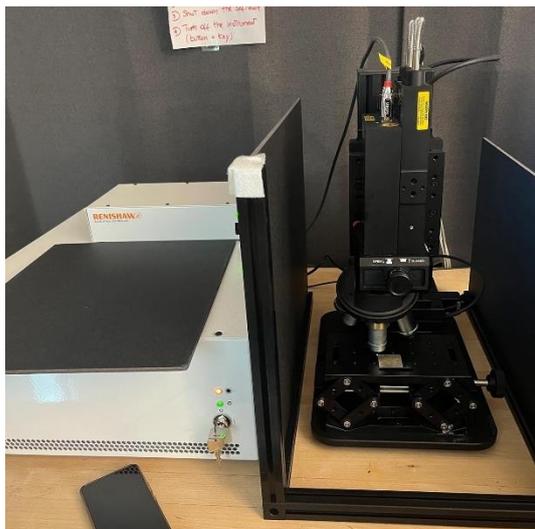


Figure 31 Analyseur Raman RENISHAW.



Figure 32 Appareil de mesure de consommation d'oxygène PreSens.

## Listes de matériel et des fournisseurs

Tableau 5 Liste du matériel.

	Matériau	Nom du produit	Marque	Fournisseur
<b>Chambres climatiques</b>	Caoutchouc	Rondelles de rechange pour pot de conserve de 0.5 à 1.5L	FIDO	Jumbo
	Verre	Bormioli Rocco Bocal Fido 500ml	FIDO	Jumbo
	Verre	KORKEN Bocal avec couvercle, verre transparent, 0.5 l	IKEA	IKEA
	C <sub>3</sub> H <sub>8</sub> O <sub>3</sub>	Glycérine 1.26 min. 99.5% pH. Eur	REACTOLAB SA	REACTOLAB SA
	Polypropylène (PP)	Bergo XL 38x38x1cm Stone	BERGO XL™	Jumbo
	Polystyrène	Nacelles de pesée antistatiques carrées standard	Fisherbrand™	Thermo Fisher Scientific

	Ruban adhésif aluminium	Tesa Ruban d'aluminium	TESA	Jumbo
	-	Oxygen Sensor Spot SP-PSt6-NAU	PreSens	Stock UR-Arc
<b>Produits de corrosion</b>	C <sub>3</sub> H <sub>6</sub> O	Acétone pure	REACTOLAB SA	REACTOLAB SA
	α-FeOOH	Goethite	Sigma-Aldrich	Carl Roth
	FeCl <sub>2</sub> ·4H <sub>2</sub> O	Chlorure de fer II tétra-hydraté	Thermo Scientific	Thermo Fisher Scientific
	NaOH	Hydroxyde de sodium	Sigma-Aldrich	Carl Roth
<b>Substrats ferreux</b>	Acier	-	-	Stock UR-Arc
	Papier abrasif	Papier abrasif grain 80 Pour bois + métal	Ayce	Jumbo

Tableau 6 Liste des fournisseurs.

<b>Jumbo</b> En Chamard 24 1442 Montagny-près-Yverdon Tél : +41 24 423 41 41 Site web : <a href="https://www.jumbo.ch/fr">https://www.jumbo.ch/fr</a>	<b>IKEA</b> Le Pré-Neuf 1170 Aubonne Tél : +41 58 515 03 86 Site Web : <a href="https://www.ikea.com/ch/fr/">https://www.ikea.com/ch/fr/</a>
<b>Thermo Fisher Scientific</b> Chemin de Verney 2 1024 Ecublens Tél : + 41 21 694 71 11 Site web : <a href="https://www.thermofisher.com/">https://www.thermofisher.com/</a>	Carl Roth Fabrikmattenweg 12 4144 Arlesheim Tél. +41 61 712 11 60 Adresse mail : <a href="mailto:info@carloth.ch">info@carloth.ch</a> Site web : <a href="http://www.carloth.ch">www.carloth.ch</a>
<b>REACTOLAB SA</b> Route Cantonale 10 1077 Servion Tél : +41 21 903 32 32 Adresse mail : <a href="mailto:info@reactolab.ch">info@reactolab.ch</a> Site web : <a href="https://reactolab.ch/">https://reactolab.ch/</a>	

## V. SYNTHÈSE LEPIDOCROCITE

### Description du protocole

La production se fait dans un bécher sur agitateur magnétique, équipé d'un pH-mètre, d'une arrivée d'air (env. 100mL/min) et d'une burette pour l'arrivée de l'hydroxyde de sodium NaOH<sup>227</sup>.

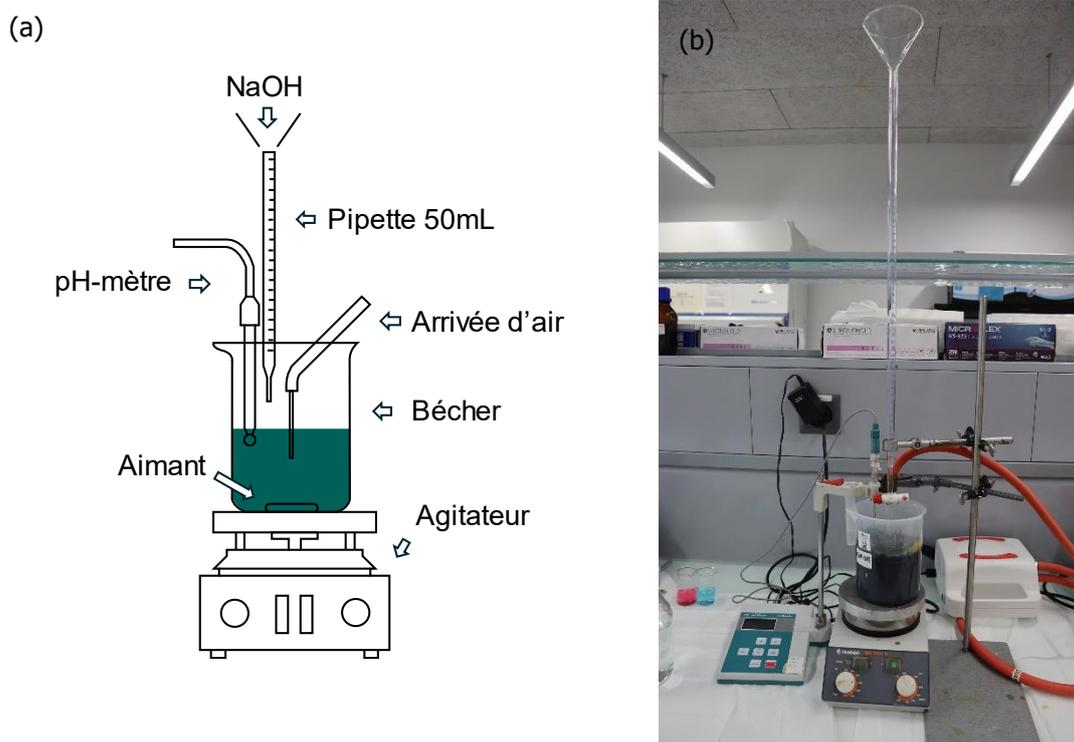


Figure 33 Représentation schématique (a) et réelle (b) de l'installation pour la synthèse de la lépidocrocite.

Ainsi, 0.06mol de  $\text{FeCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$  (23.86g) ont été dissoutes dans 600mL d'eau distillée dans le bécher disposé sur l'agitateur magnétique (Figure 33). Cette solution est neutralisée jusqu'à pH 6.7-6.9 grâce au NaOH 1M. A ce moment, l'arrivée d'air est activée et la solution est maintenue au même pH cité plus haut en maîtrisant l'arrivée de la base dans la solution, manuellement. Au cours de l'expérience, la solution initialement bleue foncée vire au vert puis après trois heures à l'orange, ce qui signifie que la lépidocrocite a précipité et que le processus est terminé. La fin de l'expérience peut également se vérifier grâce au pH qui reste stable (Figure 34).

<sup>227</sup> Tableau 5, p.82

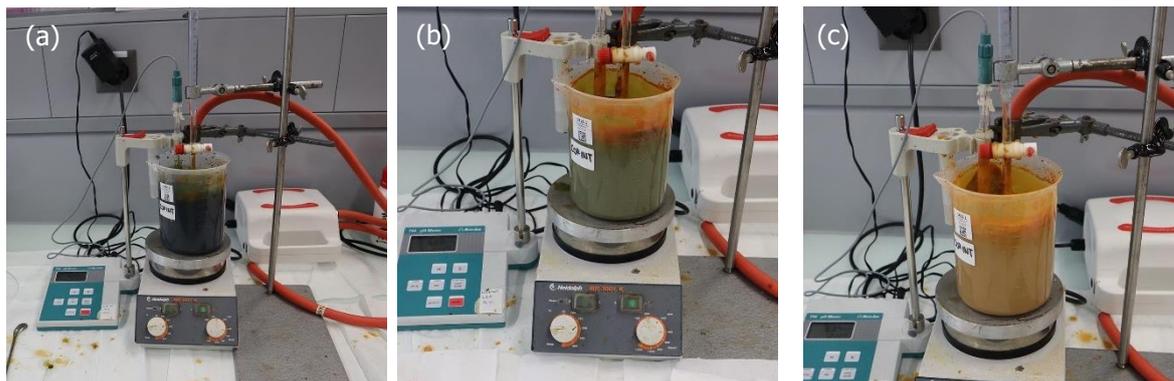


Figure 34 Changement de couleur au long de la synthèse de la lépidocrocite.

La lépidocrocite en suspension dans la solution résiduelle a décanté pendant toute une nuit (env. 15h). Le maximum de liquide résiduel a été éliminé le lendemain matin de la synthèse. Afin de rincer le produit, le précipité boueux est « dilué » dans de l'eau et de l'acétone<sup>228</sup>, transvasé dans une cinquantaine d'éprouvettes de 15mL puis centrifugé<sup>229</sup>. Cette étape a été répétée trois fois et permet d'éliminer tout résidu soluble employé pour la synthèse comme l'hydroxyde de sodium ou le chlorure de fer II. Enfin, les éprouvettes sont mises en étuve à 60°C pendant trois jours afin de sécher le produit. La lépidocrocite a ensuite été broyée au mortier puis caractérisée à la spectroscopie  $\mu$ Raman<sup>230</sup>. Une deuxième production a été réalisée selon la même recette. Un point sur les problèmes rencontrés durant la synthèse des produits de corrosion se trouve ci-dessous.

---

<sup>228</sup> Tableau 5, p.82.

<sup>229</sup> Figure 35, p.87.

<sup>230</sup> Graphique 27, p.134.

## Problèmes rencontrés

Dans la recette de Schwertmann et Cornell<sup>231</sup>, les problèmes relatifs au protocole réel ne sont pas vraiment abordés. Il paraît intéressant d'aborder certains points qui ont été réglés au fur et à mesure de la synthèse.

### Efflorescence d'hydroxyde de sodium NaOH

Lors de la synthèse de la lépidocrocite n°1, à la sortie de l'étuve, un duvet blanc recouvrait le produit sec. Les précipités ont été sortis puis observés sous microscope binoculaire<sup>232</sup>. Après discussion avec des membres de l'équipe CORINT, il a été conclu qu'il pourrait s'agir d'efflorescence d'hydroxyde de sodium. En effet, à la fin du processus de synthèse, un peu trop de base a été rajouté (au maximum 0.1mL), qui a causé un pic de pH à environ 7.1 sans ne plus baisser. Le duvet blanc sur les précipités a été éliminé sous binoculaire à l'aide d'un pinceau à poil doux. Cette opération devrait suffire à en éliminer une grande majorité du NaOH. Afin de régler le problème de l'efflorescence sur la deuxième fournée, qui a également connu le problème de surplus de NaOH (pH à 7.25 à la fin), le rinçage du produit a été fait une première fois à l'eau déminéralisée, dans l'idée que l'hydroxyde de sodium rentre en solution avec l'eau. Deux rinçages supplémentaires ont été effectués à l'acétone par la suite. Après séchage, aucun problème d'efflorescence n'a cette fois-ci été relevé. La solution de rinçage à l'eau est bonne et permet de confirmer qu'il s'agissait de NaOH dans la première fournée.

Il est important d'ajouter que s'il devait rester de l'hydroxyde de sodium dans la lépidocrocite n°1, ce serait extrêmement peu, puisque 0.1 mL de NaOH à 1M correspond à 0.002g de NaOH, soit 0.016% du produit final d'environ 12g au total. En prenant en compte que la quasi-totalité des efflorescences ont été enlevées mécaniquement, le possible reste de NaOH est négligeable.

### Couleur des composés différentes

A la sortie des produits de corrosion dans les éprouvettes, la couleur des différents précipités variait aléatoirement, de l'orange au rouge-orange<sup>233</sup>. Ce problème se règle dès le broyage où la couleur s'homogénéise dès que le produit est très fin<sup>234</sup>. Ce problème est probablement causé par les différences de densité entre les produits de corrosion lors de leur séchage.

---

<sup>231</sup> Schwertmann et Cornell 2000, p. 93-97.

<sup>232</sup> Figure 36, p.87. Figure 36 Efflorescences sur les précipités de lépidocrocite (a) à la sortie des éprouvettes (b) sous microscope binoculaire

<sup>233</sup> Figure 37, p.87.

<sup>234</sup> Figure 9, p.28.



Figure 35 Rinçage et séchage de la lépidocrocite (a) mise en éprouvette du soluté (b) éprouvettes dans la centrifugeuse (c) séchage final du précipité.



Figure 36 Efflorescences sur les précipités de lépidocrocite (a) à la sortie des éprouvettes (b) sous microscope binoculaire.



Figure 37 Précipités de lépidocrocite de couleur différente. Gauche plus clair que sur la droite.

## VI. PRÉPARATION SUBSTRATS FERREUX

Tableau 7 Composition chimique du substrat en acier doux (analyse FRX).

Elément	Fe	Mn	Cu	Cr	Zn
Composition [%]	99.64	0.234	0.046	0.026	0.013

Trois différents états de surface ont été testé pour déterminer lequel est le plus réactif :

- Substrat n°1 : état de surface brossé à la brosse métallique inox douce ;
- Substrat n°2 : état de surface poncé au papier abrasif à la main circulairement au grain 80 ;
- Substrat n°3 : état de surface sablé avec du biloxit à 2 bars de pression et 2 de débit à la micro-sableuse.

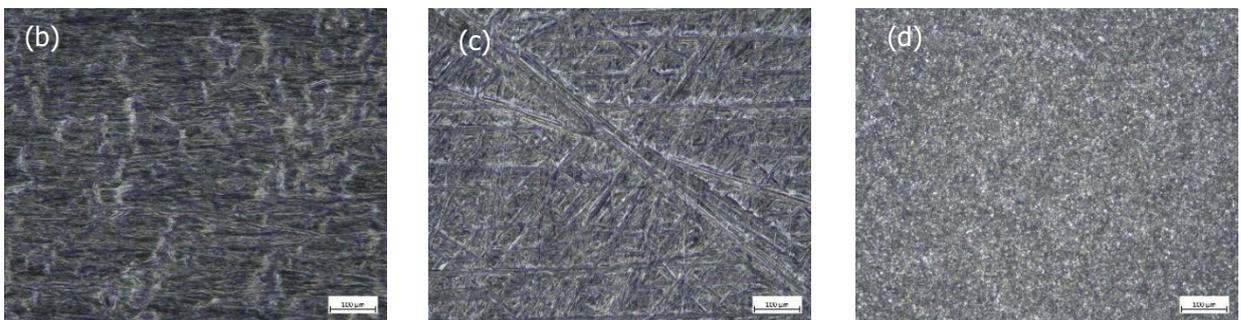
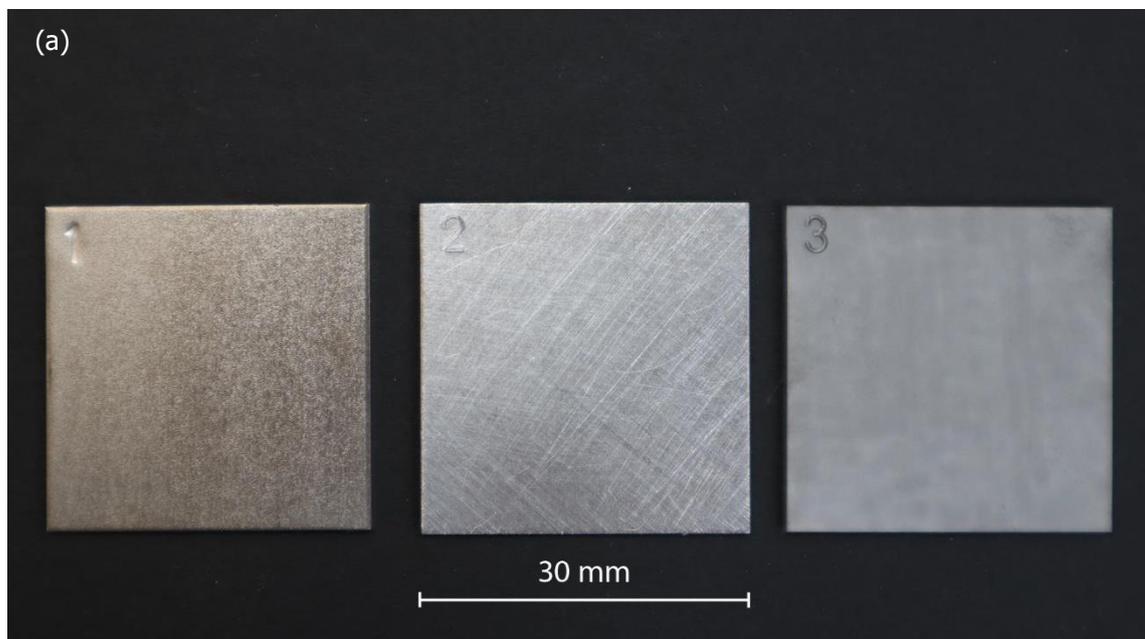


Figure 38 Vues avant des 3 substrats métalliques testés. (a) vue macroscopique des trois substrats métalliques (b) OM n°1 surface brossée (c) OM n°2 : surface poncée grain 80 (d) OM n°3 : surface sablée au biloxit.

Le test s'est déroulé dans des conditions de corrosions extrêmes : dans une enceinte étanche avec de l'eau mélangée à du sel de cuisine à 60°C pendant 3 jours. L'état de surface avant et après ont été

documenté à l'aide de prises de vue au microscope optique<sup>235</sup> et macroscopiques (Figure 38 et Figure 39).

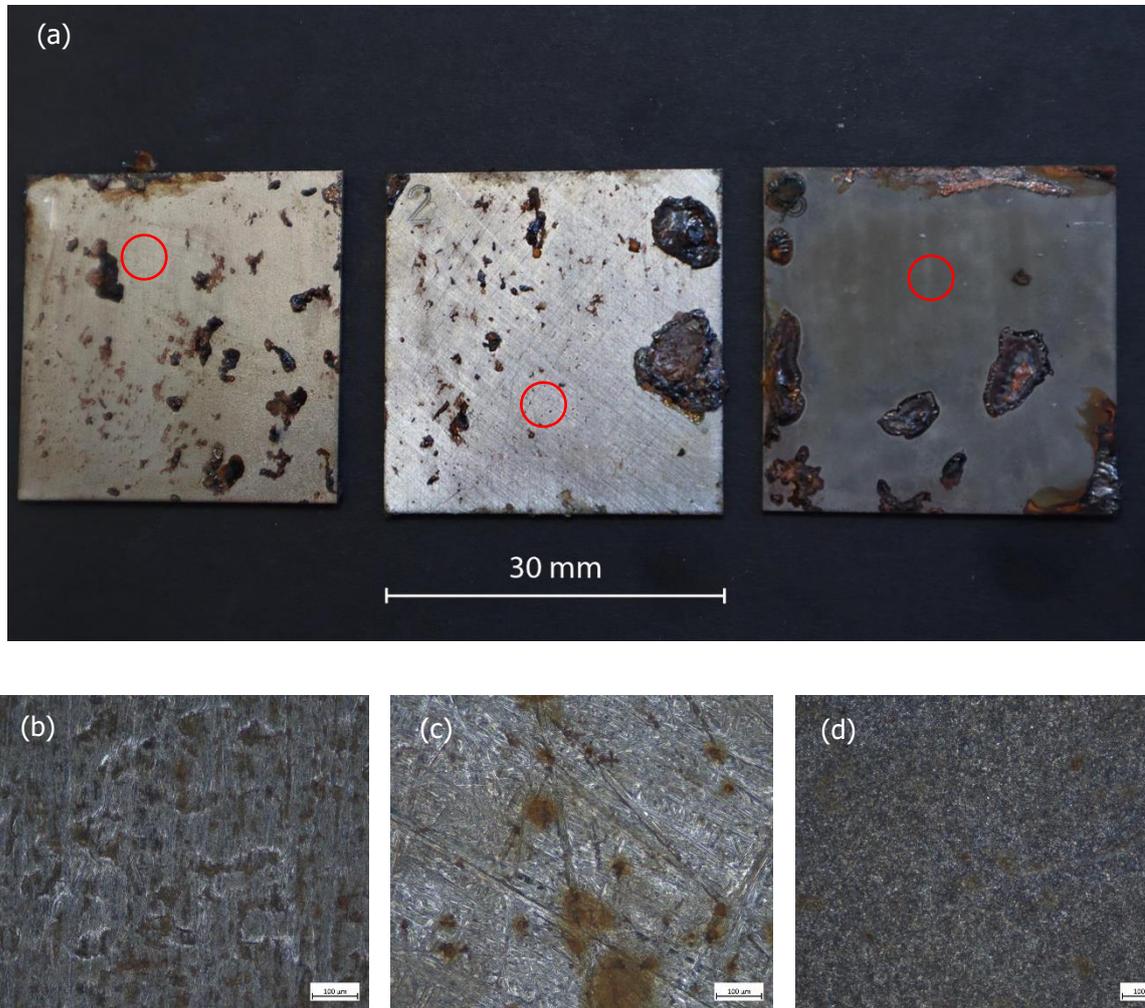


Figure 39 Vues après des 3 substrats métalliques testés. (a) vue macro- des trois substrats métalliques (b) vue micro- substrat n°1 : surface brossée (c) vue micro substrat n°2 : surface poncée grain 80 (d) substrat n°3 : surface sablée.

Les figures 37 et 38 représentent des prises de vue avant et après des plaques en acier mis en vieillissement accélérés. Sur la figure 38 (a), on observe de gros points de corrosion sur les 3 substrats, qui peuvent être causés par la chute d'une goutte d'eau condensée sous le couvercle du contenant. Ces zones ne sont pas représentatives de la réactivité du substrat puisqu'elles dépendent d'un facteur aléatoire (goutte d'eau condensée) et non de l'atmosphère, contrairement aux zones observées au microscope optique visibles sur les figures 38(b), (c) et (d) qui sont entourées en rouge sur la figure 38(a).

<sup>235</sup> Figure 27, p.81

On remarque sur les 3 substrats de la corrosion en piqûre. Celle-ci est plus développée sur le substrat n°2 (Figure 39(c)), où des auréoles se sont formées autour des piqûres de corrosion.

Le substrat ferreux poncé à l'aide de papier abrasif grain 80 a été choisi comme traitement de surface pour plusieurs raisons :

- Plus réactif à l'atmosphère corrosive ;
- Reproductible facilement et sur tout type de substrat métallique ;
- Facile à effectuer.

## VII. PREPARATION CHAMBRES CLIMATIQUES

### Choix de la méthode

#### Sels saturés

Une solution aqueuse saturée de sels peut humidifier ou déshumidifier une enceinte étanche. Par exemple, une solution aqueuse de carbonate de potassium maintient une humidité relative à  $43.16\% \pm 0.39\%$ <sup>236</sup>. C'est une méthode efficace à température stable, très précise et qui ne demande pas de grande préparation lors de la mise en place.<sup>237</sup> Turgoose<sup>238</sup> et Wang<sup>239</sup> lors de leurs études sur les ferreux archéologiques ont utilisé cette méthode pour le maintien de l'hygrométrie.

Cette technique est critiquée dans les institutions muséales aujourd'hui. Certains auteurs disent que les solutions salines, comme celles d'acétate de potassium ou de chlorure de sodium, pourraient rejeter des polluants et ainsi fausser des expériences.<sup>240</sup> Ces critiques semblent être, selon Eggert, pas forcément fondées et pour s'en assurer, il faudrait effectuer pour chaque sel une étude approfondie (test d'Oddy).<sup>241</sup> Ce travail n'a pas encore été fait.

#### Gel de silice

Le gel de silice est hygroscopique et a la capacité d'absorber beaucoup d'eau. Il existe des calculs permettant de déterminer la masse de gel de silice en fonction de l'humidité relative souhaitée dans une enceinte étanche.<sup>242</sup> Cette méthode a déjà été employée pour maintenir une hygrométrie en parallèle au suivi d'échantillons avec la consommation d'oxygène<sup>243</sup>.

#### Glycérol

Le glycérol est également très hygroscopique. Il va toujours se mettre en équilibre avec l'humidité dans l'air et n'est presque pas sensible aux variations de température. La mise en place est assez simple.<sup>244</sup> Cette méthode a déjà été employée par Thickett<sup>245</sup> dans le cadre d'observation des produits de corrosion cuivreux grâce à la méthode de la consommation d'oxygène.

---

<sup>236</sup> Greenspan 1976.

<sup>237</sup> Greenspan 1976.

<sup>238</sup> Turgoose 1982.

<sup>239</sup> Wang 2007.

<sup>240</sup> Eggert 2022.

<sup>241</sup> Eggert 2022.

<sup>242</sup> Weintraub 2002.

<sup>243</sup> Emmerson 2021.

<sup>244</sup> Miner 1956, p. 271.

<sup>245</sup> Thickett 2016.

### Choix de la méthode

Il est important de choisir une option de maintien d'hygrométrie abordable financièrement, fiable, facile à mettre en place et stable chimiquement. Sur ces critères, c'est la méthode à base des mélanges eau et glycérol qui a été retenue. Bien que l'utilisation des sels saturés semblait plus précise, la possibilité qu'ils dégagent des polluants dans les enceintes fermées était trop grande. De plus, l'achat de plusieurs sels aurait été onéreux. L'emploi du gel de silice pour cette utilisation n'est pas assez développé dans la littérature et n'a donc pas été retenu.

### Quantité de volume

Afin de déterminer la quantité totale de solution nécessaire par rapport au volume utilisé. Thickett utilise 15g de solution de glycérol pour 250cm<sup>3</sup>, soit  $\frac{1}{16}$  du volume total du contenant étanche<sup>246</sup>. L'unité de recherche Ra&D par le passé avait utilisé un rapport de  $\frac{1}{6}$ <sup>247</sup>, presque trois fois plus que celui utilisé par Thickett.

Trois tests préliminaires (Tableau 8) ont été effectués pour vérifier la stabilité de l'hygrométrie de ces solutions et de différents rapports de proportion au volume. Des capteurs thermo-hygrométriques de la marque Testo® ont été placés dans des contenants fermés avec des solutions eau / glycérol. Les tests se sont faits sur une durée d'une semaine, du 13.05.2024 au 21.05.2024.

Tableau 8 Tests préliminaires (1, 2 et 3) essais des solutions eau / glycérol.

	Test n°1	Test n°2	Test n°3
Capteur Testo	RA&D 01	RA&D 05	RA&D 08
Contenant [mL]	3000 mL	3000 mL	3000 mL
HR [%]	20%	20%	80%
Ratio	1/6 (Ra&D)	1/16 (Thickett)	1/6 (Ra&D)
Poids eau [g]	19.02	6.85	242.65
Poids glycérol [g]	480.98	173.15	257.35
Total [g]	500	180	500

Les rapports « Ra&D » ont été utilisés pour les tests n°1 et 3, alors que le rapport « Thickett » a été employé pour le test n°2. L'objectif est de choisir l'option qui consomme le moins de solution, bien que le glycérol ne soit pas forcément très cher, travailler avec moins de liquide est toujours plus simple en pratique.

Les données du graphique thermo-hygrométrique<sup>248</sup> montrent que dans les trois cas, les hygrométries sont très stables. Les valeurs ne sont cependant pas exactement égales à celles prévues. Cela est causé

<sup>246</sup> Thickett 2016

<sup>247</sup> Granget, Elodie, Assistante de recherche, Ra&D HE-Arc, communication orale, 2024

<sup>248</sup> Graphique 4, p.95

par le glycérol qui est un produit très visqueux et donc difficile à doser avec exactitude. Ce n'est pas un problème, le point important est que ces valeurs soient stables dans le temps.

Au vu des résultats positifs du rapport « Thickett », c'est celui-ci qui a été employé pour les tests, soit 30g de solution de glycérol pour les bocaux en verre de 0.5L.

## Calculs des solutions

$$\text{Calcul de la densité du glycérol :} \quad SG = (-0.189 \times RH + 19.9)^{0.0806}$$

Équation VI Densité du glycérol (*specific gravity*).

Où SG est la densité (*specific gravity*), RH l'humidité relative souhaitée.

$$\text{Calcul de la proportion de glycérol dans la solution :} \quad K_w = 383 \times (SG) - 383$$

Équation VII Proportion glycérol dans solution

Où K est le facteur de proportionnalité en [%] par poids (w).

## Tableaux solutions eau / glycérol

Tableau 9 Solutions eau / glycérol par rapport aux HR choisies.

	HR %	SG	Gly w/w [%]	Gly vol [mL]	H2O vol [mL]	Gly wei [g]	H2O wei [g]	Sol. Gly / H2O [g]	Vol. Tot. [mL]
DONNEES EXPERIENCE	20.0	1.2512	96.1951	22.8673	1.1415	28.8585	1.1415	30	500
	40.0	1.2245	85.9848	20.4401	4.2046	25.7954	4.2046	30	500
	60.0	1.1889	72.3613	17.2016	8.2916	21.7084	8.2916	30	500
	70.0	1.1653	63.2963	15.0467	11.0111	18.9889	11.0111	30	500
	90.0	1.0893	34.2027	8.1306	19.7392	10.2608	19.7392	30	500
DONNEES TEMOIN HR (TESTO)	20.0	1.2512	96.1951	68.6019	3.4244	86.5756	3.4244	90	1500
	40.0	1.2245	85.9848	61.3204	12.6137	77.3863	12.6137	90	1500
	60.0	1.1889	72.3613	51.6048	24.8748	65.1252	24.8748	90	1500
	70.0	1.1653	63.2963	45.1400	33.0333	56.9667	33.0333	90	1500
	90.0	1.0893	34.2027	24.3918	59.2175	30.7825	59.2175	90	1500

Tableau 10 Solutions eau / glycérol par bocal pour les échantillons (0.5L) et totaux.

1. Bocaux tests (0.5L)										
HR [%]	Total (boc. 0.5L)	Gly [mL] / boc.	Gly [g] / boc.	H2O [mL][g] / boc.	Sol. [mL] / boc.	Sol. [g] / boc.	Total Gly [mL]	Total Gly [g]	Total H2O [mL][g]	
20	10	22.87	28.86	1.14	24.01	30.00	228.67	288.59	11.41	
40	9	20.44	25.80	4.20	24.64	30.00	183.96	232.16	37.84	
60	10	17.20	21.71	8.29	25.49	30.00	172.02	217.08	82.92	
70	9	15.05	18.99	11.01	26.06	30.00	135.42	170.90	99.10	
90	10	8.13	10.26	19.74	27.87	30.00	81.31	102.61	197.39	

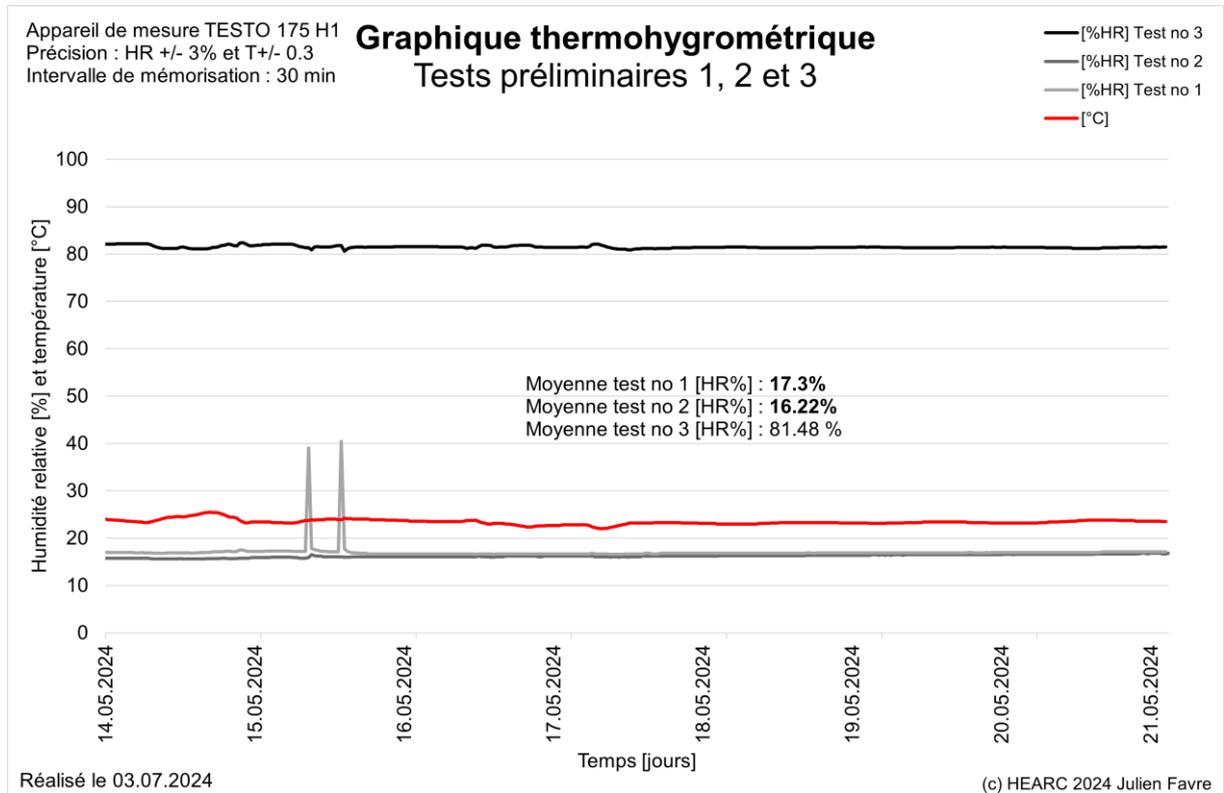
Tableau 11 Solutions eau / glycérol par bocal pour les témoins (1.5L) et totaux.

2. Bocaux témoins HR (1.5L)										
HR [%]	Total (boc. 1.5L)	Gly [mL] / boc.	Gly [g] / boc.	H2O [mL][g] / boc.	Sol. [mL] / boc.	Sol. [g] / boc.	Total Gly [mL]	Total Gly [g]	Total H2O [mL][g]	
20	1	68.60	86.58	3.42	72.03	90.00	68.60	86.58	3.42	
40	1	61.32	77.39	12.61	73.93	90.00	61.32	77.39	12.61	
60	1	51.60	65.13	24.87	76.48	90.00	51.60	65.13	24.87	
70	1	45.14	56.97	33.03	78.17	90.00	45.14	56.97	33.03	
90	1	24.39	30.78	59.22	83.61	90.00	24.39	30.78	59.22	

Tableau 12 Total des solutions eau / glycérol à préparer incluant une marge de 20%.

Total solutions à préparer (1+2) + 20%						
HR [%]	Gly [mL] 1+2	Gly [g] 1+2	H2O [mL][g] 1+2	Coef Gly -> H2O	Sol. Totale [mL]	Sol. Totale [g]
20	356.73	450.19	17.81	0.04	374.54	468.00
40	294.34	371.45	60.55	0.16	354.88	432.00
60	268.34	338.65	129.35	0.38	397.69	468.00
70	216.67	273.44	158.56	0.58	375.23	432.00
90	126.84	160.07	307.93	1.92	434.77	468.00
Total	1262.92	1593.81	674.19		1937.11	2268.00

### Tests préliminaires



Graphique 4 Tests préliminaires 1, 2 et 3.

## VIII. MORPHOLOGIE DES ECHANTILLONS

### Références

Tableau 13 Images de références MEB issues de la littérature.

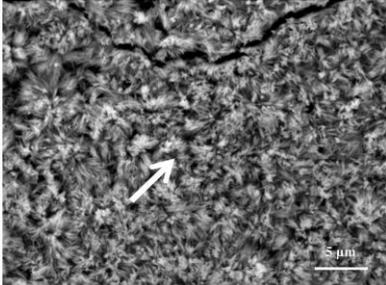
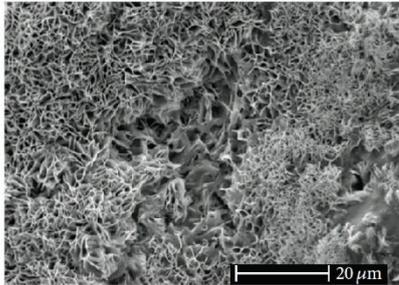
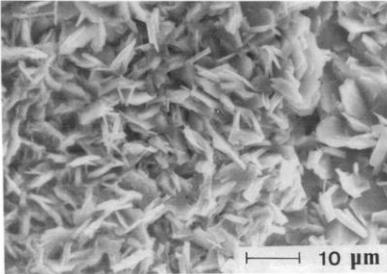
Produit	Morphologie	Image exemple	Références
Lépidocrocite	« Herbe »		De La Fuente et al 2016 <sup>249</sup>
Lépidocrocite	« Structure florale » « Rayon de miel » <sup>250</sup>		Antunes et al 2014 <sup>251</sup>
Goethite	« Morceau de plume ou verre cassé »		Raman et al 1989 <sup>252</sup>

Figure 40 Réf. MEB de  $\gamma$ -FeOOH « *grass-like* »

Figure 41 Réf. MEB de  $\gamma$ -FeOOH "*flowery structures*"

Figure 42 Réf. MEB  $\alpha$ -FeOOH "*piece of feather or broken glass*"

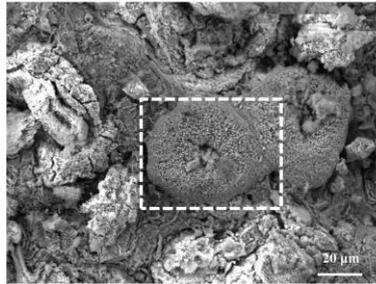
<sup>249</sup> De la Fuente *et al.* 2016

<sup>250</sup> Raman *et al.* 1989

<sup>251</sup> Raman *et al.* 1989

<sup>252</sup> Raman *et al.* 1989

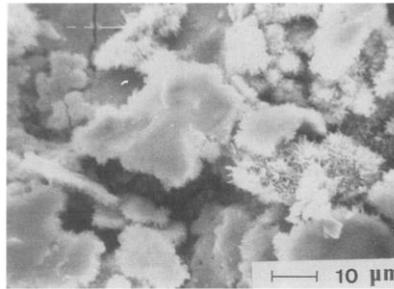
Magnétite « Donuts »



De La Fuente et al 2016<sup>253</sup>

Figure 43 Réf. MEB Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> "donut"<sup>1</sup>

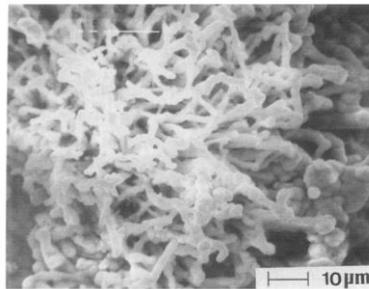
Phase amorphe « Nuage »



Raman et al 1989<sup>254</sup>

Figure 44 Réf. MEB phase amorphe "cloud-like"

Ferrihydrite « Spaghettis cuits »



Raman et al 1989<sup>255</sup>

Figure 45 Réf. MEB ferrihydrite "cooked spaghetti"

---

<sup>253</sup> De la Fuente *et al.* 2016

<sup>254</sup> Raman *et al.* 1989

<sup>255</sup> Raman *et al.* 1989

## Photographies

### Photographies avant : substrats ferreux

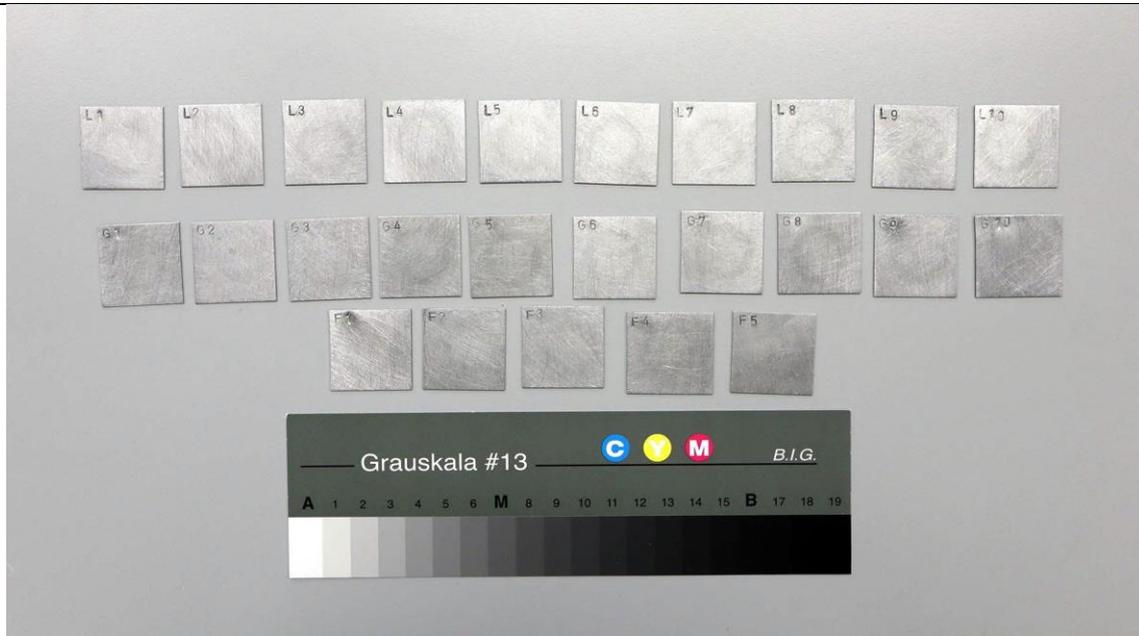


Figure 46 Ensemble des substrats ferreux avant dispersion des poudres.



Figure 47 Exemple d'une prise de vue avec échelle colorimétrique.

---

**Après : Témoins F1-F5**

---

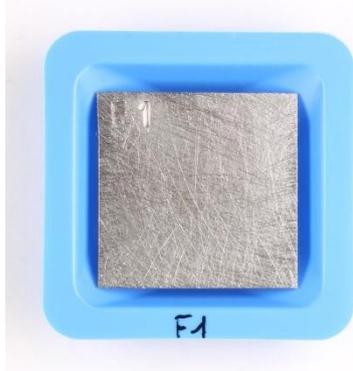


Figure 48 F1

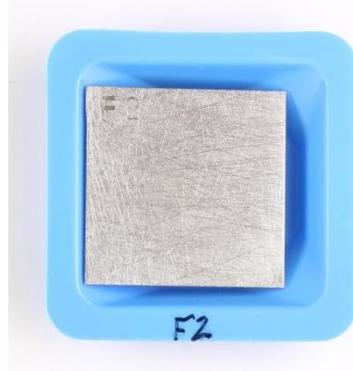


Figure 49 F2

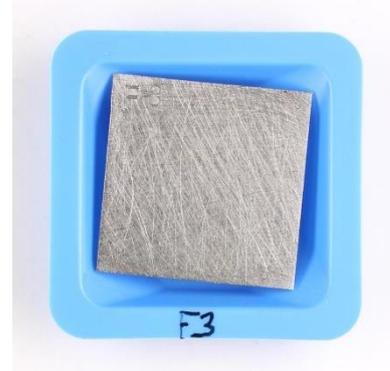


Figure 50 F3

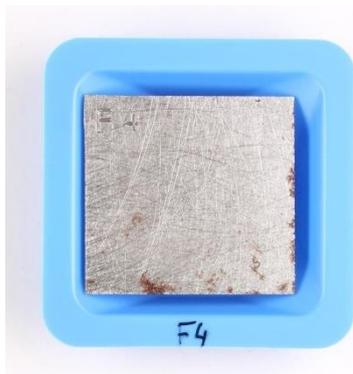


Figure 51 F4

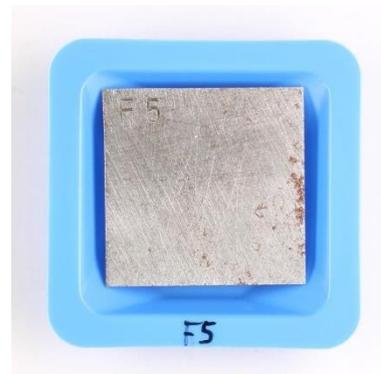


Figure 52 F5

---

**Après : Témoins V1-V3**

---

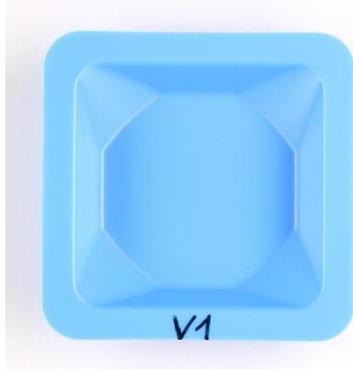


Figure 53 V1

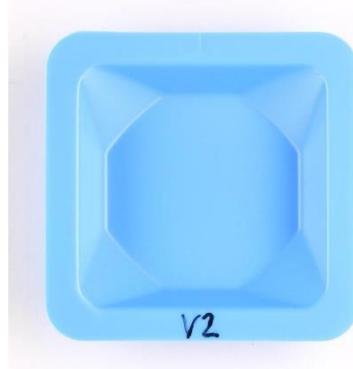


Figure 54 V2

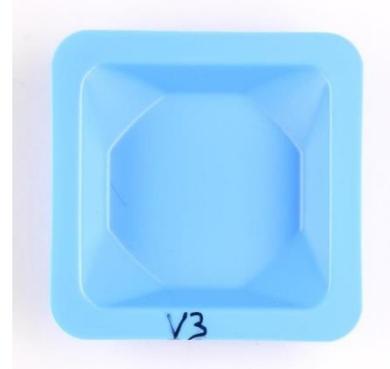


Figure 55 V3

---

**Après : Poudre de goethite sur substrat ferreux G1-G10**

---

**Avec les poudres**

**Sans les poudres**

---



Figure 56 G1 avec poudres

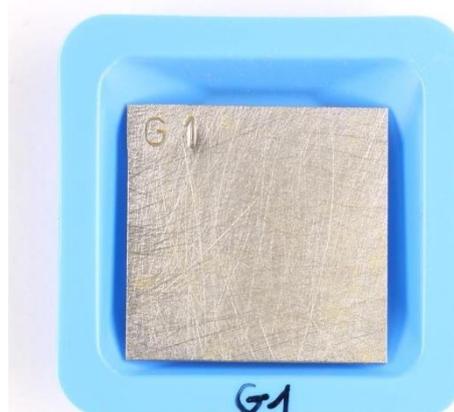


Figure 57 G1 sans poudres



Figure 58 G2 avec poudres

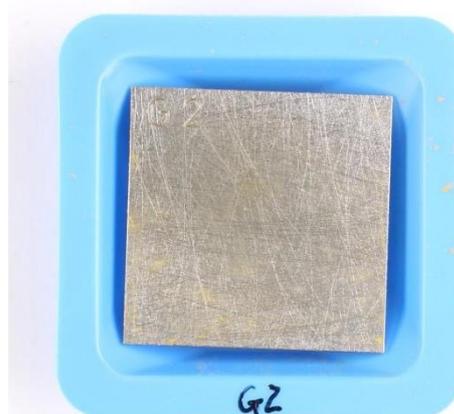


Figure 59 G2 sans poudres



Figure 60 G3 avec poudres

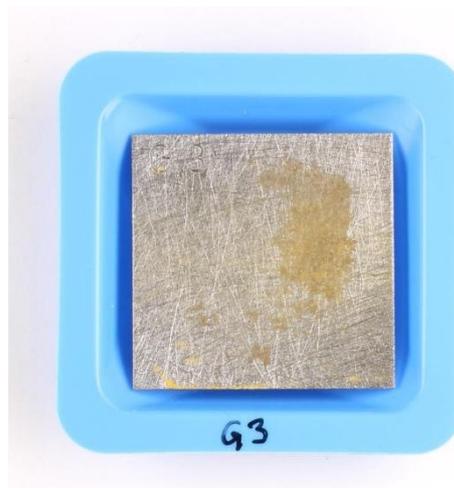


Figure 61 G3 sans poudres

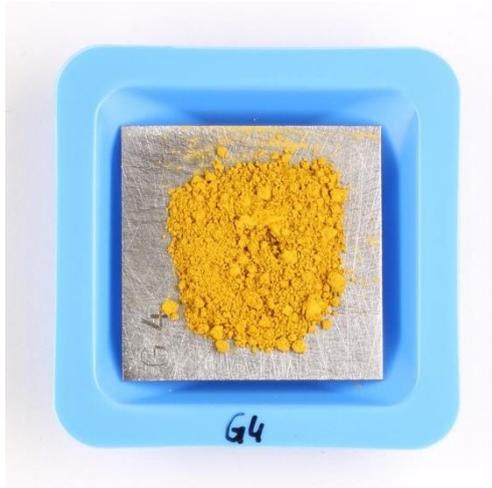


Figure 62 G4 avec poudres

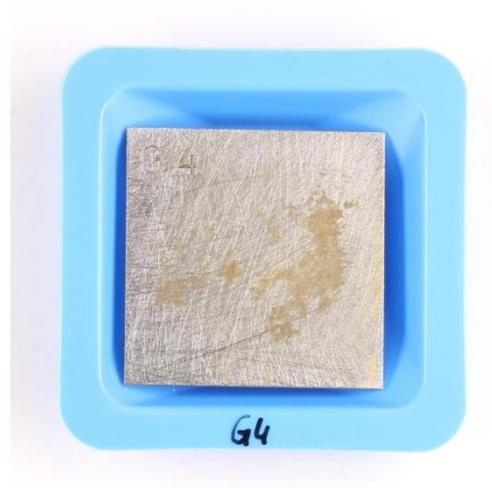


Figure 63 G4 sans poudres

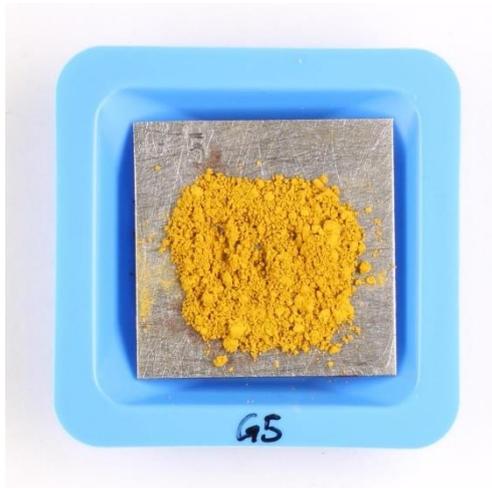


Figure 64 G5 avec poudres

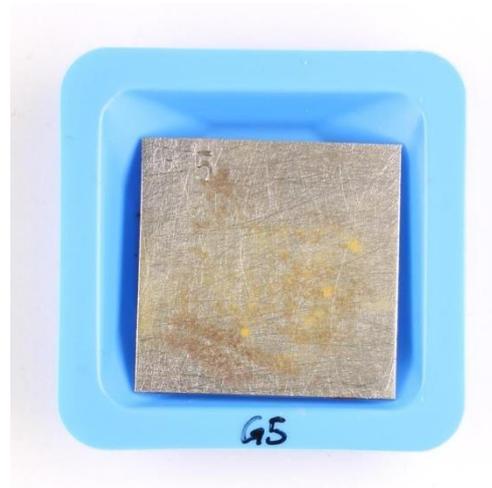


Figure 65 G5 sans poudres



Figure 66 G6 avec poudres

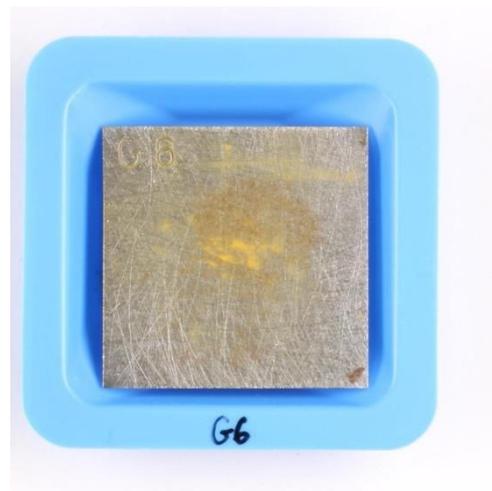


Figure 67 G6 sans poudres

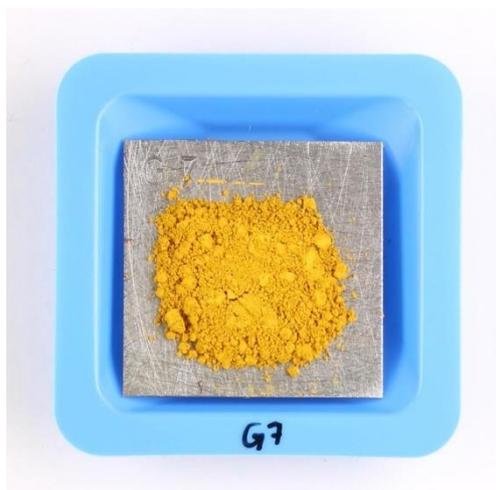


Figure 68 G7 avec poudres

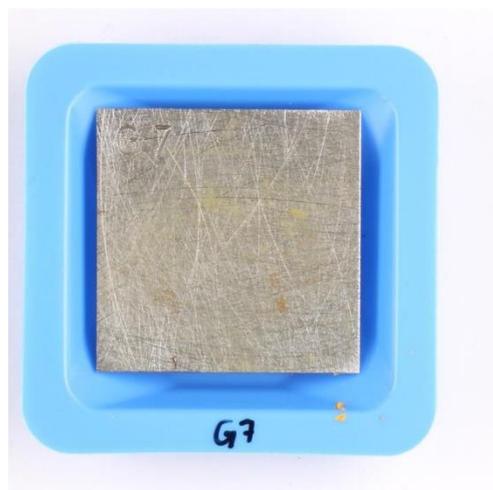


Figure 69 G7 sans poudres



Figure 70 G8 avec poudres

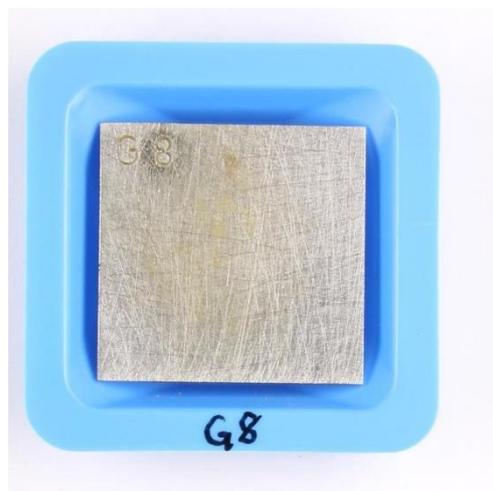


Figure 71 G8 sans poudres



Figure 72 G9 avec poudres

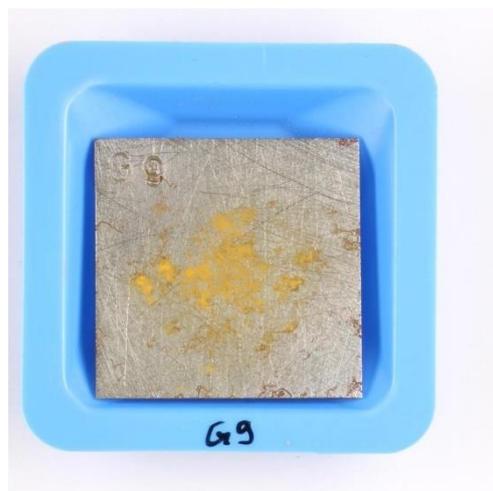


Figure 73 G9 sans poudres



Figure 74 G10 avec poudres

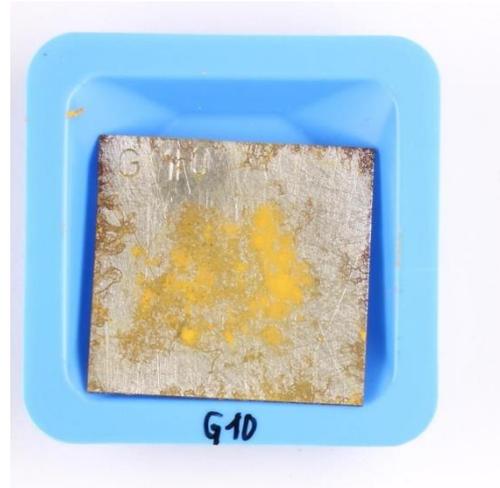


Figure 75 G10 sans poudres

---

**Après : Poudres de lépidocrocite sur substrat ferreux L1-L10**

---

**Avec les poudres**

**Sans les poudres**

---



Figure 76 L1 avec poudres

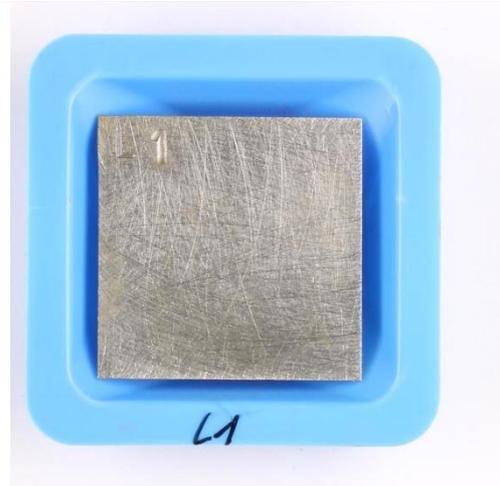


Figure 77 L1 sans poudres



Figure 78 L2 avec poudres

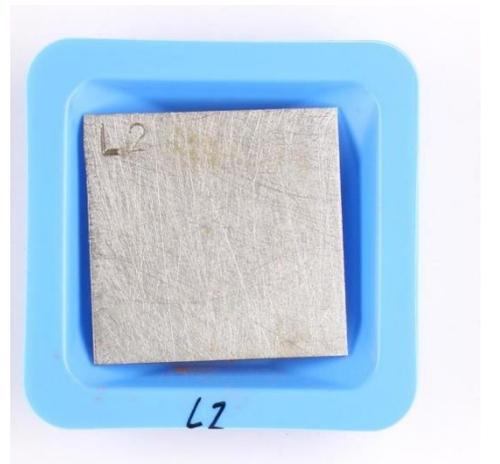


Figure 79 L2 sans poudres



Figure 80 L3 avec poudres

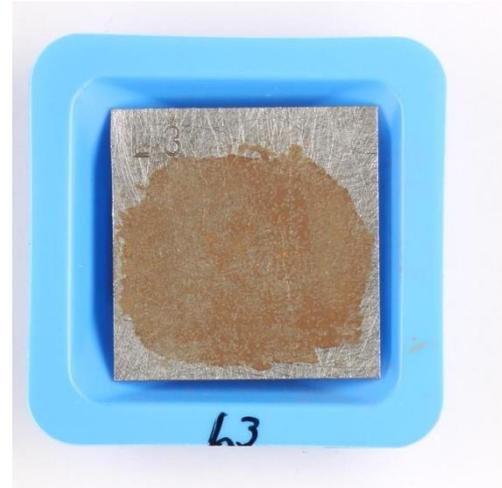


Figure 81 L3 sans poudres



Figure 82 L4 avec poudres

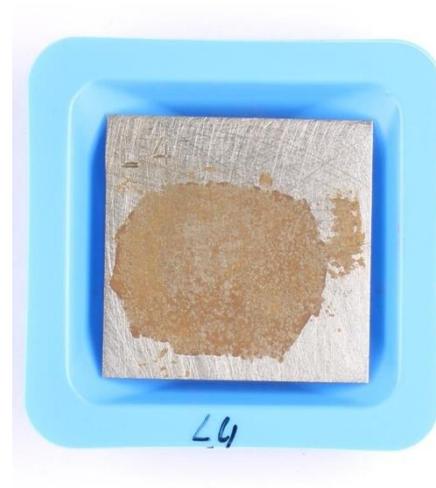


Figure 83 L4 sans poudres



Figure 84 L5 avec poudres

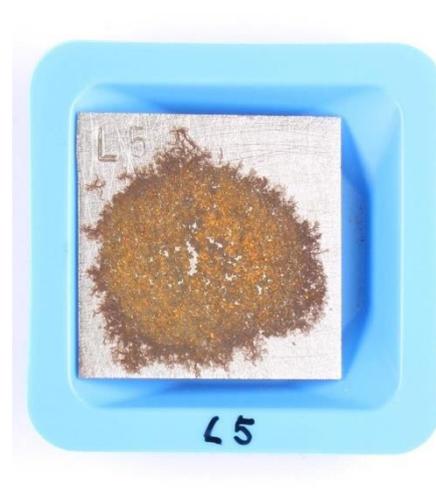


Figure 85 L5 sans poudres

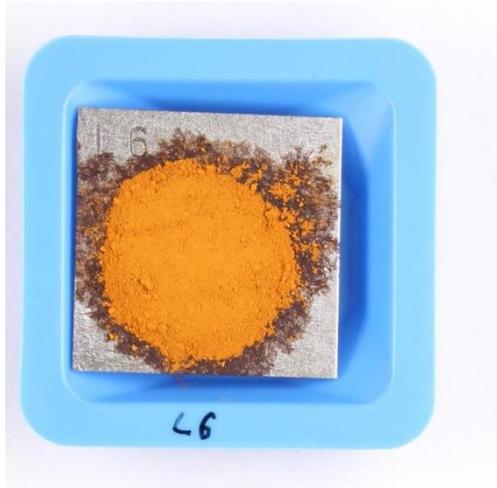


Figure 86 L6 avec poudres

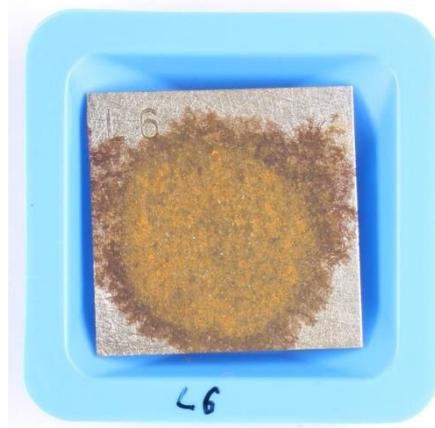


Figure 87 L6 sans poudres

**PHOTO MANQUANTE**

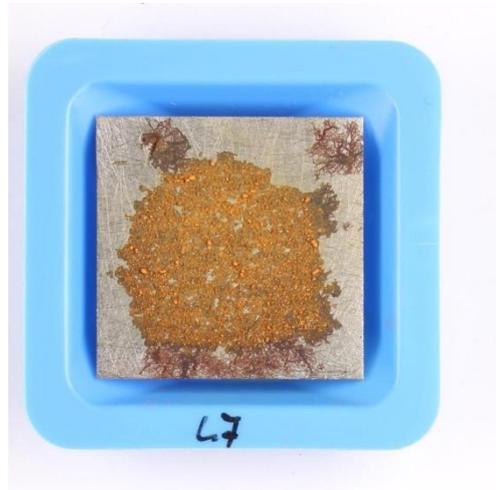


Figure 88 L7 sans poudres



Figure 89 L8 avec poudres

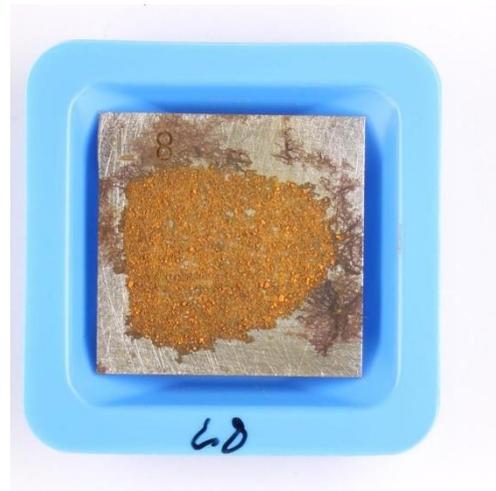


Figure 90 L8 sans poudres



Figure 91 L9 avec poudres  $\Delta$  plaque tournée

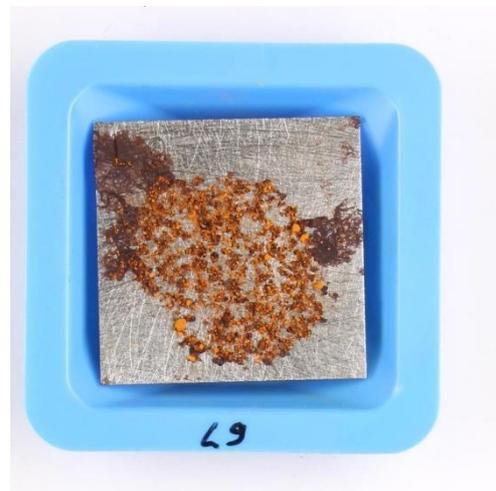


Figure 92 L9 sans poudres



Figure 93 L10 avec poudres

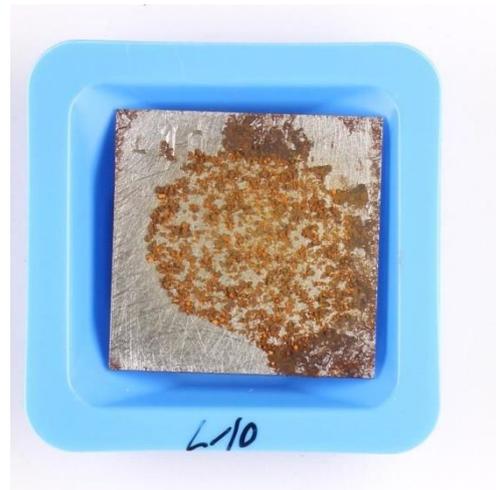


Figure 94 L10 sans poudres

---

**Photographies après tests : Poudres de goethite G11-G20**

---

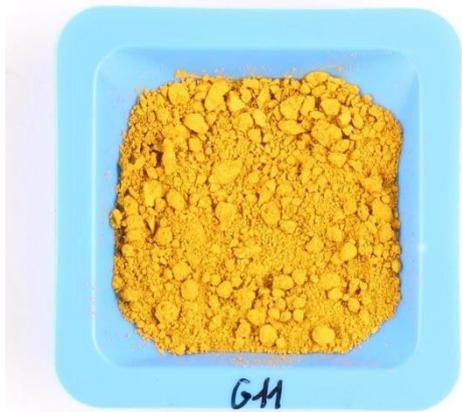


Figure 95 G11



Figure 96 G12



Figure 97 G13



Figure 98 G14

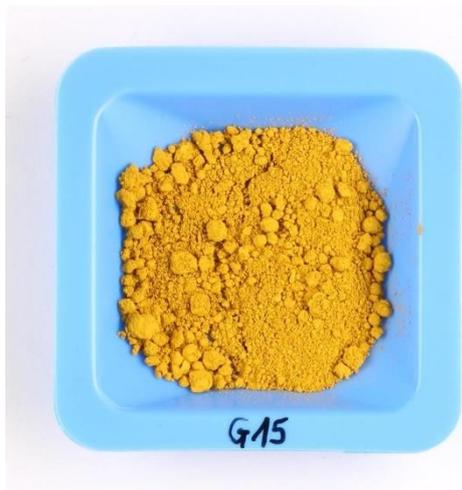


Figure 99 G15



Figure 100 G16



Figure 101 G17



Figure 102 G18



Figure 103 G19



Figure 104 G20

---

**Photographies après tests : Poudres de lépidocrocite L11-L20**

---



Figure 105 L11



Figure 106 L12



Figure 107 L13



Figure 108 L14



Figure 109 L15



Figure 110 L16



Figure 111 L17



Figure 112 L18

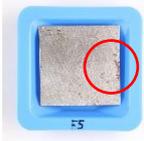
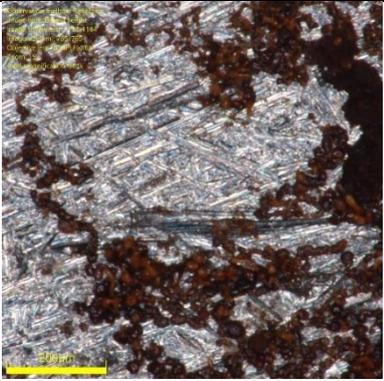


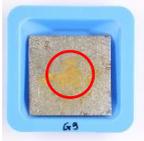
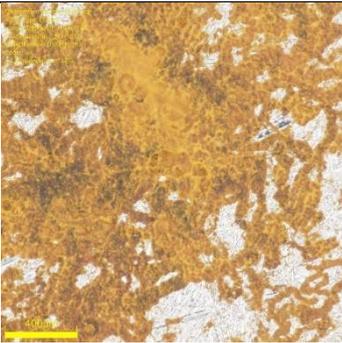
Figure 113 L19

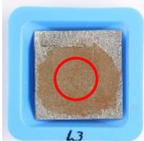
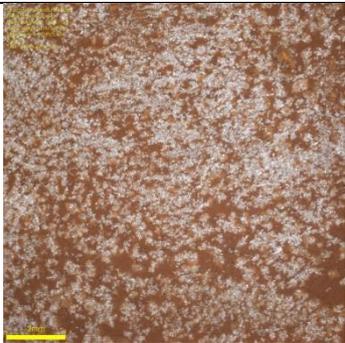
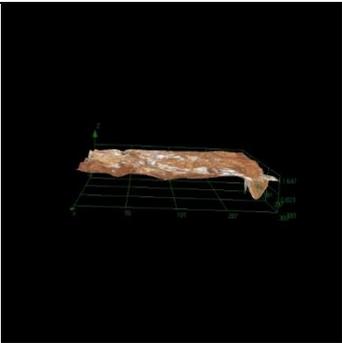


Figure 114 L20

### Photographies après au microscope optique numérique Olympus

<b>Témoins substrats ferreux F5 (HR90%)</b>		
Loca. plaque	1 <sup>er</sup> vue	2 <sup>e</sup> vue
		
	Figure 115 Témoin F5 agrandissement x24, éch. 2mm.	Figure 116 Témoin F5 agrandissement x361, éch. 200µm.

<b>Goethite sur substrat ferreux G9 sans poudre (HR90%)</b>		
Loca. plaque	1 <sup>er</sup> vue	2 <sup>e</sup> vue
		
	Figure 117 G9 sans poudre agrandissement x24, éch. 2mm.	Figure 118 G9 sans poudre agrandissement x145, éch. 400µm.

<b>Lépidocrocite sur substrat ferreux L3 sans poudre (HR40%)</b>		
Loca. plaque	1 <sup>er</sup> vue	2 <sup>e</sup> vue
		
	Figure 119 L3 sans poudre agrandissement x24, éch. 2mm.	Figure 120 L3 sans poudre agrandissement x24, vue 3D.

**Lépidocrocite sur substrat ferreux L6 sans poudre (HR60%)**

Loca. plaque 1<sup>er</sup> vue

2<sup>e</sup> vue

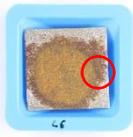


Figure 121 L6 sans poudre agrandissement x24, éch. 2mm.

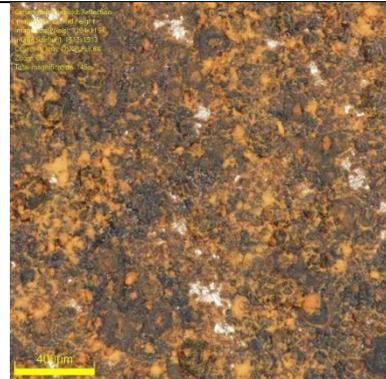


Figure 122 L39 sans poudre agrandissement x145, éch. 400µm.

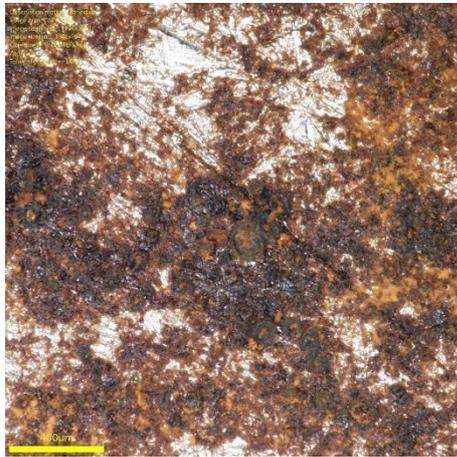
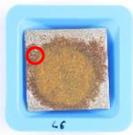


Figure 123 L6 sans poudre agrandissement x145, éch. 400µm.

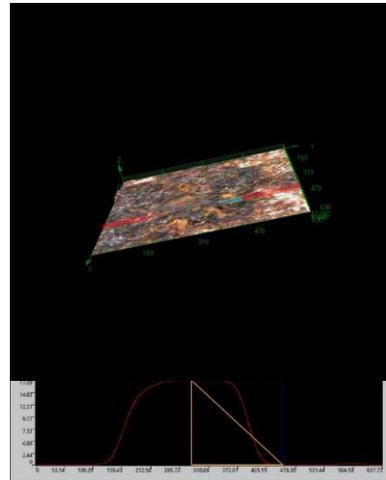


Figure 124 L6 sans poudre agrandissement x145, vue 3D avec profil et histogramme.

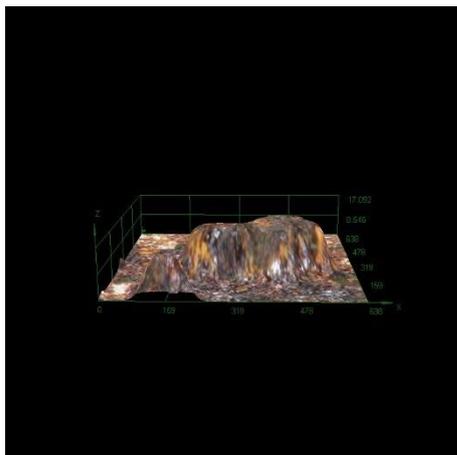


Figure 125 L6 sans poudre agrandissement x145, vue 3D amplifiée.

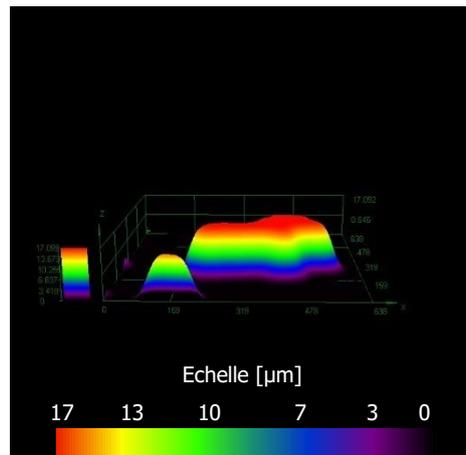


Figure 126 L6 sans poudre agrandissement x145, vue amplifiée et échelle de couleur.

**Lépidocrocite sur substrat ferreux L7 sans poudre (HR70%)**

Loca. plaque 1<sup>er</sup> vue

2<sup>e</sup> vue

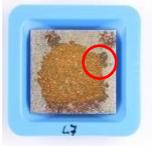


Figure 127 L7 sans poudre agrandissement x24, éch. 2mm.



Figure 128 L7 sans poudre agrandissement x96, éch. 500µm.



Figure 129 L7 sans poudre agrandissement x96, vue 3D.

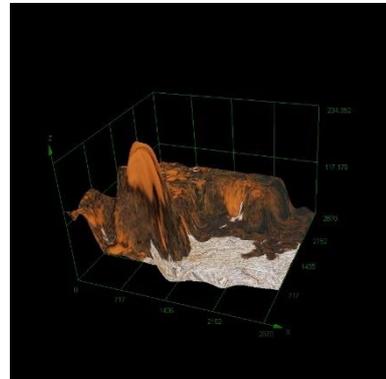


Figure 130 L7 sans poudre agrandissement x96, vue 3D amplifiée.

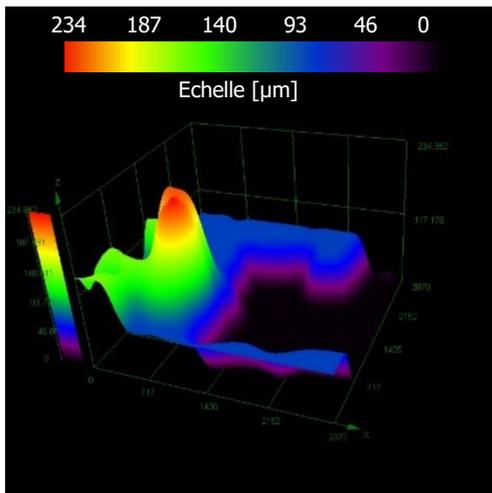


Figure 131 L7 sans poudre agrandissement x96, vue 3D amplifiée avec échelle de couleur.

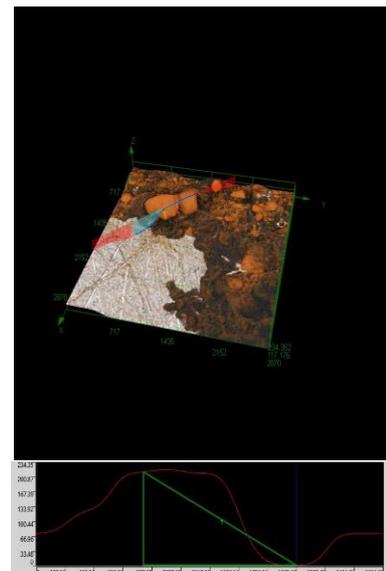


Figure 132 L7 sans poudre agrandissement x96 avec profil et histogramme.

**Lépidocrocite sur substrat ferreux L10 sans poudre (HR90%)**

Loca. plaque 1<sup>er</sup> vue

2<sup>e</sup> vue

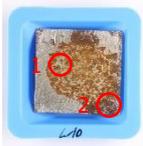


Figure 133 L10 sans poudre, agrandissement x24, éch. 2mm.



Figure 134 L10 sans poudre, agrandissement x24, éch. 2mm.



Figure 135 L10 sans poudre, agrandissement x121, éch. 400µm.

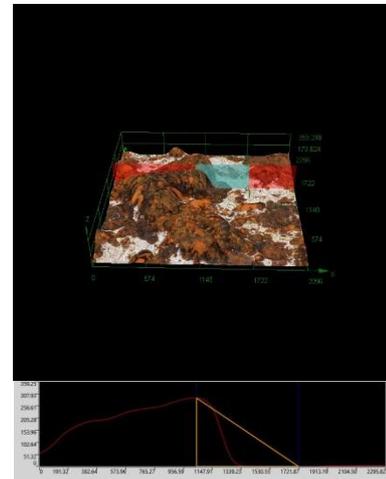


Figure 136 L10 sans poudre, agrandissement x121, vue 3D avec profil et histogramme.

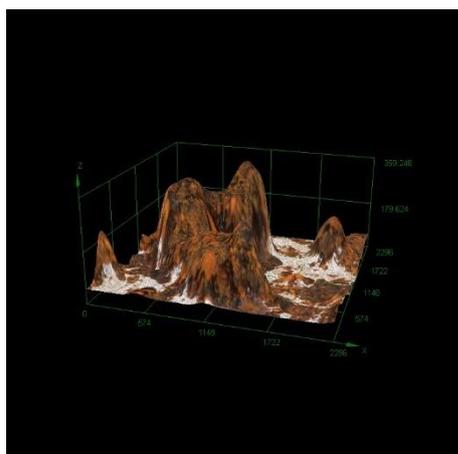


Figure 137 L10 sans poudre, agrandissement x121, 3D amplifié.

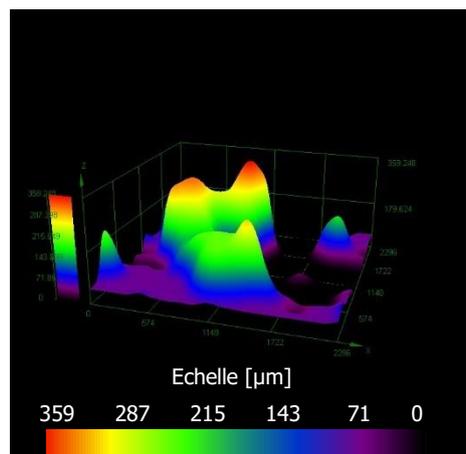
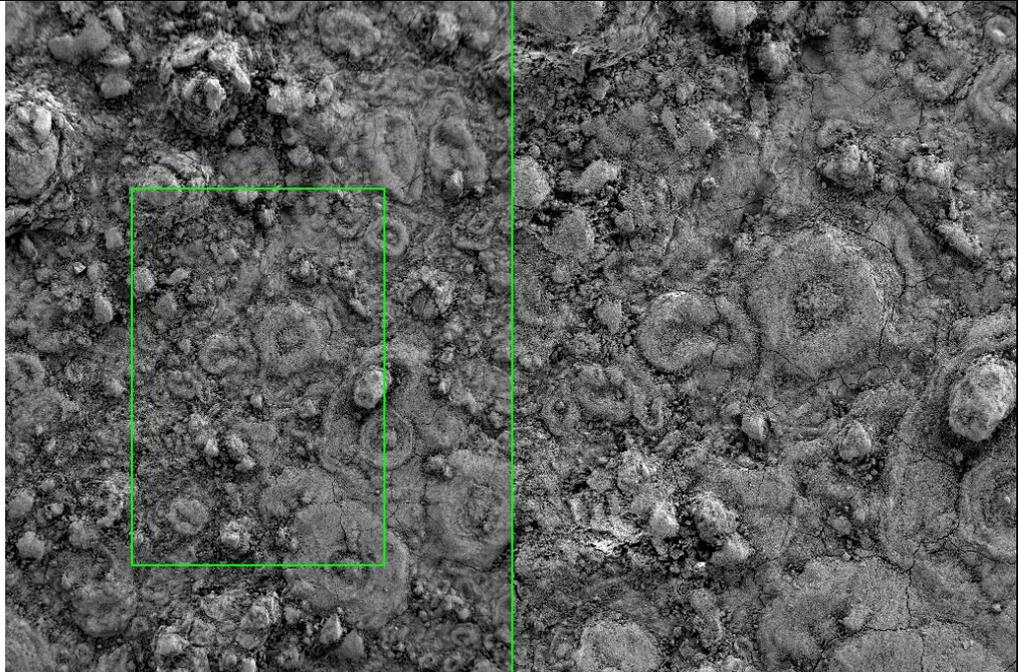
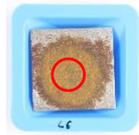


Figure 138 L10 sans poudre, agrandissement x121, 3D amplifié et échelle de couleurs.

## Microscope électronique à balayage (MEB)

### Lépidocrocite sur substrat ferreux L6 sans poudre (HR60%)

Loca. plaque Vue MEB



Mag = 74 X  
100 µm

EHT = 2.00 kV  
WD = 8.4 mm  
Image Pixel Size = 1.504 µm

Signal A = SE2  
Aperture Size = 30.00 µm  
Stage at T = 0.0 °

Chamber Status = at HV  
Chamber = 0.00e+00 Pa  
Date :9 Jul 2024



Figure 139 L6 sans poudre, vue MEB, agrandissement x74.



Mag = 400 X  
20 µm

EHT = 2.00 kV  
WD = 8.4 mm  
Image Pixel Size = 69.78 nm

Signal A = SE2  
Aperture Size = 30.00 µm  
Stage at T = 0.0 °

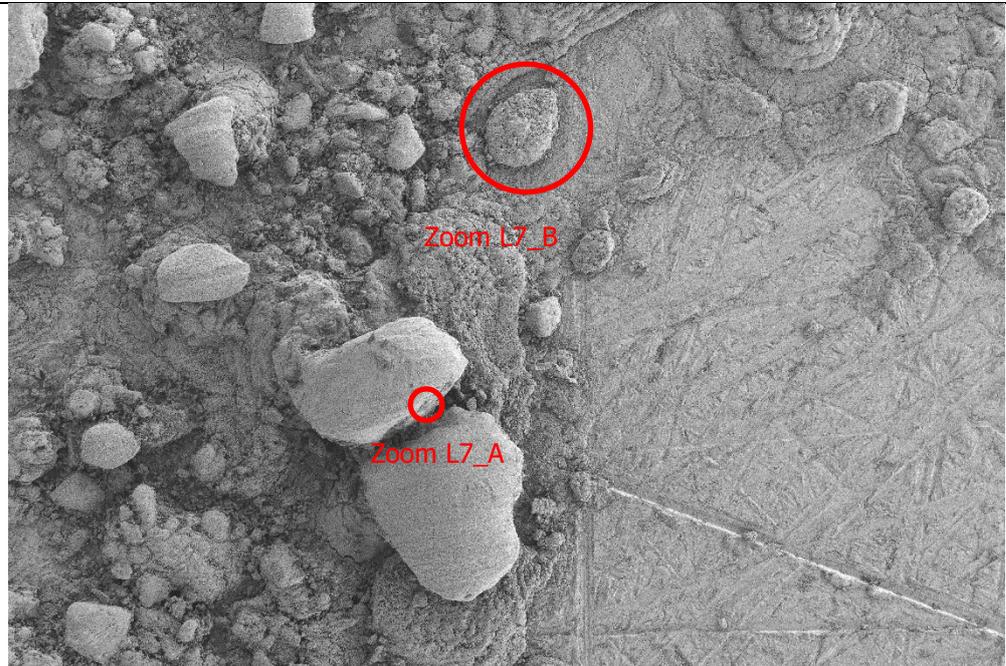
Chamber Status = at HV  
Chamber = 0.00e+00 Pa  
Date :9 Jul 2024



Figure 140 L6 sans poudre, vue MEB, agrandissement 400x.

**Lépidocrocite sur substrat ferreux L7 sans poudre (HR70%)**

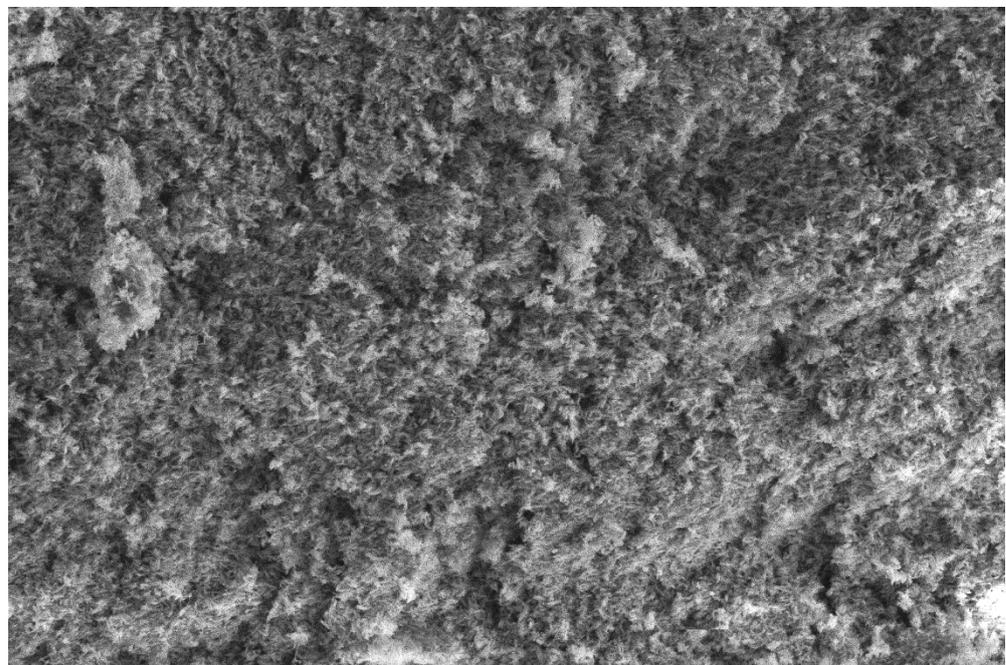
Loca. plaque Vue MEB



Mag = 40 X EHT = 4.00 kV Signal A = SE2 Chamber Status = at HV  
100 µm WD = 8.4 mm Aperture Size = 10.00 µm Chamber = 0.00e+00 Pa  
Image Pixel Size = 705.1 nm Stage at T = 0.0 ° Date :9 Jul 2024



Figure 141 L7 sans poudre, vue MEB agrandissement x40.



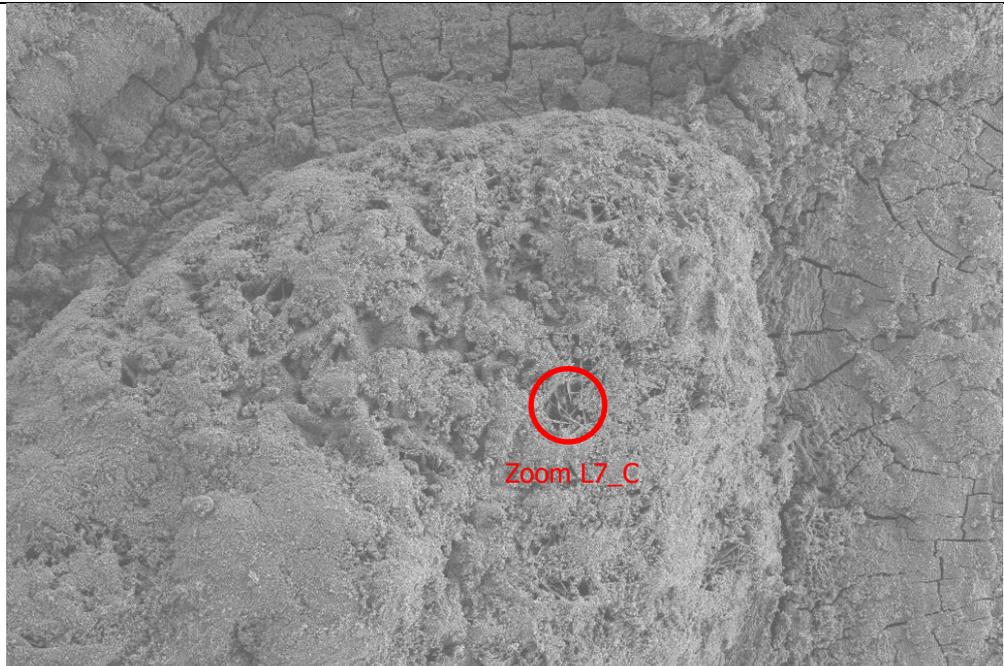
Mag = 3.45 K X EHT = 6.00 kV Signal A = SE2 Chamber Status = at HV  
2 µm WD = 8.0 mm Aperture Size = 7.500 µm Chamber = 0.00e+00 Pa  
Image Pixel Size = 8.101 nm Stage at T = 0.0 ° Date :9 Jul 2024



Figure 142 L7\_A sans poudre, vue MEB, agrandissement x3450.

**Lépidocrocite sur substrat ferreux L7 sans poudre (HR70%)**

Loca. plaque Vue MEB



Mag = 460 X  
20 µm

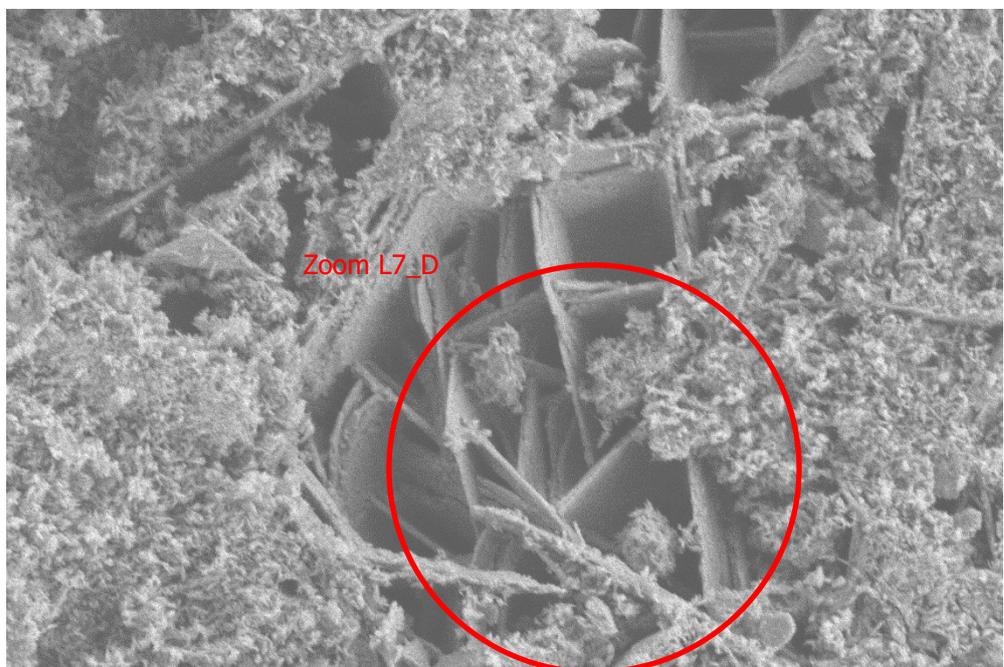
EHT = 4.00 kV  
WD = 8.2 mm  
Image Pixel Size = 242.5 nm

Signal A = SE2  
Aperture Size = 7.500 µm  
Stage at T = 0.0 °

Chamber Status = at HV  
Chamber = 0.00e+00 Pa  
Date :9 Jul 2024



Figure 143 L7\_B sans poudre, vue MEB, agrandissement x460.



Mag = 4.49 K X  
2 µm

EHT = 4.00 kV  
WD = 8.2 mm  
Image Pixel Size = 6.219 nm

Signal A = SE2  
Aperture Size = 7.500 µm  
Stage at T = 0.0 °

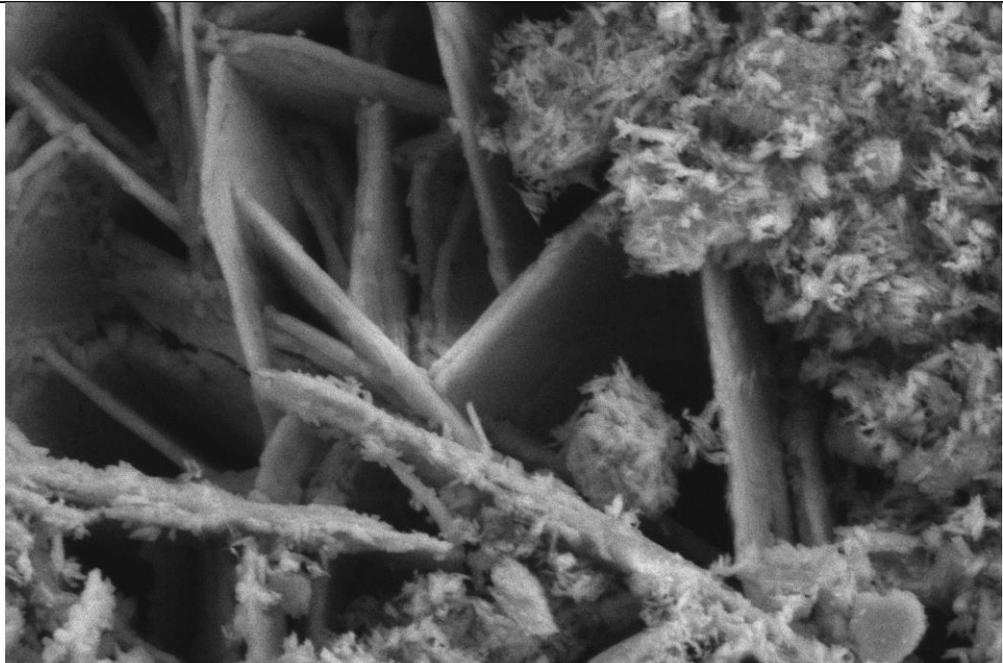
Chamber Status = at HV  
Chamber = 0.00e+00 Pa  
Date :9 Jul 2024



Figure 144 L7\_C sans poudre, vue MEB, agrandissement x4490.

**Lépidocrocite sur substrat ferreux L7 sans poudre (HR70%)**

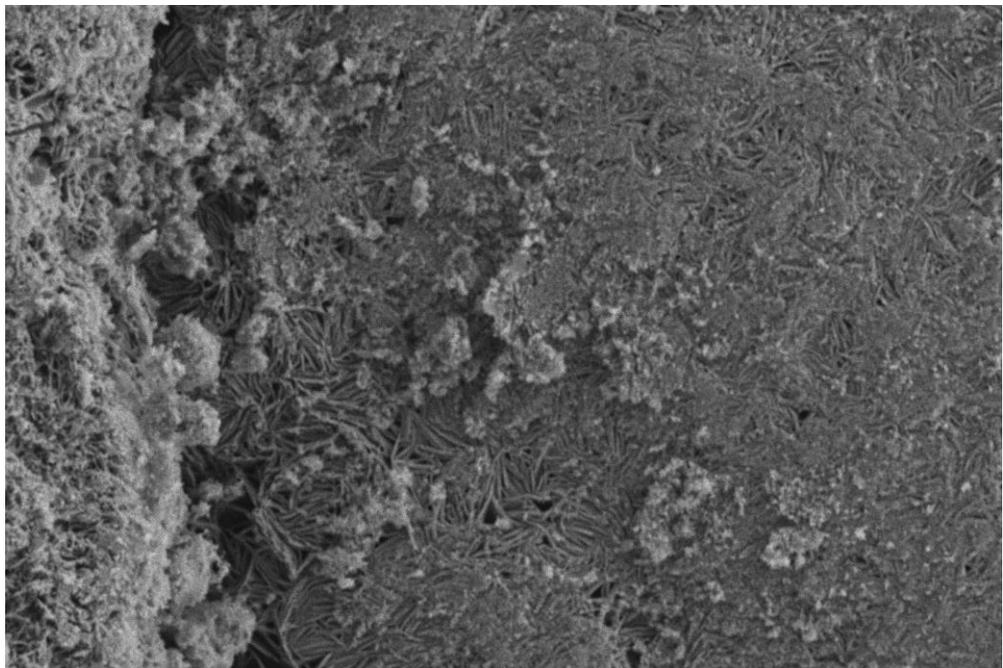
Loca. plaque Vue MEB



Mag = 9.29 K X EHT = 6.00 kV Signal A = SE2 Chamber Status = at HV  
1  $\mu$ m WD = 8.3 mm Aperture Size = 7.500  $\mu$ m Chamber = 0.00e+00 Pa  
Image Pixel Size = 3.004 nm Stage at T = 0.0 ° Date :9 Jul 2024



Figure 145 L7\_D sans poudre, vue MEB, agrandissement x9290.



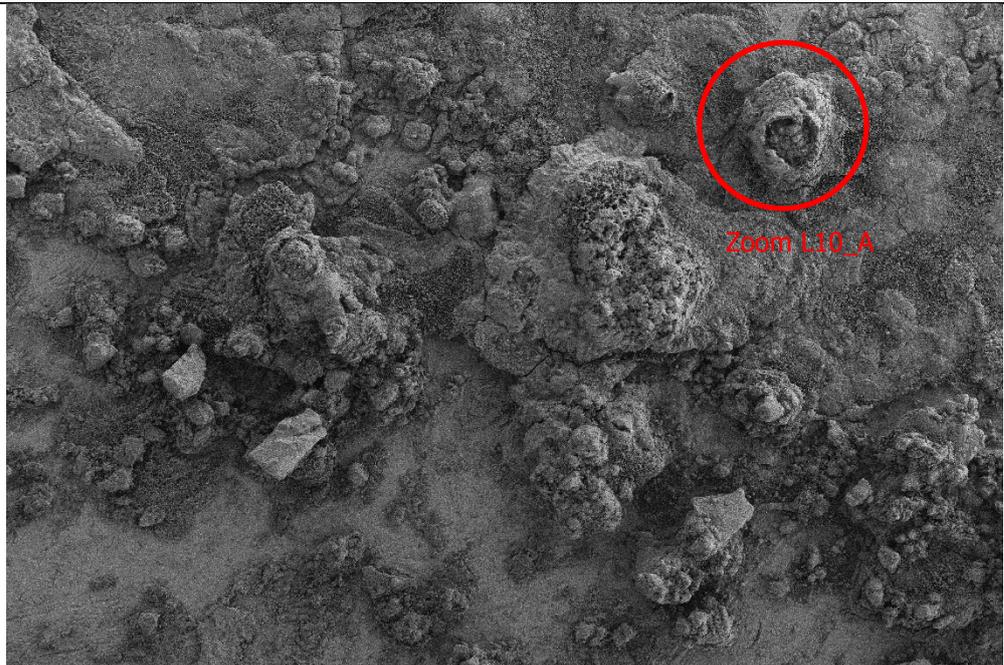
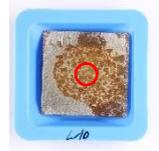
Mag = 1.24 K X EHT = 6.00 kV Signal A = SE2 Chamber Status = at HV  
10  $\mu$ m WD = 8.0 mm Aperture Size = 7.500  $\mu$ m Chamber = 0.00e+00 Pa  
Image Pixel Size = 22.53 nm Stage at T = 0.0 ° Date :9 Jul 2024



Figure 146 L7 sans poudre, vue MEB, agrandissement x1240.

**Lépidocrocite sur substrat ferreux L10 sans poudre (HR90%)**

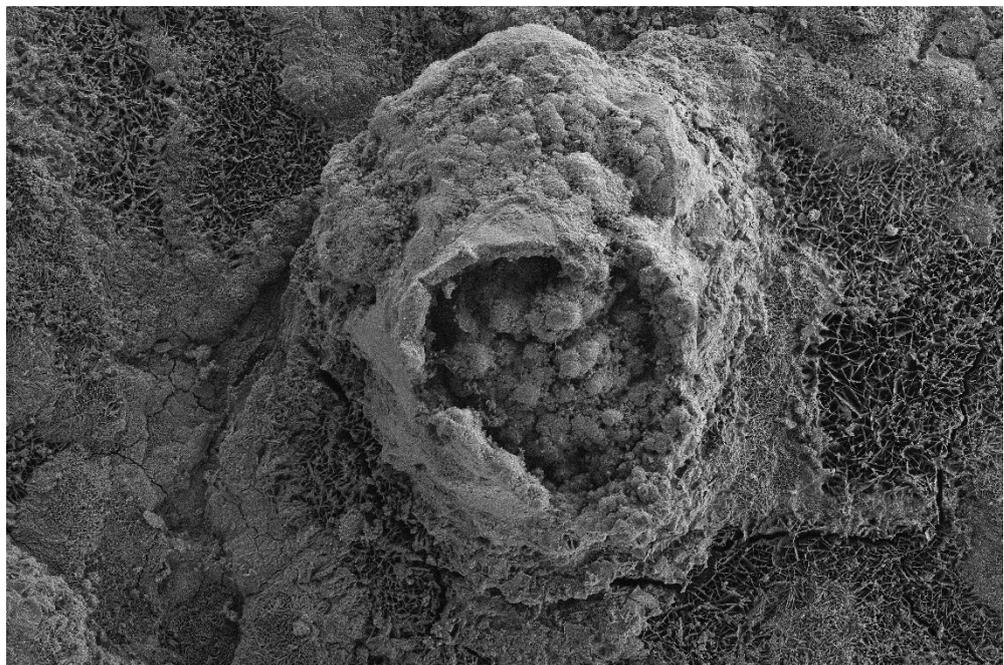
Loca. plaque Vue MEB



Mag = 29 X EHT = 5.00 kV Signal A = SE2 Chamber Status = at HV  
200 µm WD = 6.0 mm Aperture Size = 7.500 µm Chamber = 0.00e+00 Pa  
Image Pixel Size = 952.5 nm Stage at T = 0.0 ° Date :9 Jul 2024



Figure 147 L10 sans poudre, vue MEB, agrandissement x29.



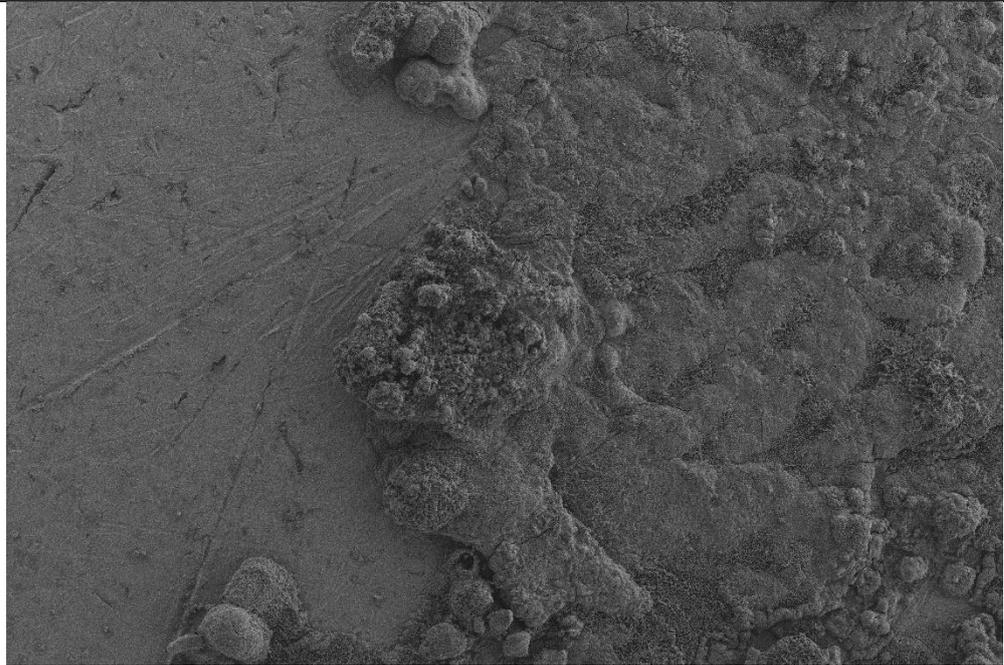
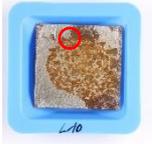
Mag = 143 X EHT = 6.00 kV Signal A = SE2 Chamber Status = at HV  
100 µm WD = 6.0 mm Aperture Size = 7.500 µm Chamber = 0.00e+00 Pa  
Image Pixel Size = 195.3 nm Stage at T = 0.0 ° Date :9 Jul 2024



Figure 148 L10\_A sans poudre, vue MEB, agrandissement x143.

**Lépidocrocite sur substrat ferreux L10 sans poudre (HR90%)**

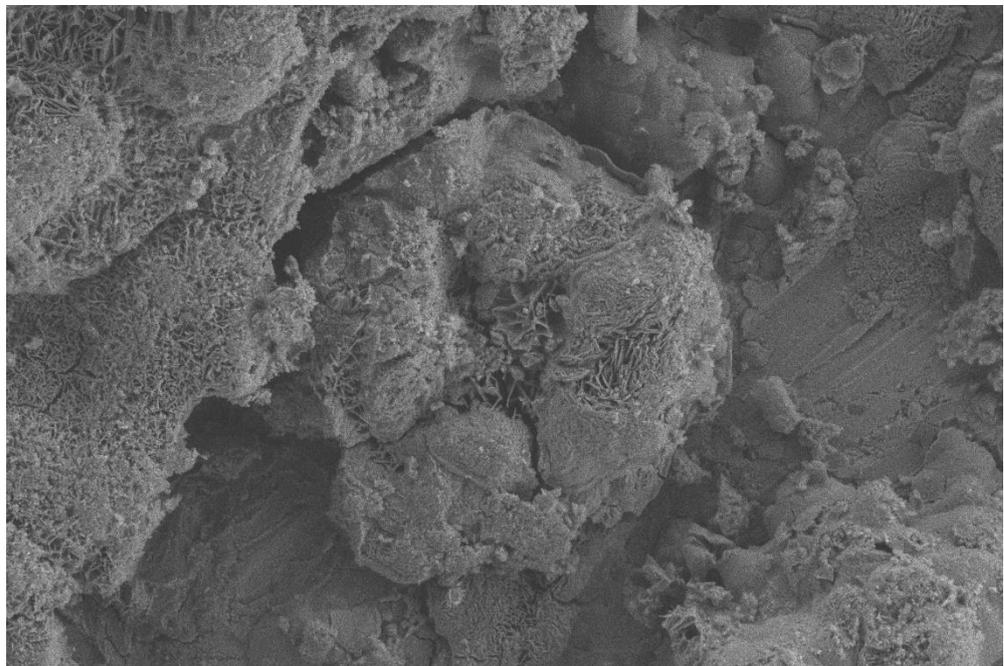
Loca. plaque Vue MEB



Mag = 34 X EHT = 8.00 kV Signal A = SE2 Chamber Status = at HV  
100 µm WD = 5.5 mm Aperture Size = 7.500 µm Chamber = 0.00e+00 Pa  
Image Pixel Size = 821.0 nm Stage at T = 0.0 ° Date :9 Jul 2024



Figure 149 L10 sans poudre, vue MEB, agrandissement x34.



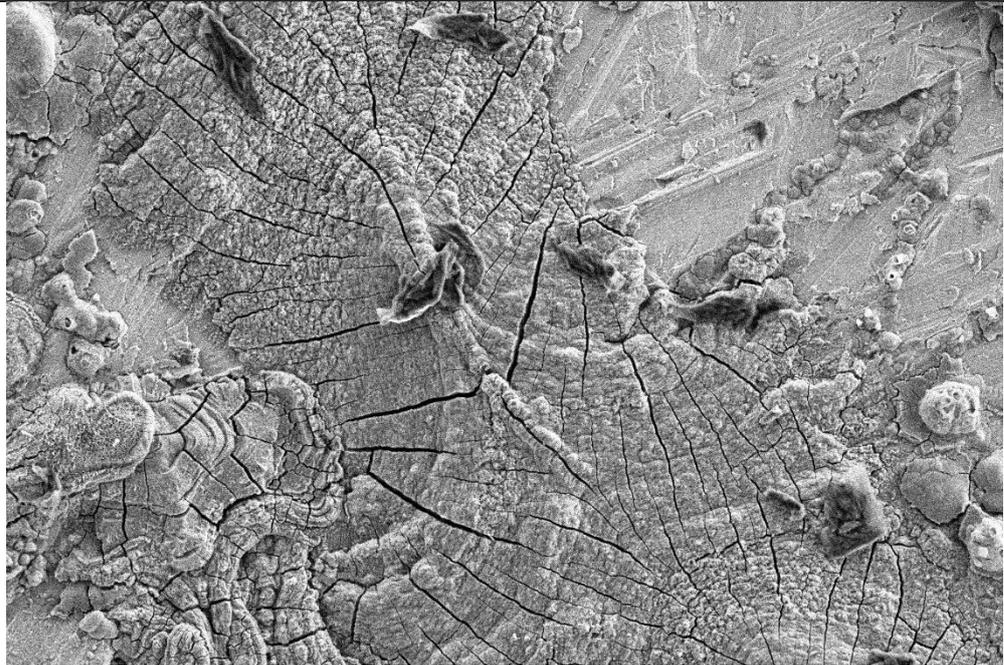
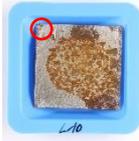
Mag = 546 X EHT = 8.00 kV Signal A = SE2 Chamber Status = at HV  
10 µm WD = 5.5 mm Aperture Size = 7.500 µm Chamber = 0.00e+00 Pa  
Image Pixel Size = 102.3 nm Stage at T = 0.0 ° Date :9 Jul 2024



Figure 150 L10 sans poudre, vue MEB, agrandissement x546.

**Lépidocrocite sur substrat ferreux L10 sans poudre (HR90%)**

Loca. plaque Vue MEB



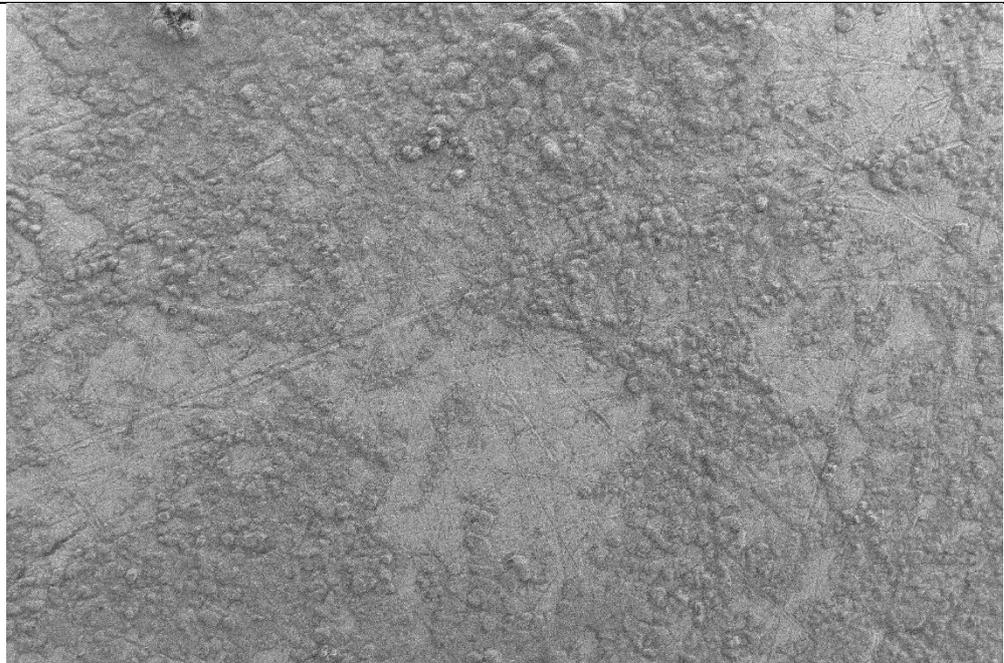
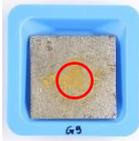
Mag = 357 X EHT = 10.00 kV Signal A = SE2 Chamber Status = at HV  
20 µm WD = 5.5 mm Aperture Size = 7.500 µm Chamber = 0.00e+00 Pa  
Image Pixel Size = 156.4 nm Stage at T = 0.0 ° Date :9 Jul 2024



Figure 151 L10 sans poudre, vue MEB, agrandissement x357.

**Goethite sur substrat ferreux G9 sans poudre (HR90%)**

Loca. plaque Vue MEB

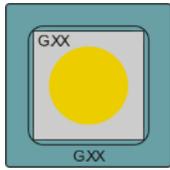


Mag = 29 X EHT = 5.00 kV Signal A = SE2 Chamber Status = at HV  
200 µm WD = 6.0 mm Aperture Size = 10.00 µm Chamber = 0.00e+00 Pa  
Image Pixel Size = 962.5 nm Stage at T = 0.0 ° Date :9 Jul 2024

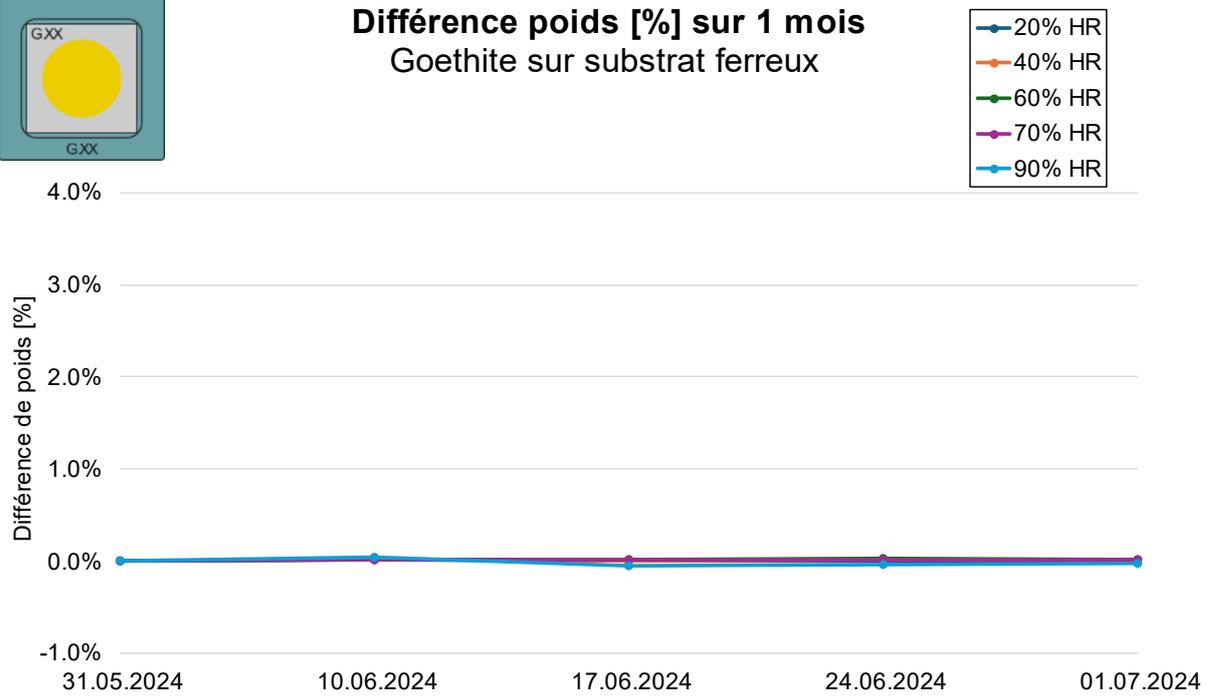


Figure 152 G9 sans poudre, vue MEB, agrandissement x29.

## IX. HYGROSCOPICITE ET CONSOMMATION D'OXYGENE



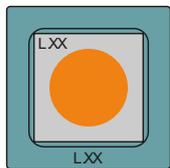
**Différence poids [%] sur 1 mois**  
Goethite sur substrat ferreux



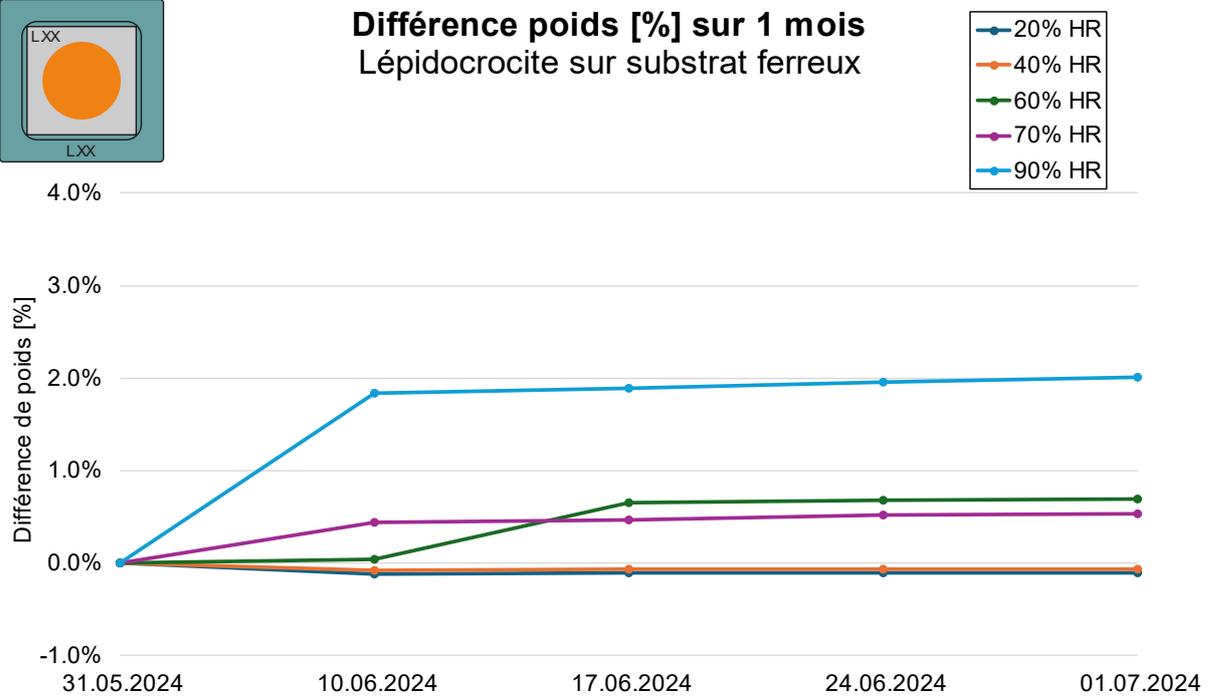
Réalisé le 02.07.2024

(c) HEARC2024 Julien Favre

Graphique 5 Courbe d'hydratation de G1-10 : différence de poids sur 30 jours en [%].



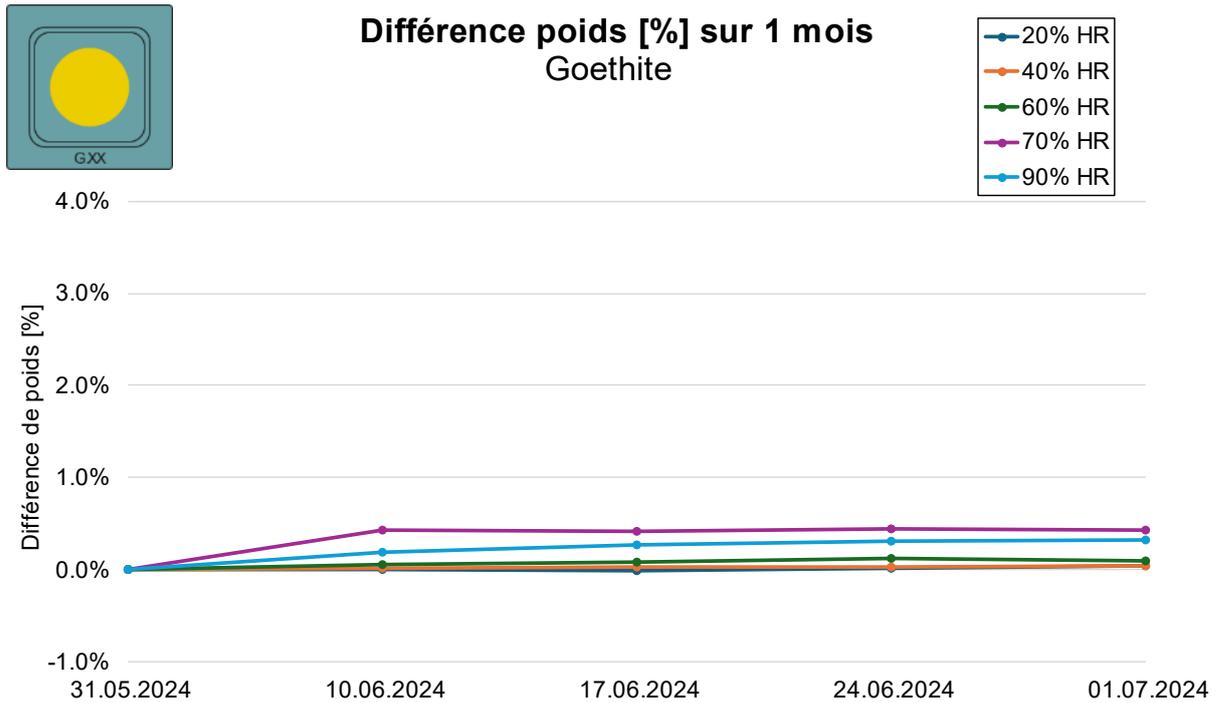
**Différence poids [%] sur 1 mois**  
Lépidocrocite sur substrat ferreux



Réalisé le 02.07.2024

(c) HEARC2024 Julien Favre

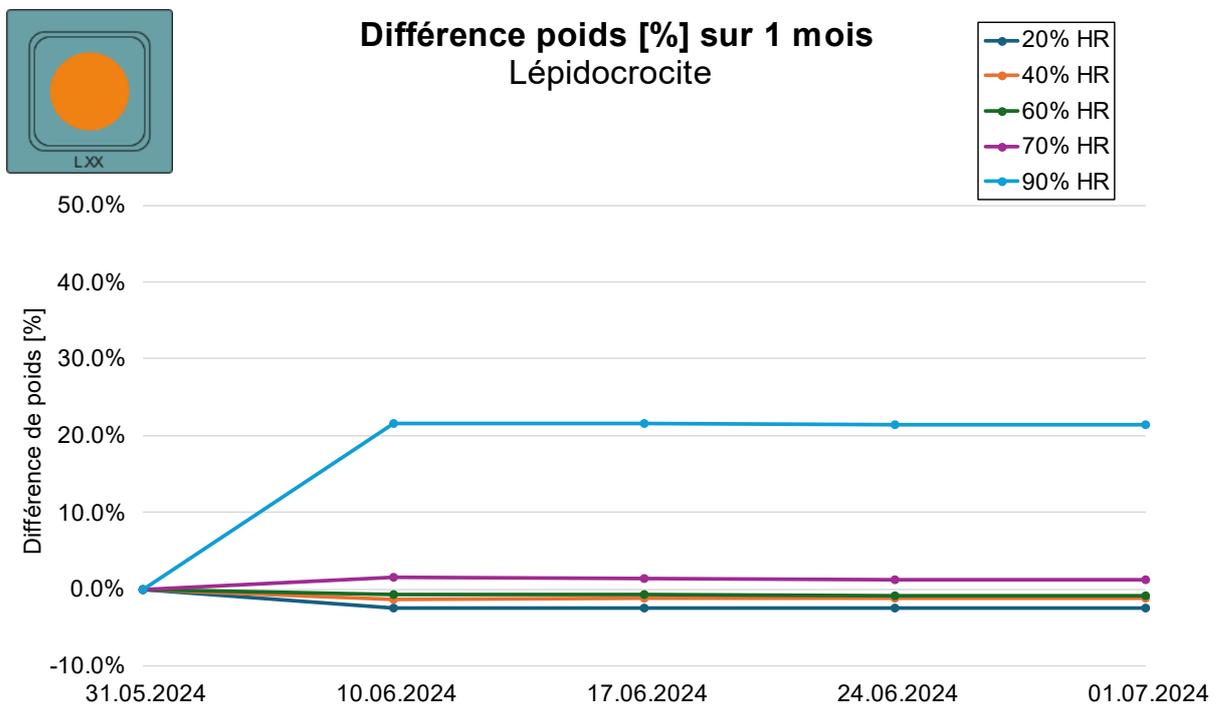
Graphique 6 Courbe d'hydratation de L1-10 : différence de poids sur 30 jours en [%].



Réalisé le 02.07.2024

(c) HEARC2024 Julien Favre

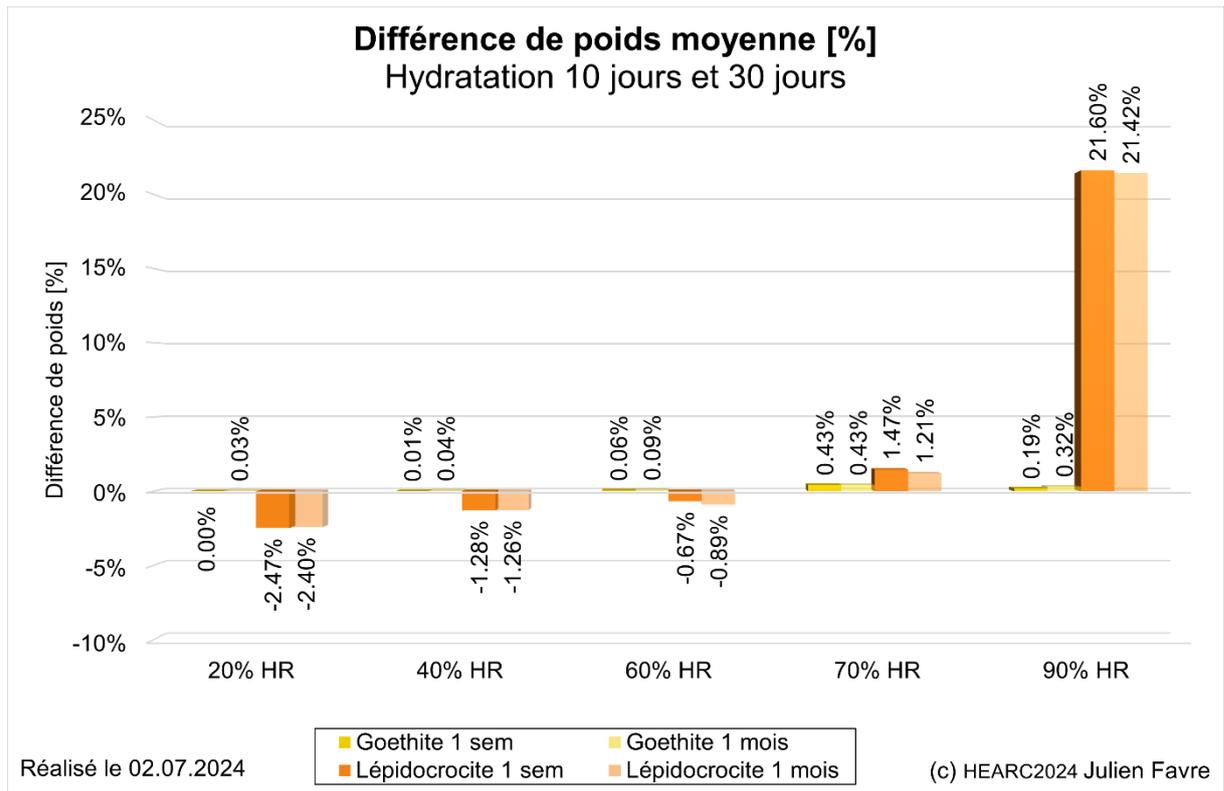
Graphique 7 Courbe d'hydratation de G11-20 : différence de poids sur 30 jours en [%].



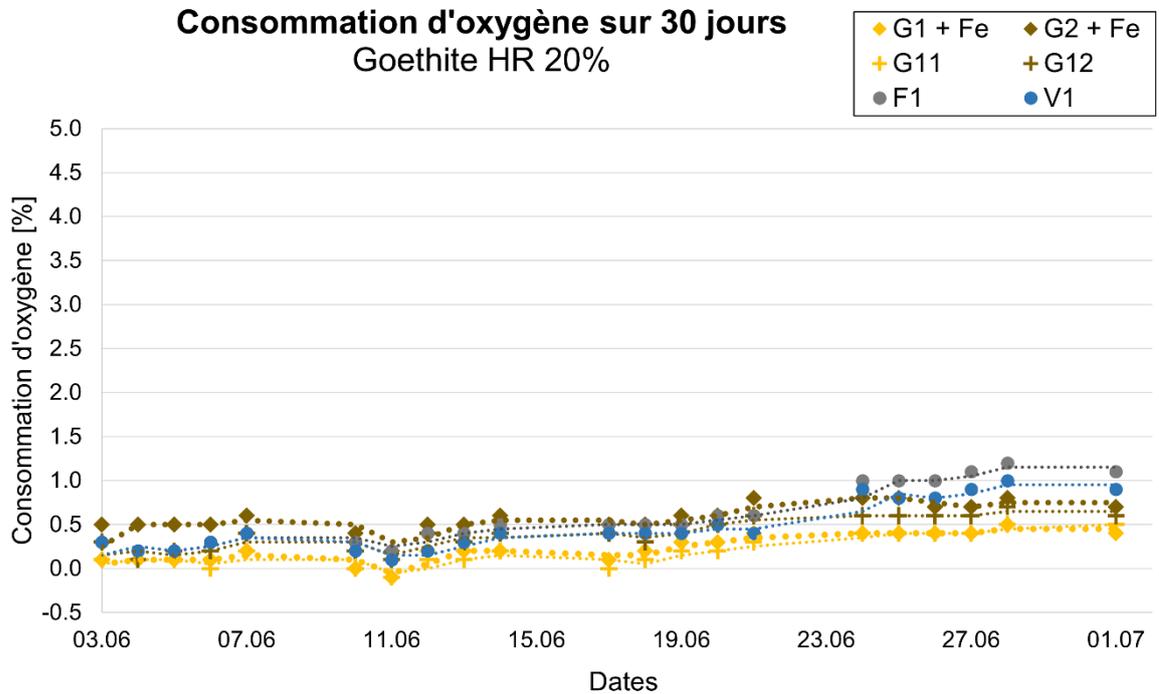
Réalisé le 02.07.2024

(c) HEARC2024 Julien Favre

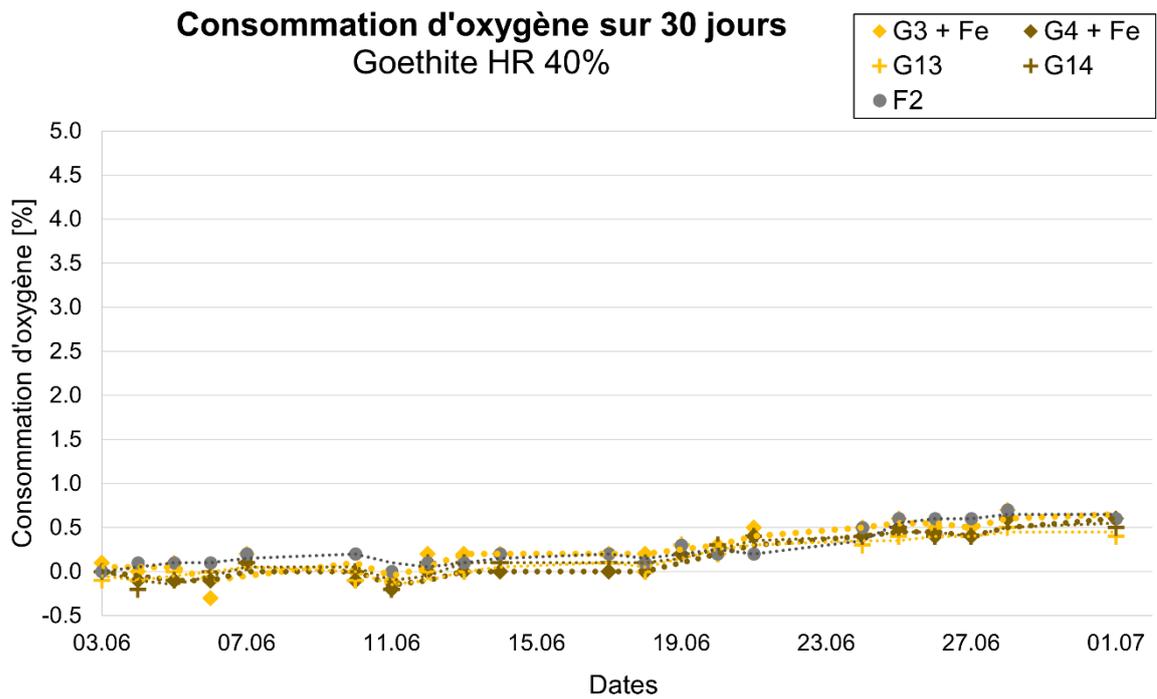
Graphique 8 Courbe d'hydratation de L11-20 : différence de poids sur 30 jours en [%].



Graphique 9 Histogramme d'hydratation de G11-20, L11-20, à 1 semaine et 1 mois.



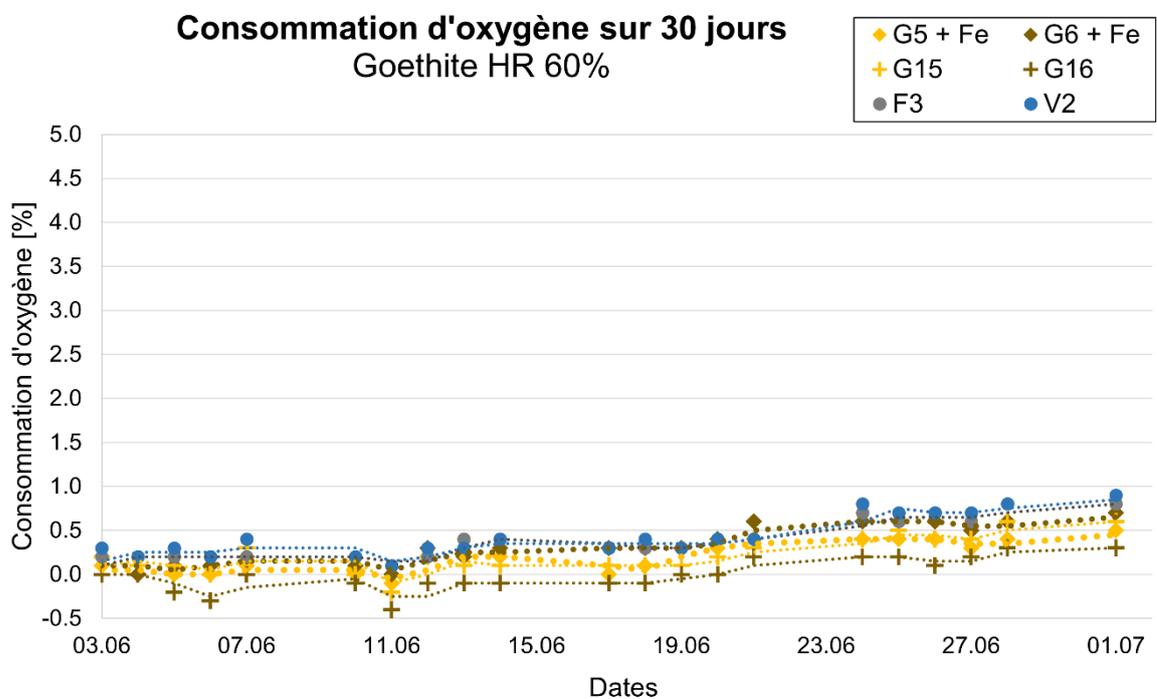
Graphique 10 Courbe de consommation d'oxygène goethite HR20% : sur 30 jours.



Réalisé le 03.07.2024

(c) HEARC2024 Julien Favre

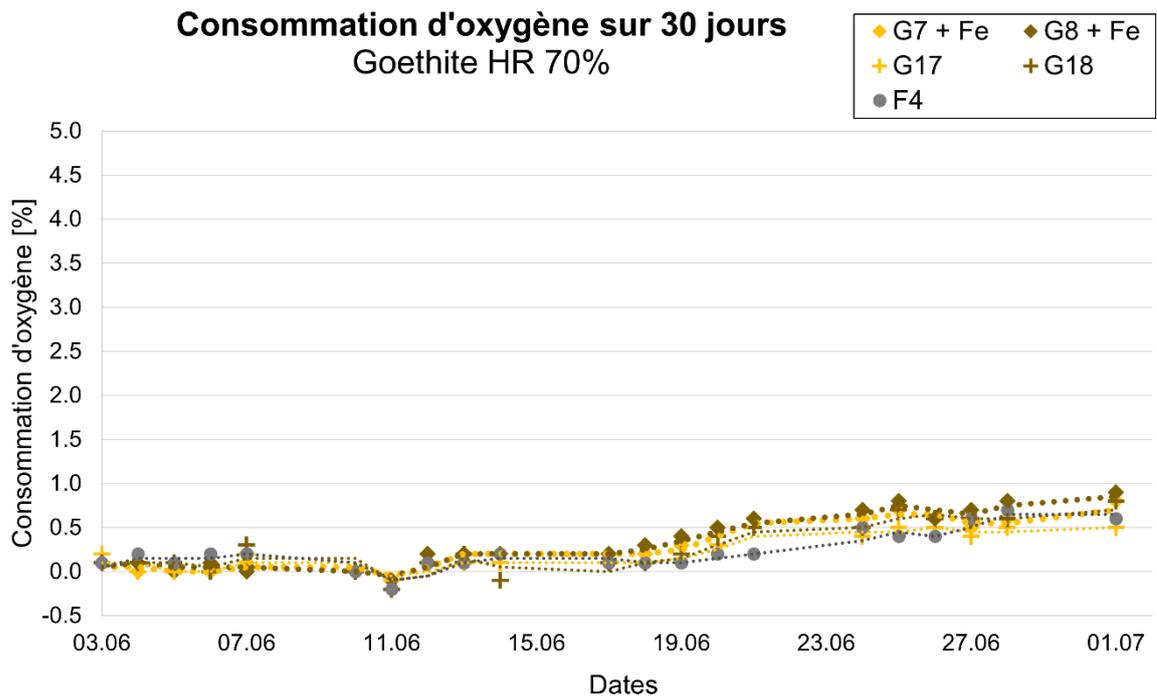
Graphique 11 Courbe de consommation d'oxygène goethite HR40% : sur 30 jours.



Réalisé le 03.07.2024

(c) HEARC2024 Julien Favre

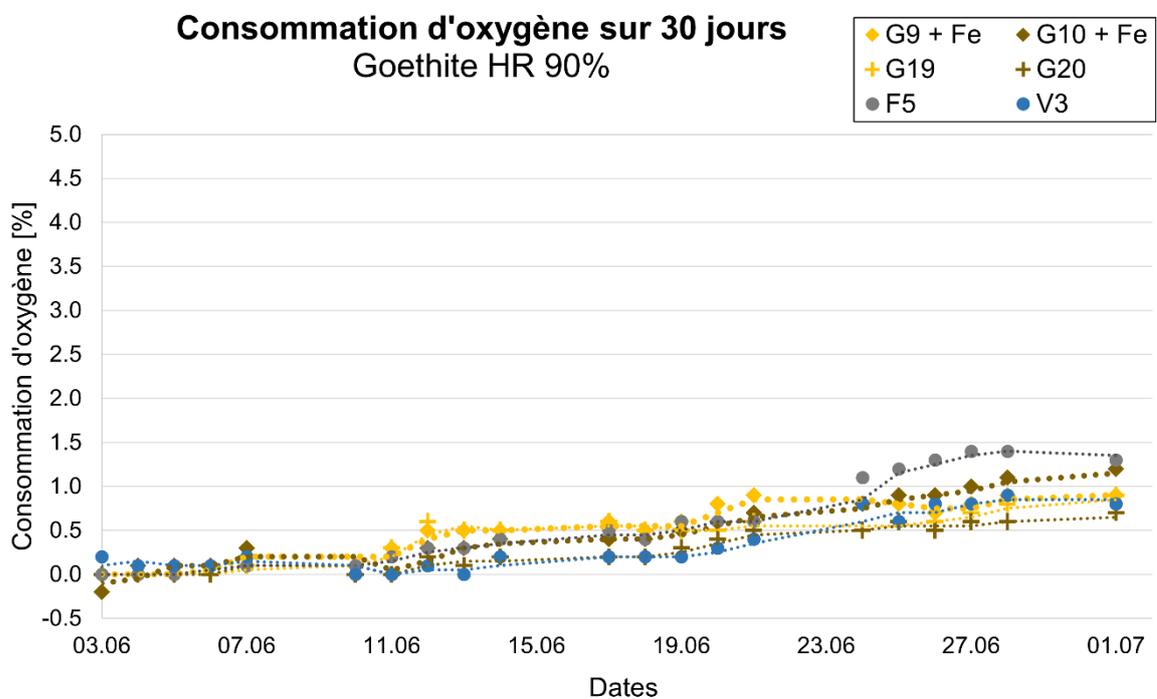
Graphique 12 Courbe de consommation d'oxygène goethite HR60% : sur 30 jours.



Réalisé le 03.07.2024

(c) HEARC2024 Julien Favre

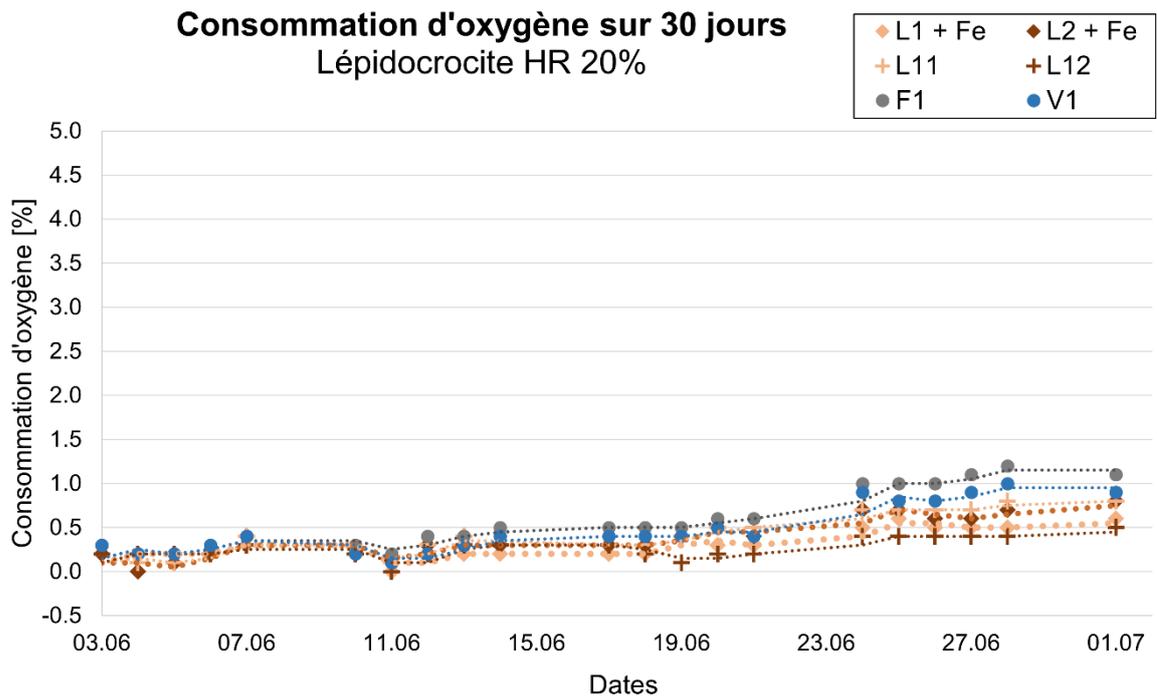
Graphique 13 Courbe de consommation d'oxygène goethite HR70% : sur 30 jours.



Réalisé le 03.07.2024

(c) HEARC2024 Julien Favre

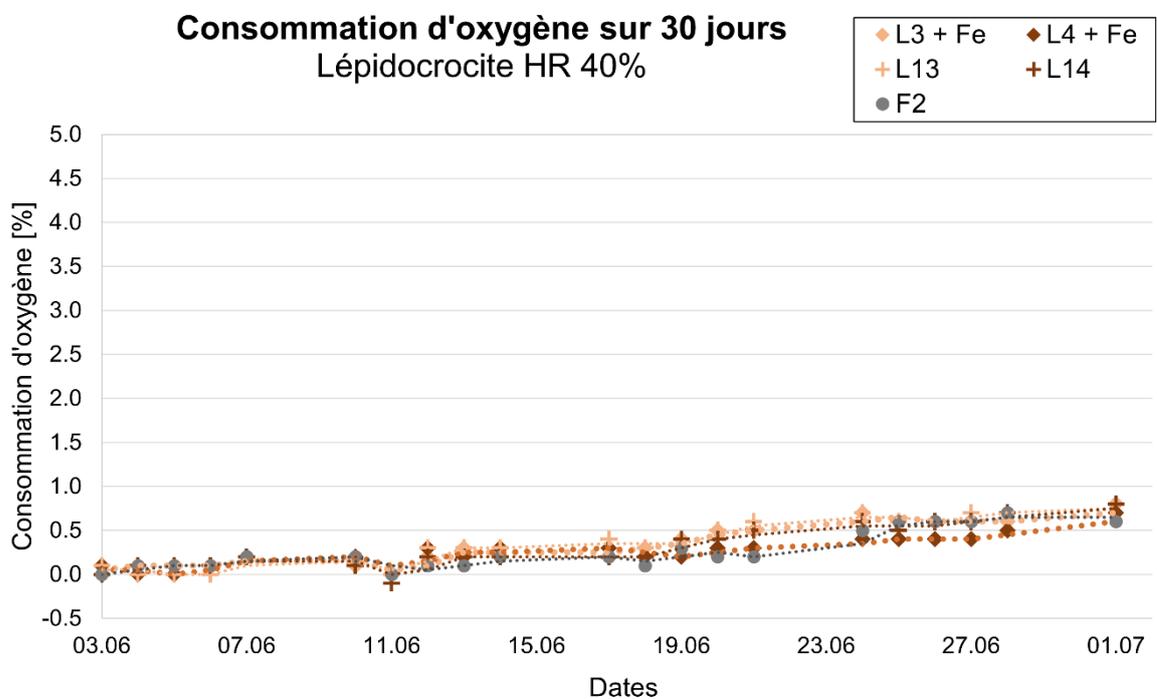
Graphique 14 Courbe de consommation d'oxygène goethite HR90% : sur 30 jours.



Réalisé le 03.07.2024

(c) HEARC2024 Julien Favre

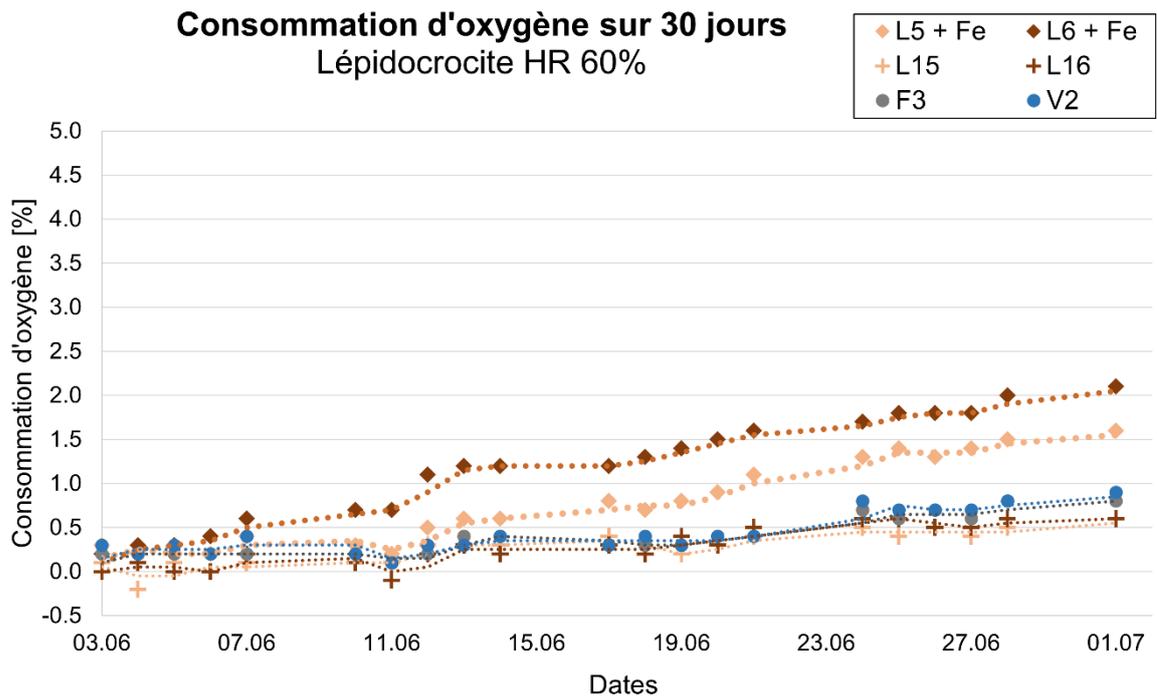
Graphique 15 Courbe de consommation d'oxygène lépidocrocite HR20% : sur 30 jours.



Réalisé le 03.07.2024

(c) HEARC2024 Julien Favre

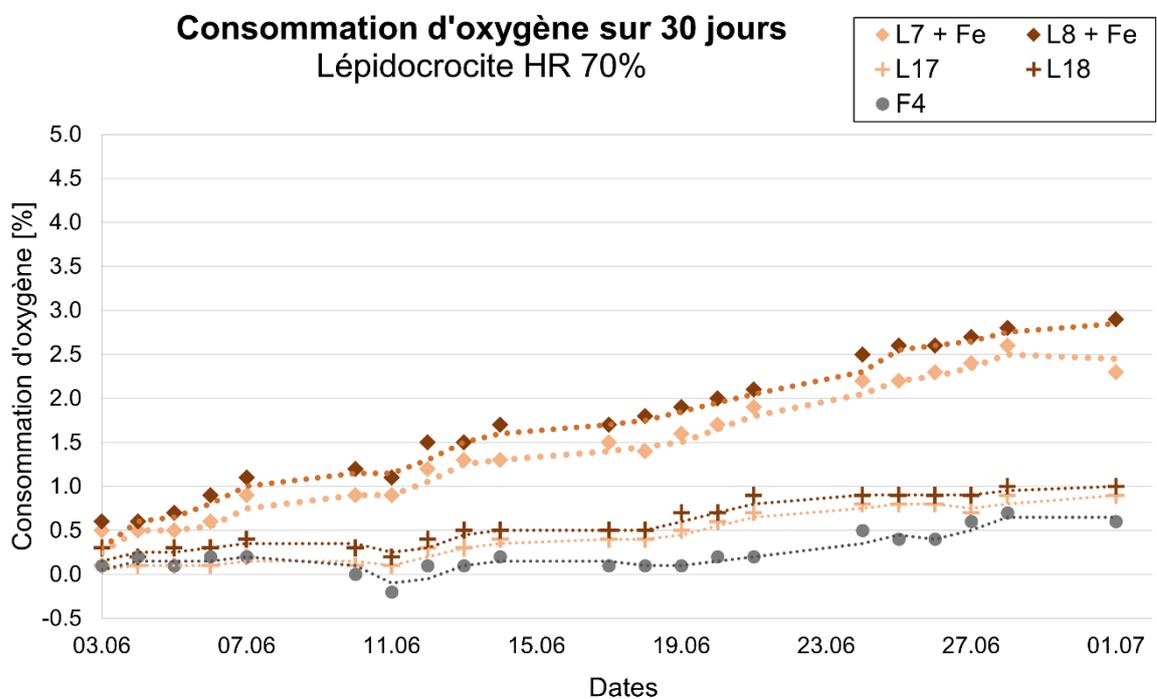
Graphique 16 Courbe de consommation d'oxygène lépidocrocite HR40% : sur 30 jours.



Réalisé le 03.07.2024

(c) HEARC2024 Julien Favre

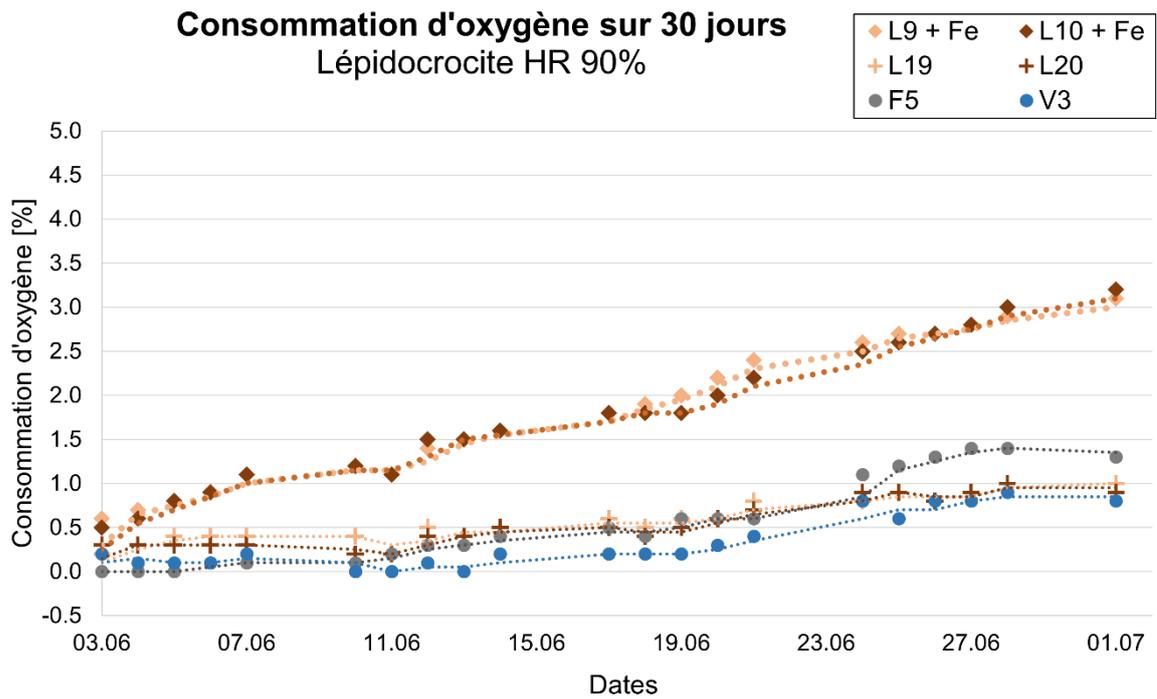
Graphique 17 Courbe de consommation d'oxygène lépidocrocite HR60% : sur 30 jours.



Réalisé le 03.07.2024

(c) HEARC2024 Julien Favre

Graphique 18 Courbe de consommation d'oxygène lépidocrocite HR70% : sur 30 jours.



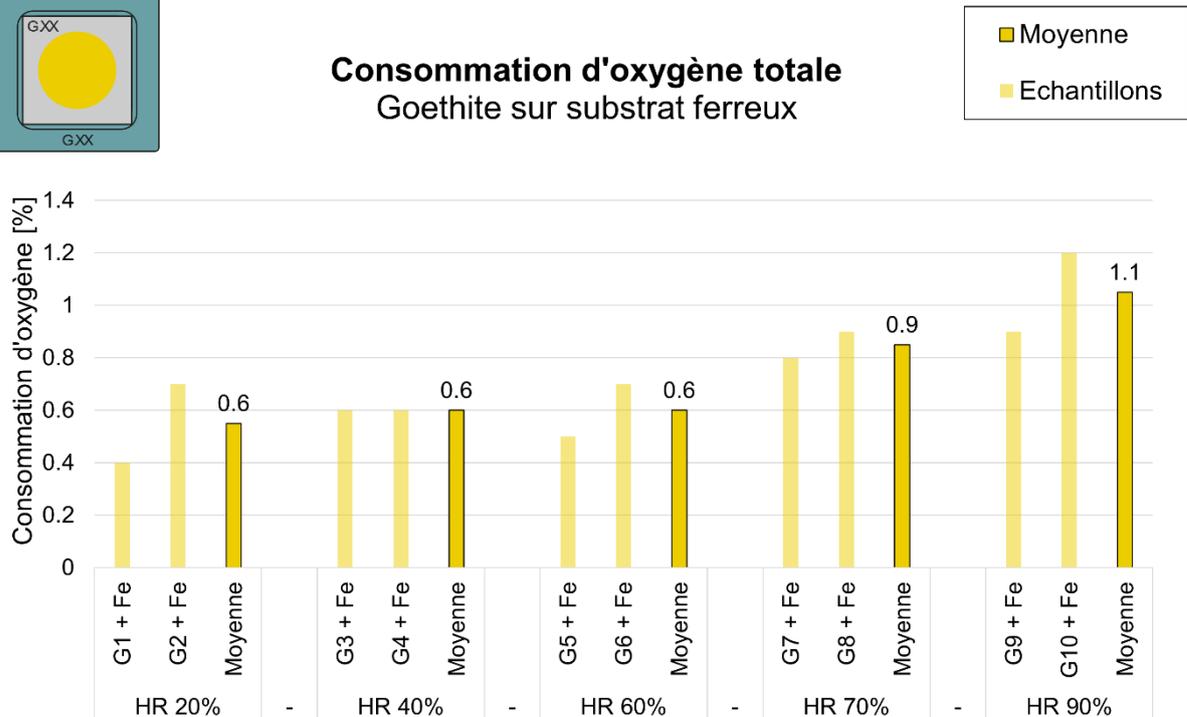
Réalisé le 03.07.2024

(c) HEARC2024 Julien Favre

Graphique 19 Courbe de consommation d'oxygène lépidocrocite HR90% : sur 30 jours.



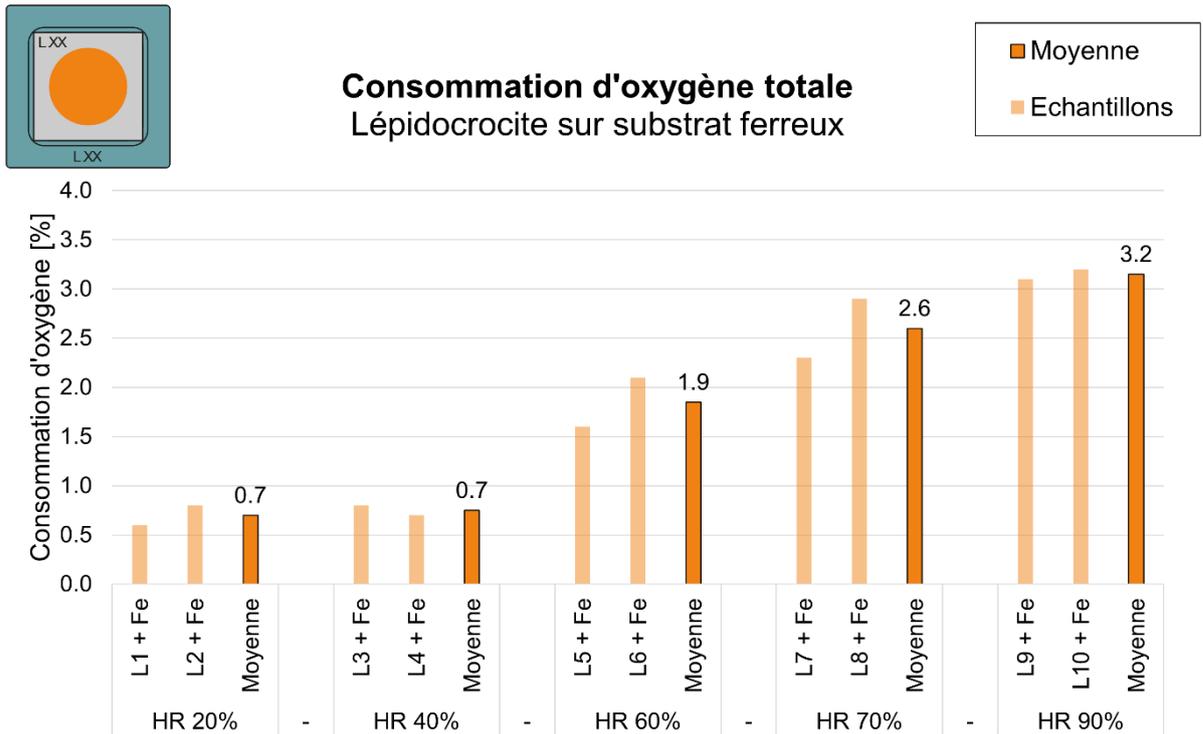
### Consommation d'oxygène totale Goethite sur substrat ferreux



Réalisé le 03.07.2024

(c) HEARC2024 Julien Favre

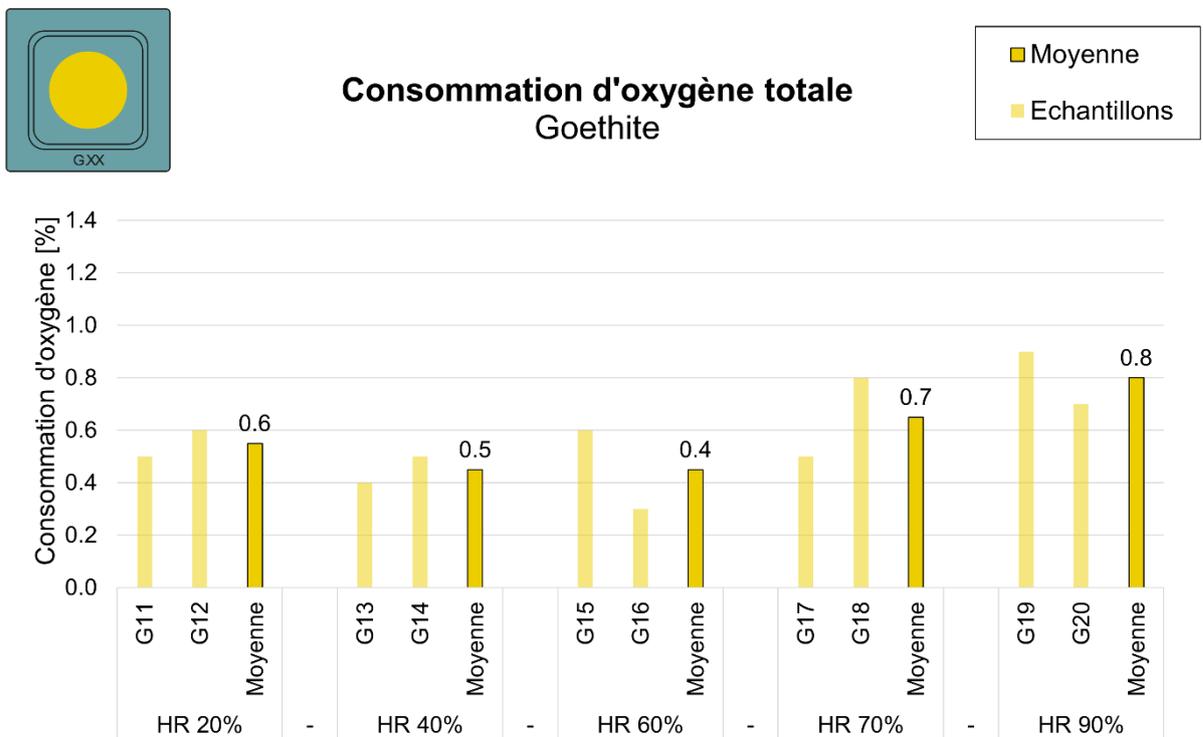
Graphique 20 Histogramme de consommation d'oxygène générale G1-10, valeurs et moyennes.



Réalisé le 03.07.2024

(c) HEARC2024 Julien Favre

Graphique 21 Histogramme de consommation d'oxygène générale L1-10, valeurs et moyennes.



Réalisé le 03.07.2024

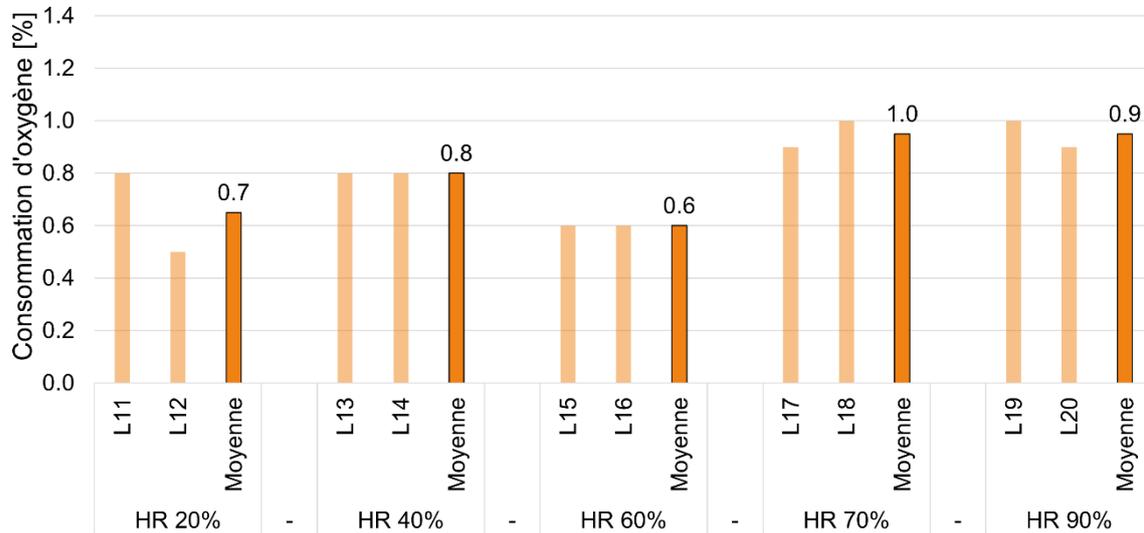
(c) HEARC2024 Julien Favre

Graphique 22 Histogramme de consommation d'oxygène générale G11-20, valeurs et moyennes.



### Consommation d'oxygène totale Lépidocrocite

■ Moyenne  
■ Echantillons

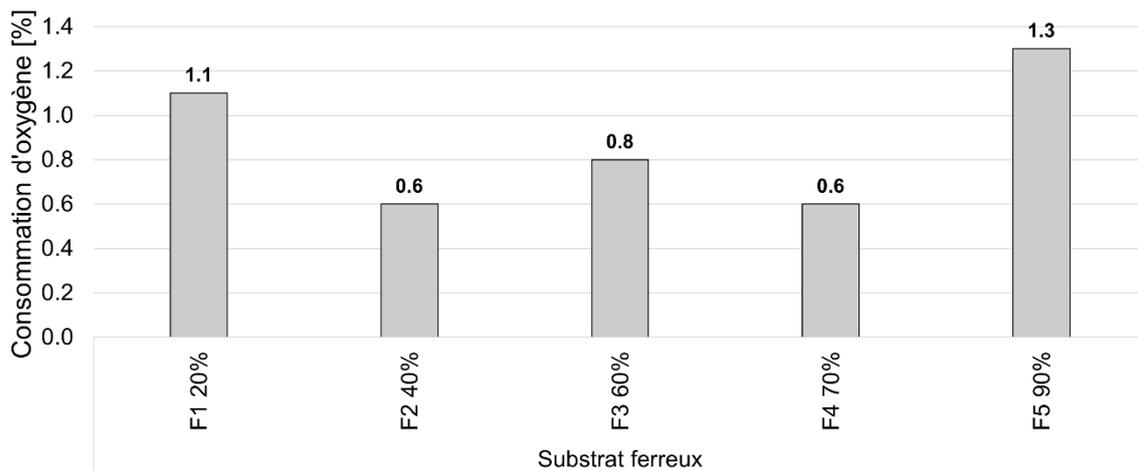


Réalisé le 03.07.2024

(c) HEARC2024 Julien Favre

Graphique 23 Histogramme de consommation d'oxygène générale L11-20, valeurs et moyennes.

### Consommation d'oxygène totale Substrat ferreux et coupelle vide



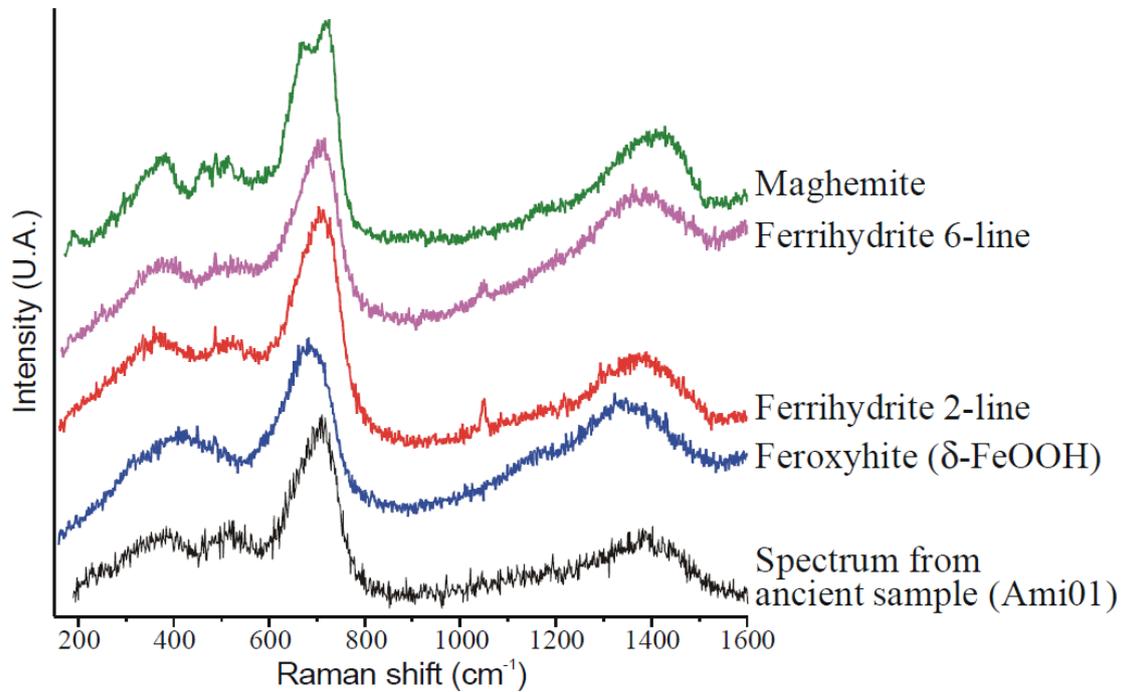
Réalisé le 03.07.2024

(c) HEARC2024 Julien Favre

Graphique 24 Histogramme des moyennes de consommation d'oxygène F1-5.

## X. SPECTRES $\mu$ RAMAN

### Références



Graphique 25 Spectres Raman avec un pic à 700cm<sup>-1</sup>.

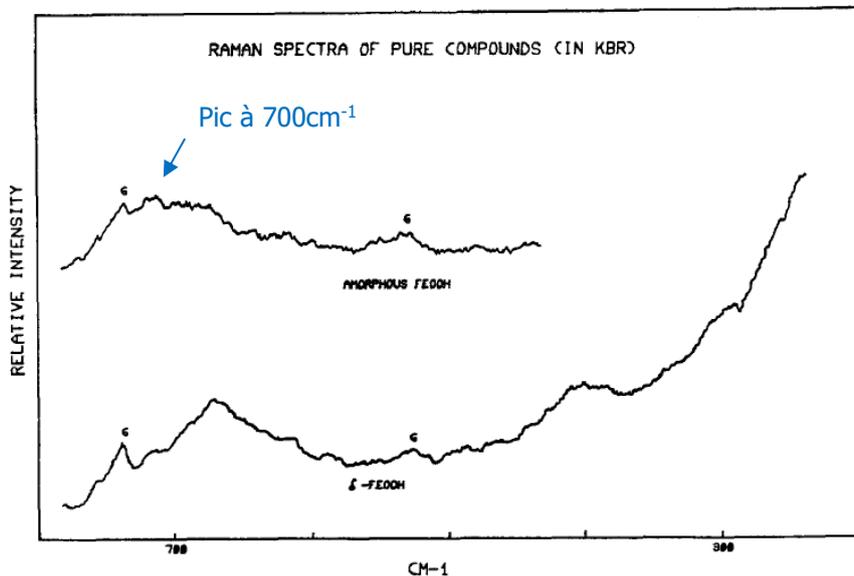


FIG. 1. The Raman spectra of  $\delta$  and amorphous FeOOH. The apparent bands marked (G) in this Figure and in Fig. 2 are due to grating ghosts.

Graphique 26 Spectre Raman de l'oxy-hydroxydes ferriques amorphe.

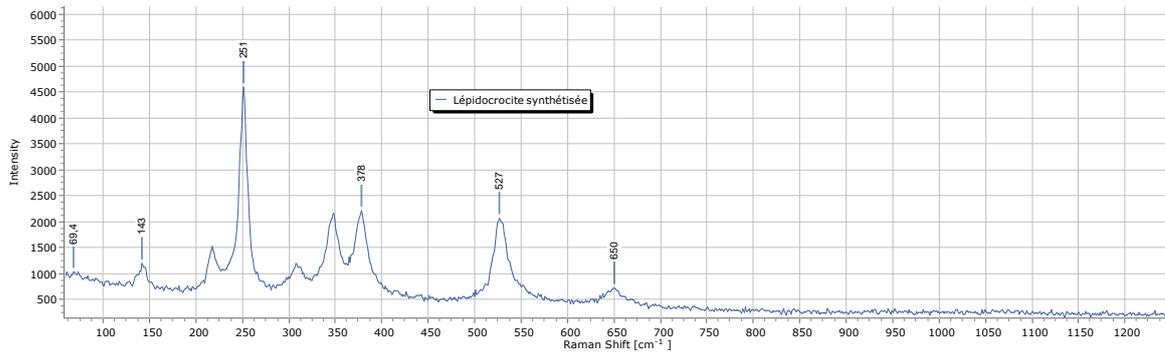
Tableau 14 Gamme de nombres d'ondes ( $\text{cm}^{-1}$ ) Raman issus de différentes sources.

Composé	Nombres d'onde dans la littérature ( $\text{cm}^{-1}$ )	Réf.
Goethite ( $\alpha\text{-FeOOH}$ )	(241-250), ( <u>298-301</u> ), ( <b>385-390</b> ), (478-482), (549-552), (680-685), (1000-1120)	
Lépidocrocite ( $\gamma\text{-FeOOH}$ )	( <b>248-252</b> ), ( <u>378-380</u> ), (528-530), (650-655), (1300-1310)	
Akaganéite ( $\beta\text{-FeOOH}$ )	( <b>310-314</b> ), ( <b>385-390</b> ), (497-499), (538-541), (720-723)	De la Fuente <i>et al.</i> 2016 <sup>256</sup>
Feroxyhyte ( $\delta\text{-FeOOH}$ )	(385-400), ( <b>655-680</b> )	
Magnétite ( $\text{Fe}_3\text{O}_4$ )	(298-302), (540-550), ( <b>663-670</b> )	
Maghémite ( $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ )	(342-350), ( <b>500-506</b> ), ( <b>700-720</b> ), (1400-1440)	
Hématite ( $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ )	( <b>220-228</b> ), (240-247), ( <b>289-299</b> ), ( <b>400-415</b> ), (497-502), (609-615), (1320-1330)	
Ferrihydrite ( $\text{Fe}_5\text{HO}_8 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ )	370, 510, <b>710</b> , (1380-1600)	

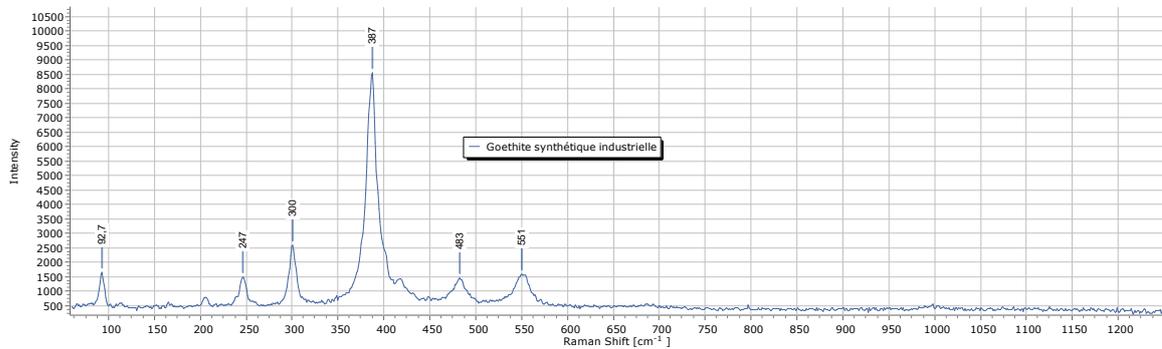
**En gras** : pic principal, souligné : pic secondaire

<sup>256</sup> De la Fuente *et al.* 2016

## Résultats



Graphique 27 Référence spectre lépidocrocite synthétisée.



Graphique 28 Référence spectre goethite synthétique industrielle.

Tableau 15 Résultats  $\mu$ Raman des poudres pures de goethite et lépidocrocite.

Echantillon	Goethite	Lépidocrocite	Autre
G11	X		-
G13	X		-
G15	X		-
G17	X		-
G19	X		-
L11		X	-
L13		X	-
L15		X	-
L17		X	-
L19		X	-

### Spectre Raman : G1 avec poudre

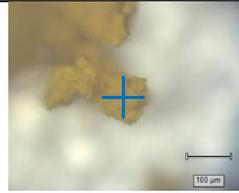
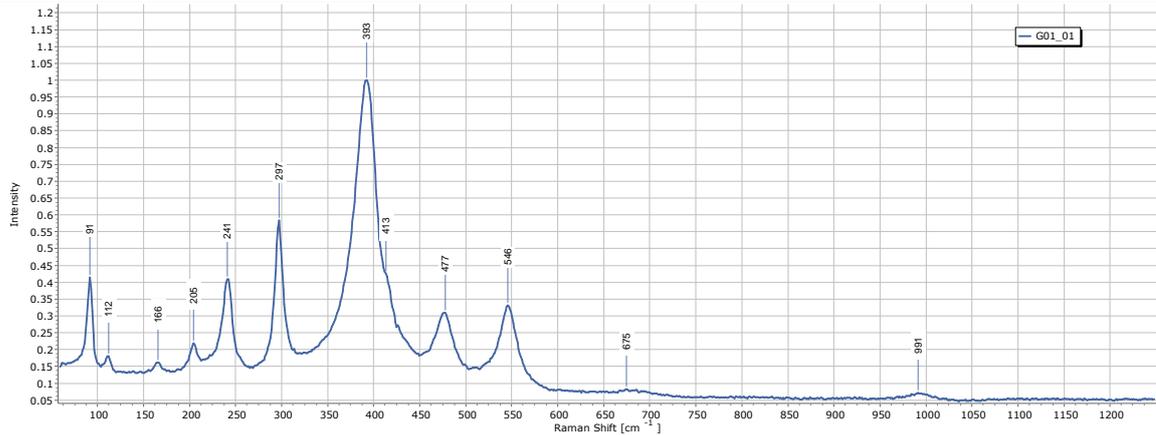


Figure 153 G1 avec poudre x20 localisation spectre Raman G01\_01.



Graphique 29 Spectre Raman G01\_01 : 50 acc. d'1s. à 5µW gross. 20x.

### Spectre Raman : G1 sans poudre

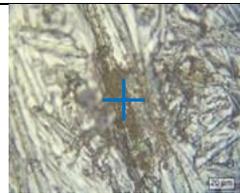


Figure 154 G1 sans poudre x50 localisation spectre Raman G01\_02.

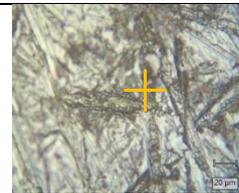
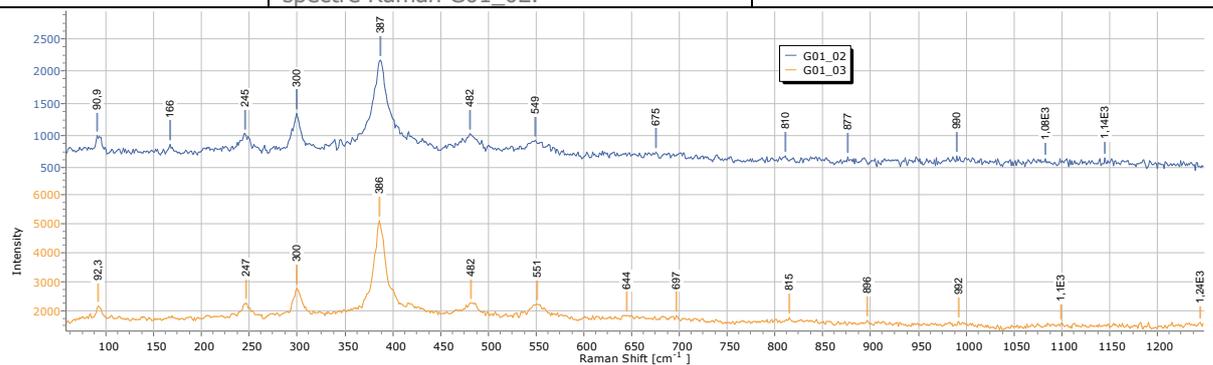


Figure 155 G1 sans poudre x50 localisation spectre Raman G01\_03.



Graphique 30 Spectre Raman G01\_02 : 50 acc. d'1s. à 10µW gross. 50x. / G01\_03 : 50 acc. d'1s. à 10µW gross. 50x.

### Spectre Raman : G2 avec poudre

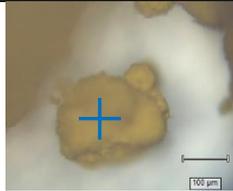
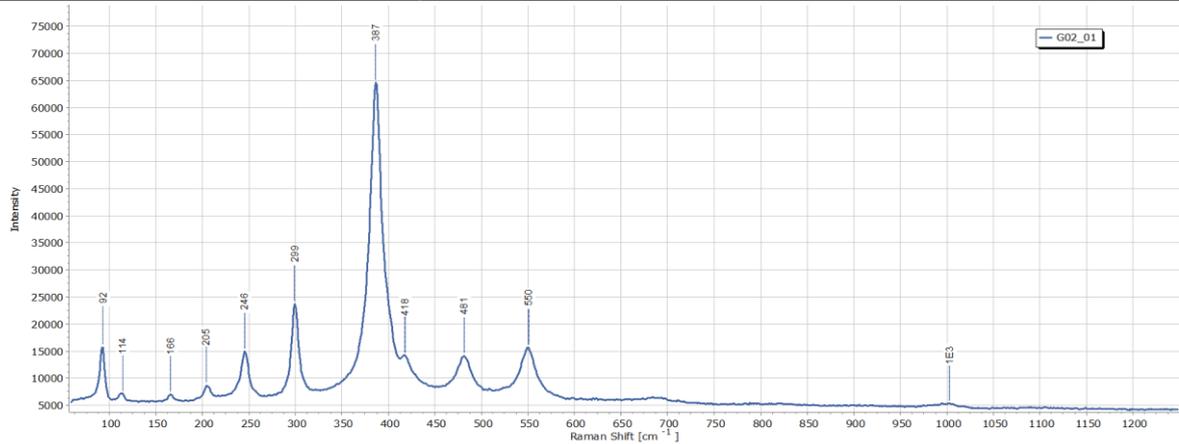


Figure 156 G2 avec poudre x20 localisation spectre Raman G02\_01.



Graphique 31 Spectre Raman G02\_01 : 50 acc. d'1s. à 5µW gross. 20x.

### Spectre Raman : G2 sans poudre

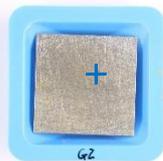
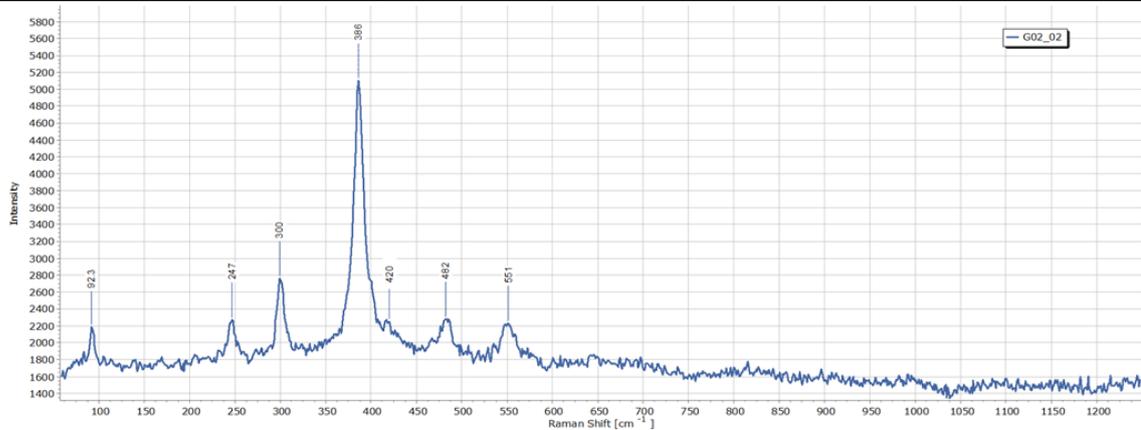


Figure 157 G2 sans poudre x20 localisation spectre Raman G02\_02.



Graphique 32 Spectre Raman G02\_02 : 50 acc. d'1s. à 5µW gross. 20x.

### Spectre Raman : G3 avec poudre

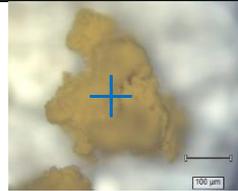
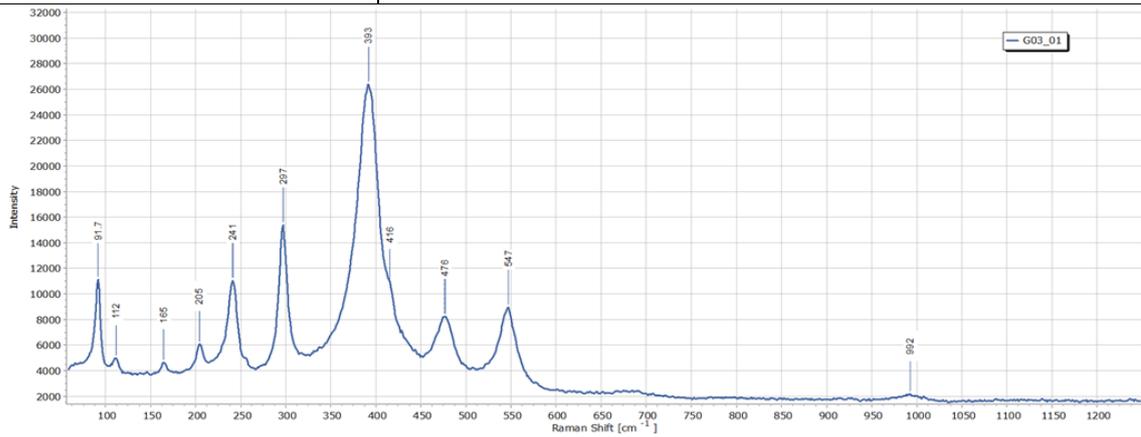


Figure 158 G3 avec poudre localisation x20 spectre Raman G03\_01.



Graphique 33 Spectre Raman G03\_01 : 50 acc. d'1s. à 5µW gross. 20x.

### Spectre Raman : G3 sans poudre

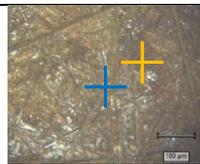
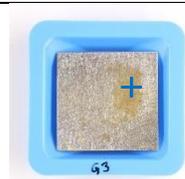
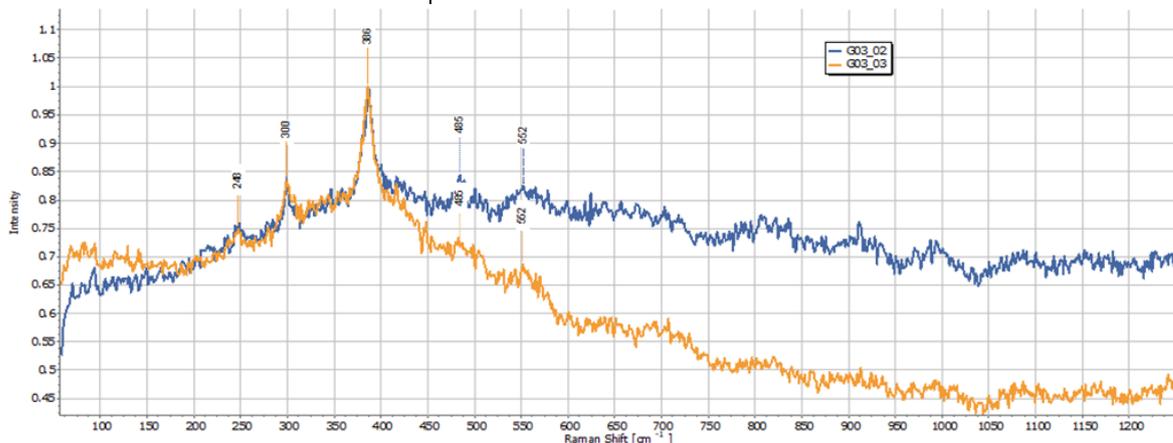


Figure 159 G3 sans poudre localisation x20 spectre Raman G03\_02 et G03\_03.



Graphique 34 Spectre Raman G03\_02 : 50 acc. d'1s. à 5µW gross. 20x. / G03\_03 : 50 acc. d'1s. à 5µW gross. 20x.

### Spectre Raman : G4 avec poudre

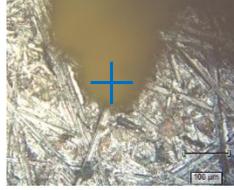
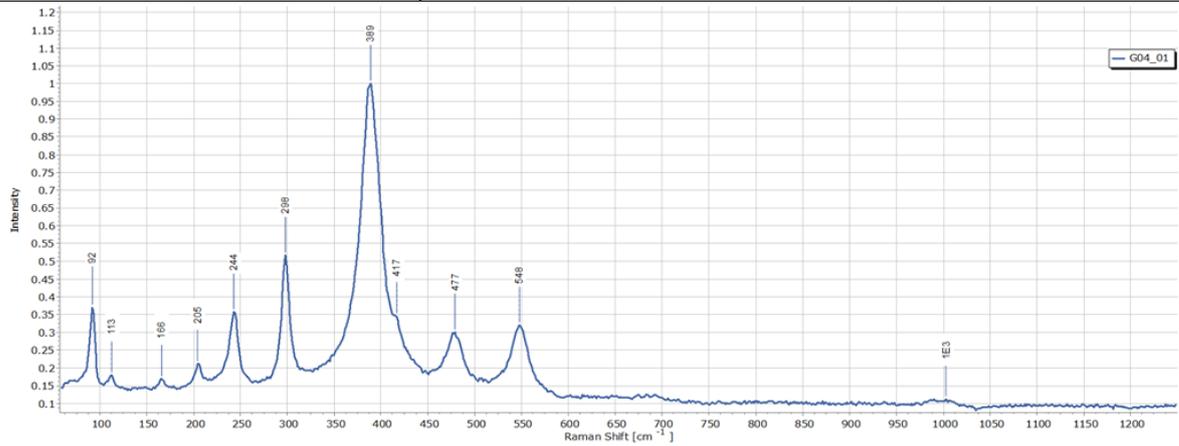


Figure 160 G4 avec poudre x20 localisation spectre Raman G04\_01.



Graphique 35 Spectre Raman G04\_01 : 50 acc. d'1s. à 5µW gross. 20x.

### Spectre Raman : G4 sans poudre

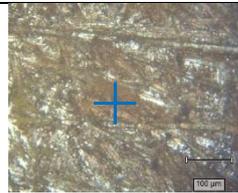
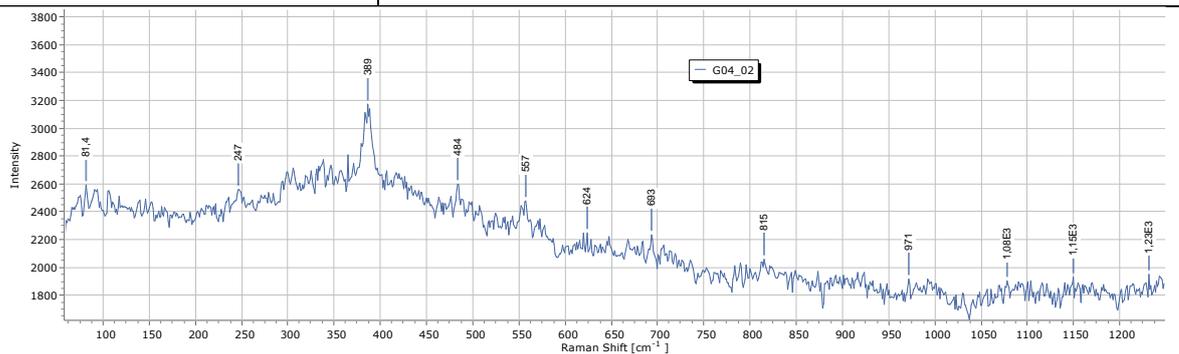


Figure 161 G4 avec poudre x20 localisation spectre Raman G04\_02.



Graphique 36 Spectre Raman G04\_02 : 50 acc. d'1s. à 5µW gross. 20x.

### Spectre Raman : G5 avec poudre

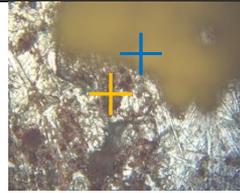
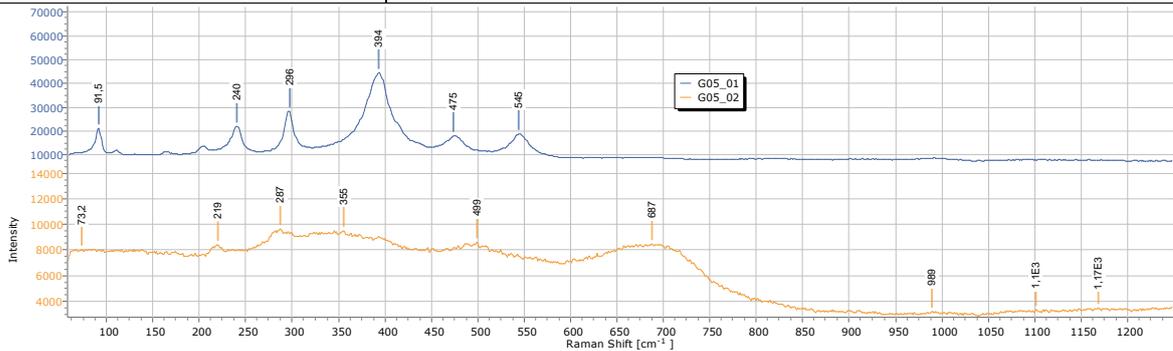


Figure 162 G5 avec poudre x20 localisation spectre Raman G05\_01 / G05\_02.



Graphique 37 Spectre Raman G05\_01 : 50 acc. d'1s. à 5µW gross. 20x. / G05\_02 : 50 acc. d'1s. à 5µW gross. 20x.

### Spectre Raman : G5 sans poudre

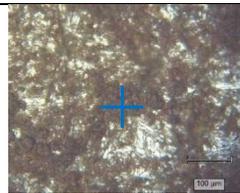
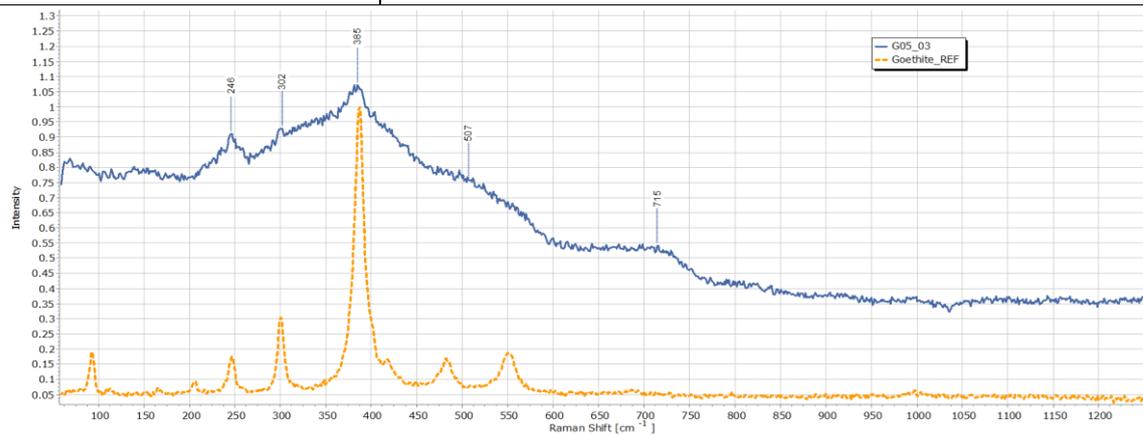


Figure 163 G5 sans poudre x20 localisation spectre Raman G05\_03



Graphique 38 Spectre Raman G05\_03 : 50 acc. d'1s. à 5µW gross. 20x.

### Spectre Raman : G6 sans poudre

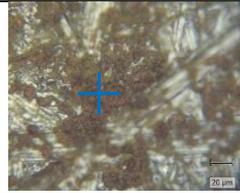
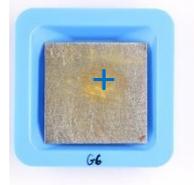
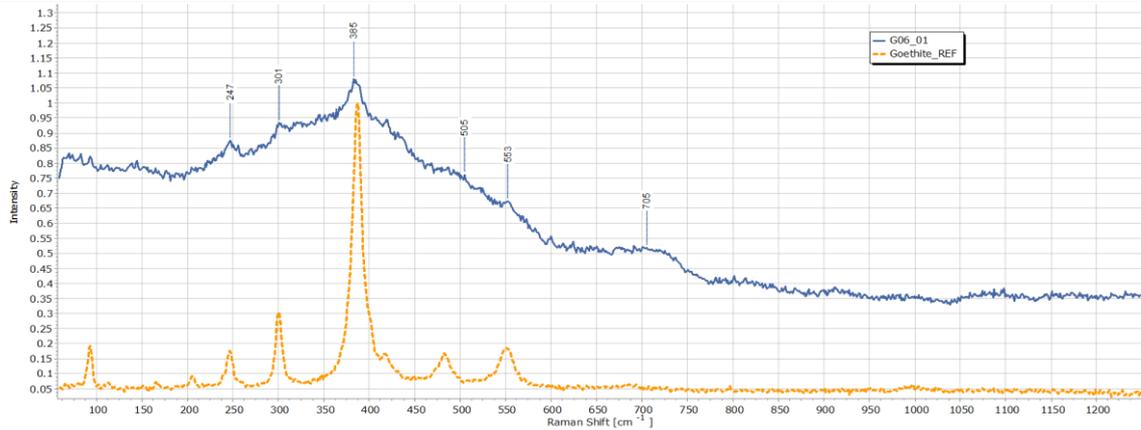


Figure 164 G6 sans poudre x50 localisation spectre Raman G06\_01.

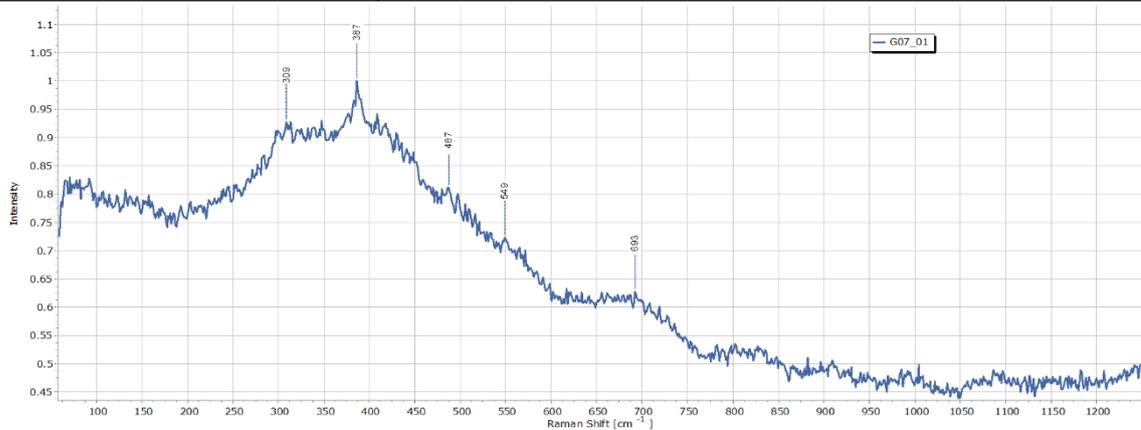


Graphique 39 Spectre Raman G06\_01 : 50 acc. d'1s. à 5µW gross. 20x.

### Spectre Raman : G7 sans poudre



Figure 165 G7 sans poudre x50 localisation spectre Raman G07\_01.



Graphique 40 Spectre Raman G07\_01 : 50 acc. d'1s. à 5µW gross. 20x.

### Spectre Raman : G8 sans poudre

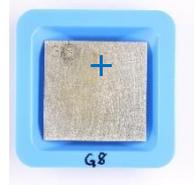
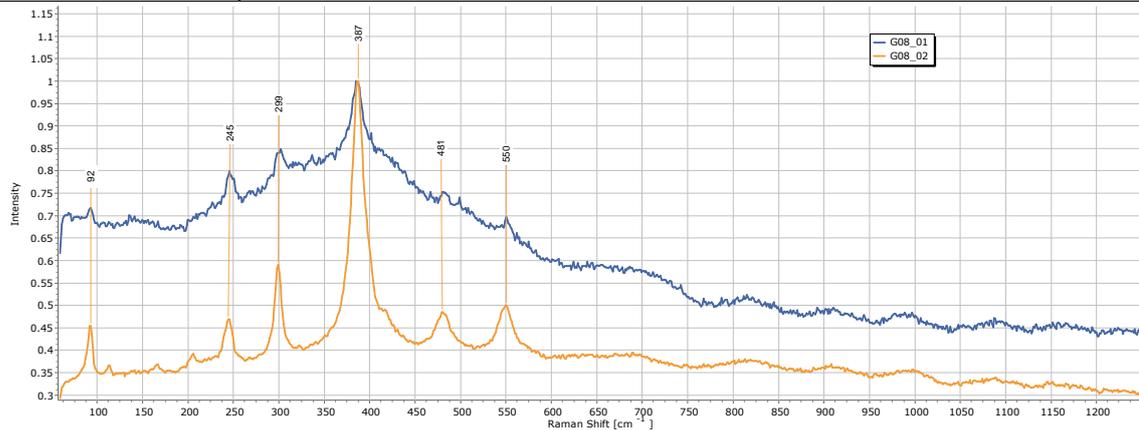


Figure 166 G8 sans poudre x50 localisation spectre Raman G08\_01 et G08\_02.



Graphique 41 Spectre Raman G08\_01 : 50 acc. d'1s. à 10µW gross. 50x. / G08\_2 : 50 acc. d'1s. à 10µW gross. 50x.

### Spectre Raman : G9 sans poudre

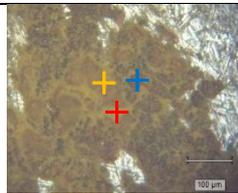
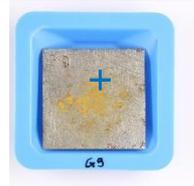
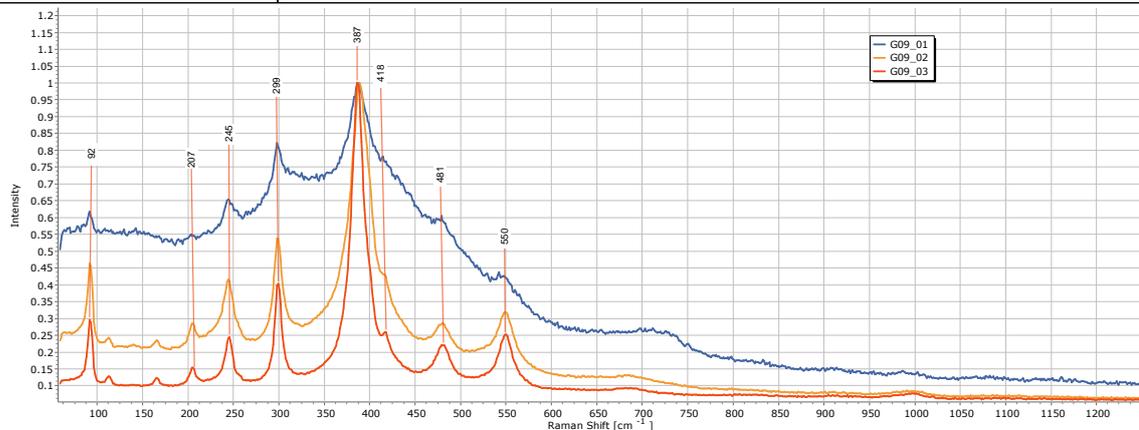


Figure 167 G9 sans poudre x50 localisation spectre Raman G09\_01, G09\_02 et G09\_03.



Graphique 42 Spectre Raman G09\_1 : 50 acc. d'1s. à 10µW gross. 50x. / G09\_02 : 50 acc. d'1s. à 10µW gross. 50x. / G09\_03 : 50 acc. d'1s. à 10µW gross. 50x.

### Spectre Raman : G10 sans poudre

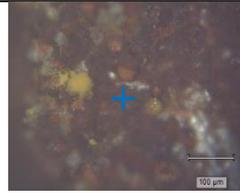
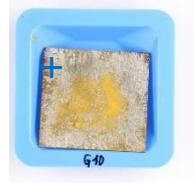
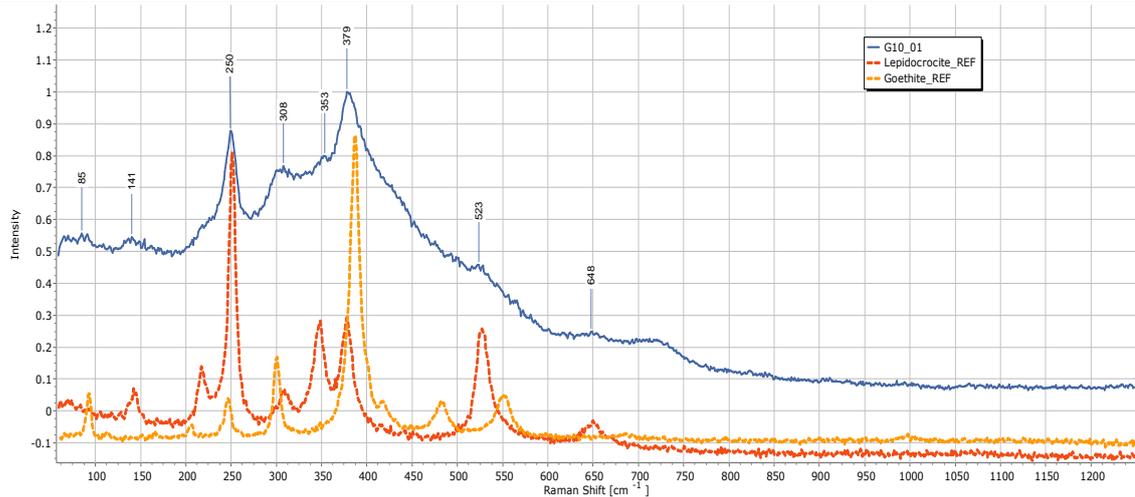


Figure 168 G10 sans poudre x20 localisation spectre Raman G10\_01.



Graphique 43 Spectre Raman G10\_01 : 50 acc. d'1s. à 5µW gross. 20x.

### Spectre Raman : G10 sans poudre

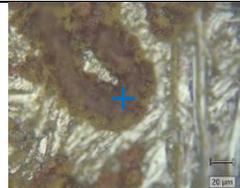
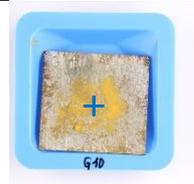
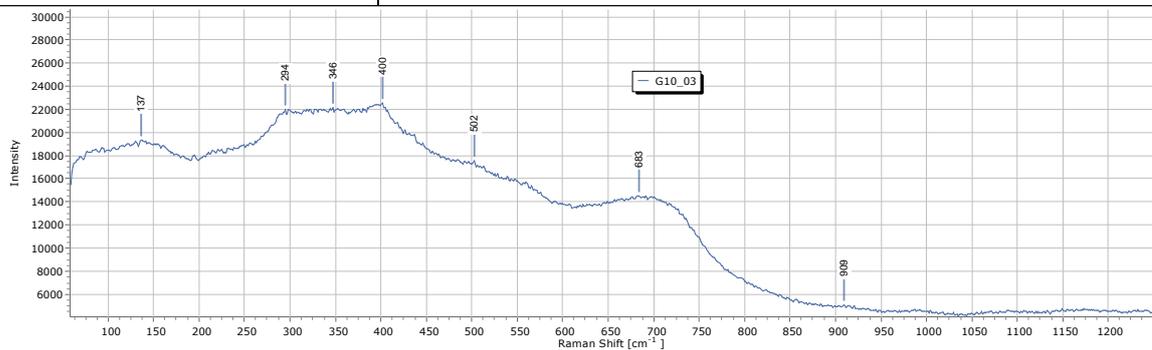


Figure 169 G10 sans poudre x50 localisation spectre Raman G10\_03.



Graphique 44 Spectre Raman G10\_2 : 50 acc. d'1s. à 5µW gross. 20x.

### Spectre Raman : L1 avec poudre

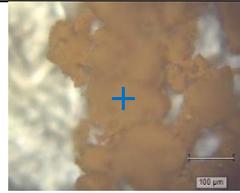
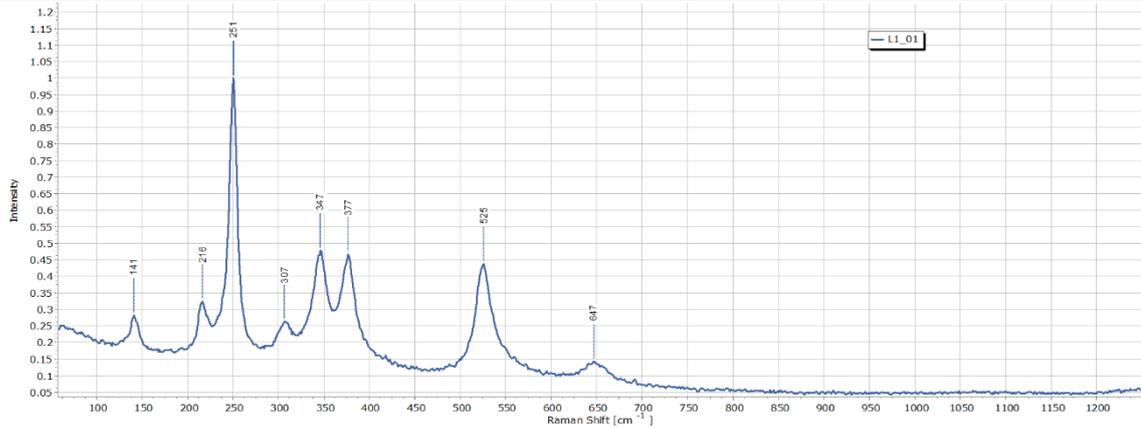


Figure 170 L1 sans poudre x20 localisation spectre Raman L01\_01.



Graphique 45 Spectre Raman L01\_01 : 50 acc. d'1s. à 5µW gross. 20x.

### Spectre Raman : L1 sans poudre

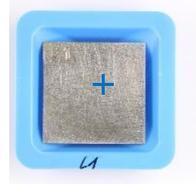
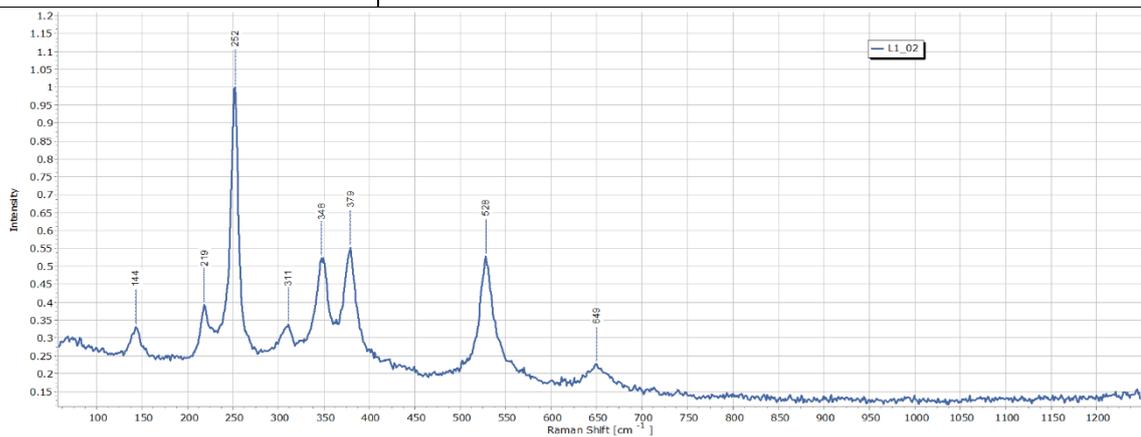


Figure 171 L1 sans poudre x20 localisation spectre Raman L01\_02.

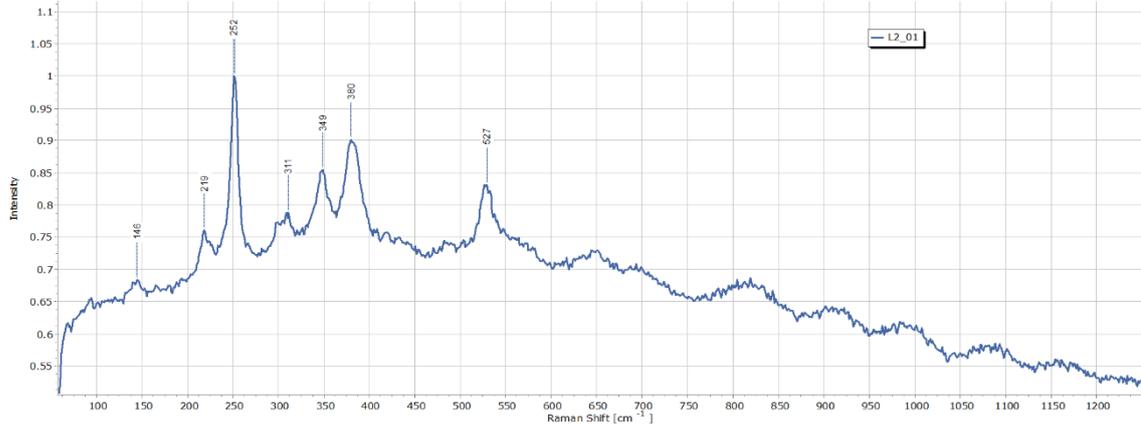


Graphique 46 Spectre Raman L01\_02 : 50 acc. d'1s. à 20µW gross. 20x.

### Spectre Raman : L2 sans poudre



Figure 172 L2 sans poudre x20 localisation spectre Raman L02\_01



Graphique 47 Spectre Raman L02\_01 : 50 acc. d'1s. à 5µW gross. 20x.

### Spectre Raman : L3 avec poudre

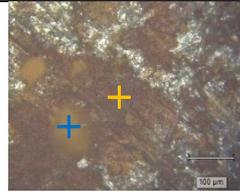
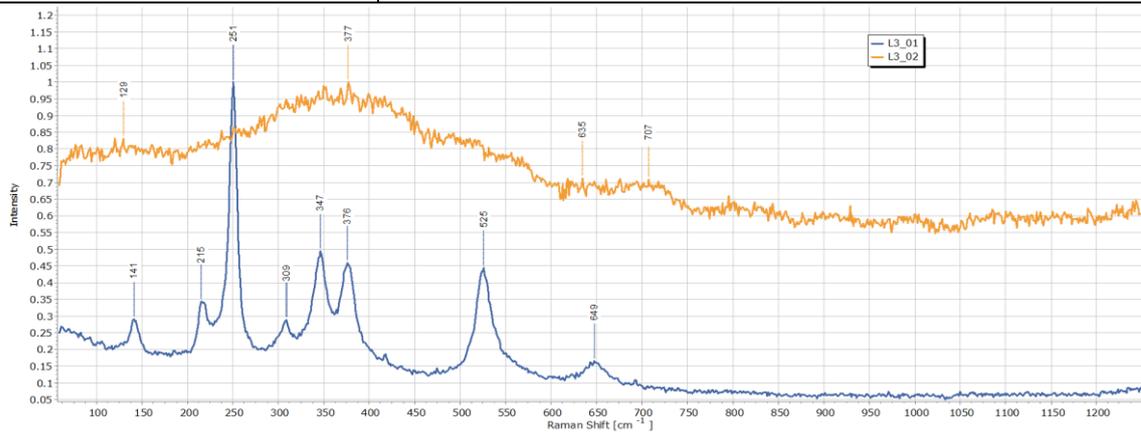


Figure 173 L3 avec poudre x20 localisation spectre Raman L03\_01 et L03\_02



Graphique 48 Spectre Raman L03\_01 : 50 acc. d'1s. à 5µW gross. 20x.

### Spectre Raman : L3 sans poudre

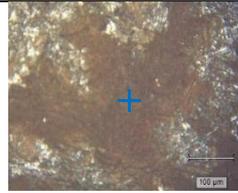
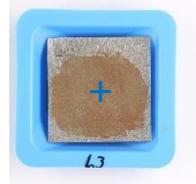
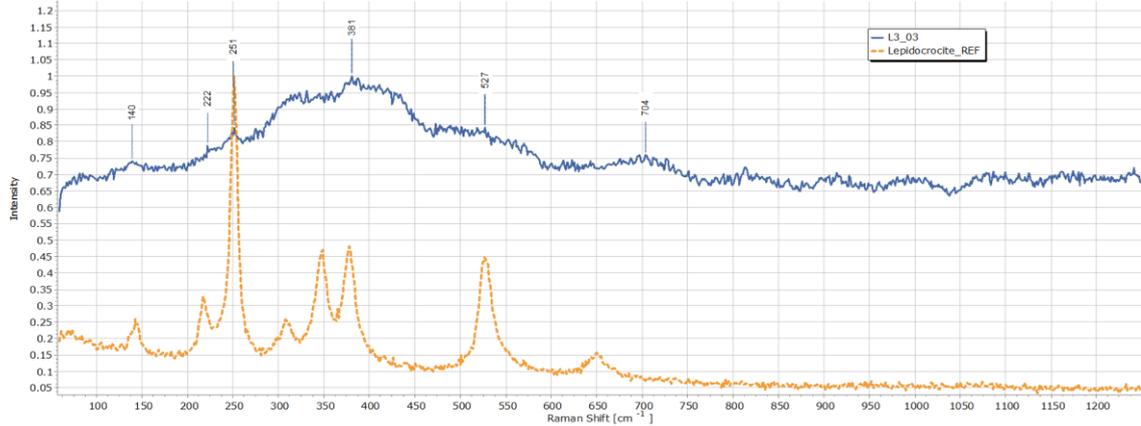


Figure 174 L3 sans poudre x20 localisation spectre Raman L03\_03.



Graphique 49 Spectre Raman L03\_03 : 50 acc. d'1s. à 5µW gross. 20x.

### Spectre Raman : L4 sans poudre

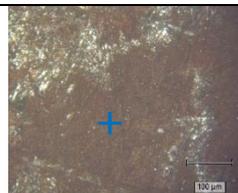
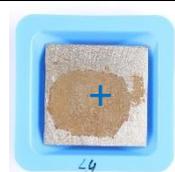
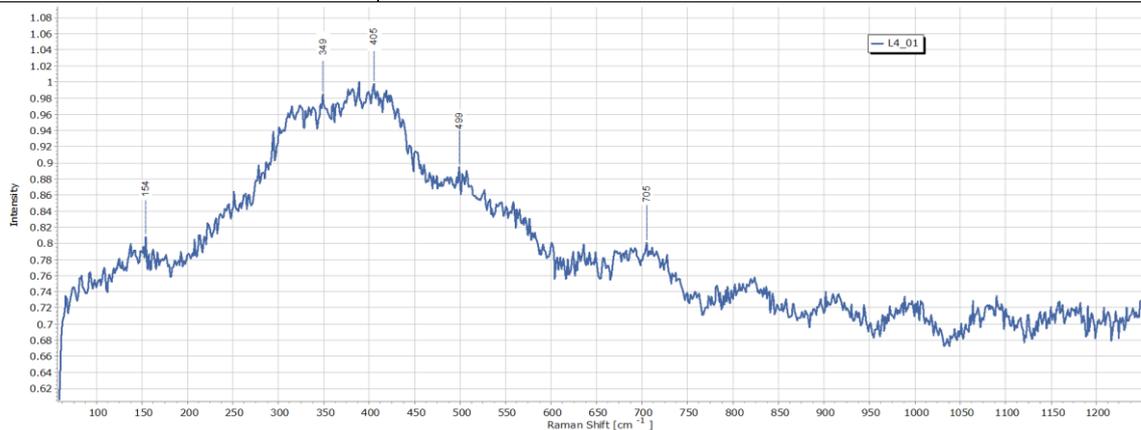


Figure 175 L4 sans poudre x20 localisation spectre Raman L04\_01.



Graphique 50 Spectre Raman L04\_01 : 50 acc. d'1s. à 5µW gross. 20x.

### Spectre Raman : L5 sans poudre

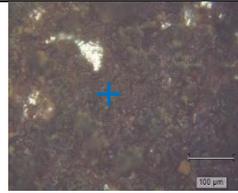
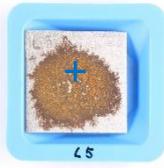
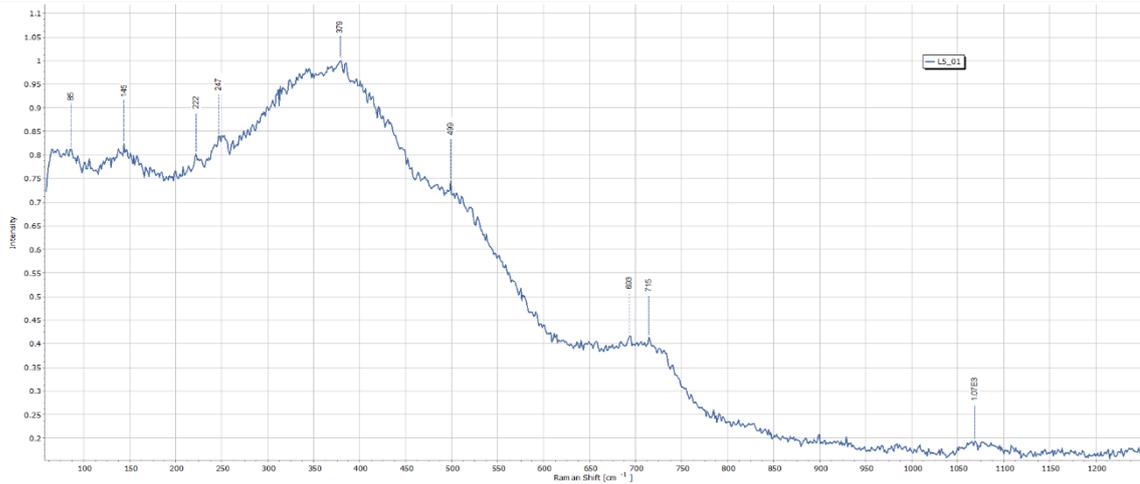


Figure 176 L5 sans poudre x20 localisation spectre Raman L05\_01.



Graphique 51 Spectre Raman L05\_01 : 50 acc. d'1s. à 5µW gross. 20x.

### Spectre Raman : L6 sans poudre

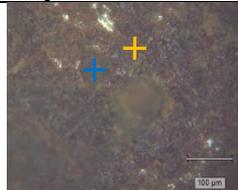
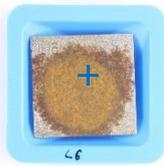
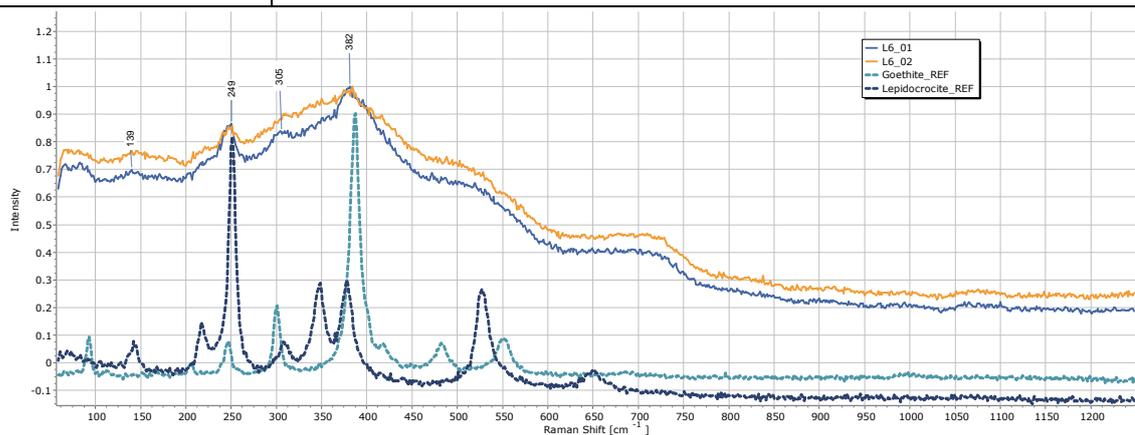


Figure 177 L6 sans poudre x20 localisation spectre Raman L06\_01 et L06\_02



Graphique 52 Spectre Raman L06\_01 : 50 acc. d'1s. à 5µW gross. 20x. / L06\_02 : 50 acc. d'1s. à 5µW gross. 20x.

### Spectre Raman : L7 avec poudre

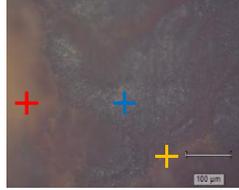
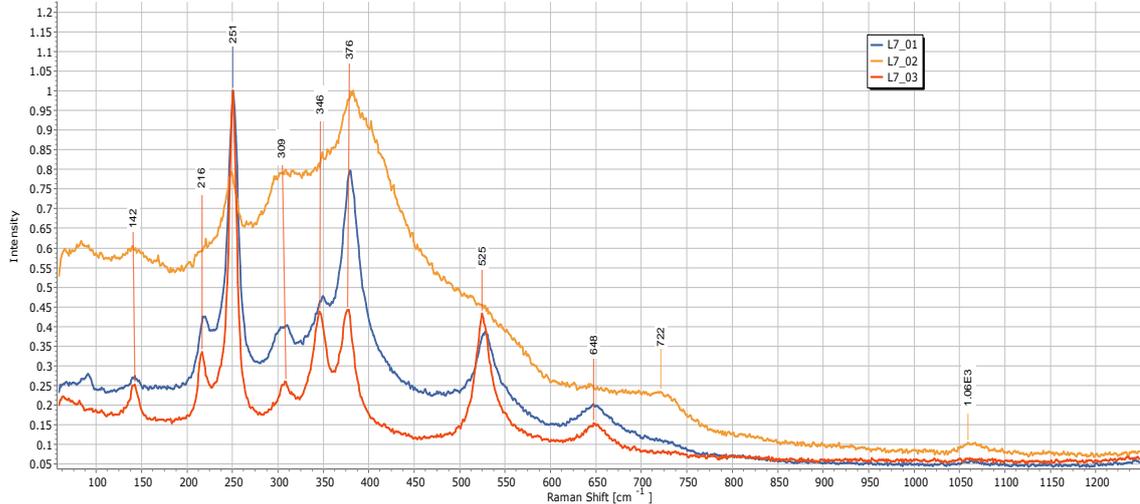


Figure 178 L7 avec poudre x20 localisation spectre Raman L07\_01, L07\_02 et L07\_03.



Graphique 53 Spectre Raman L07\_01 : 50 acc. d'1s. à 5µW gross. 20x / L07\_2 : 50 acc. d'1s. à 5µW gross. 20x / L07\_03 : 50 acc. d'1s. à 5µW gross. 20x.

### Spectre Raman : L8 sans poudre

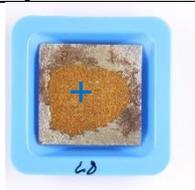
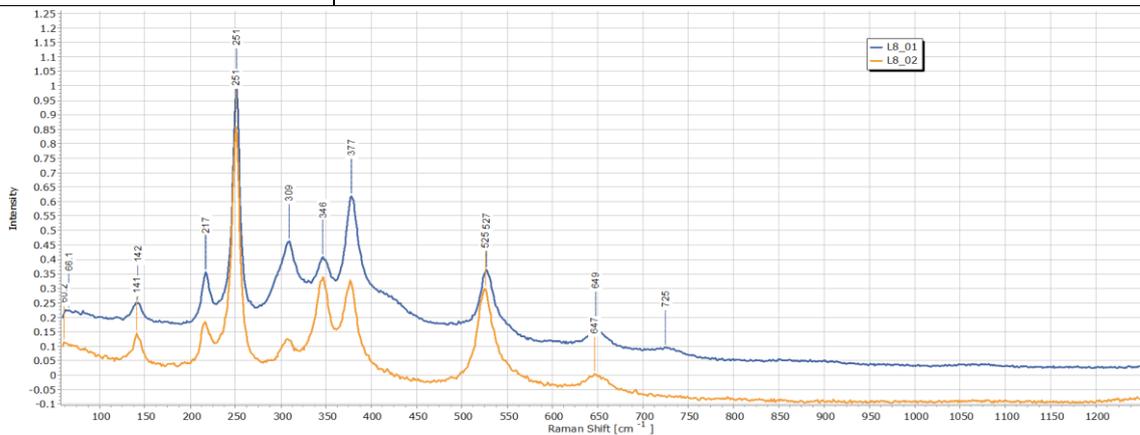


Figure 179 L8 sans poudre x50 localisation spectre Raman L08\_01, L08\_02.



Graphique 54 Spectre Raman L08\_01 : 50 acc. d'1s. à 10µW gross. 50x. / L08\_02 : 50 acc. d'1s. à 10µW gross. 50x.

### Spectre Raman : L9 sans poudre

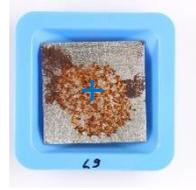
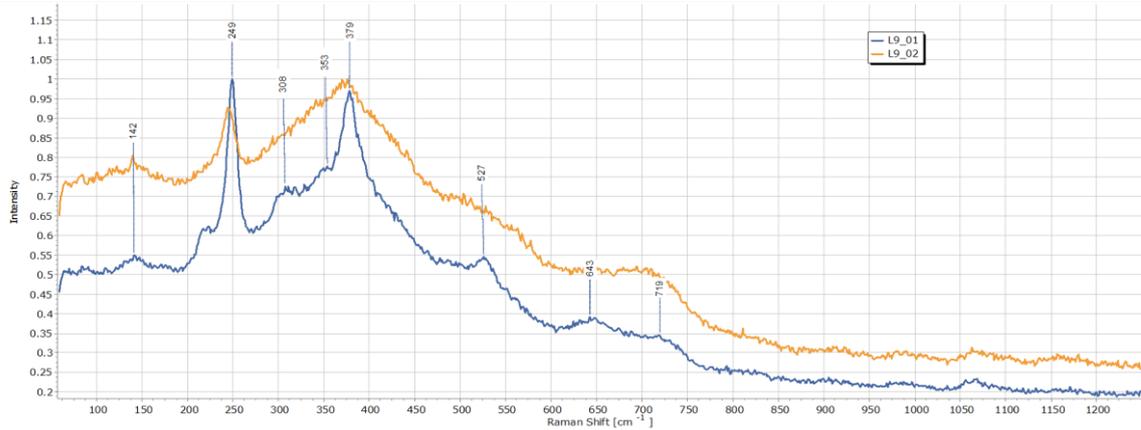


Figure 180 L9 sans poudre x50 localisation spectre Raman L09\_01, L09\_02.



Graphique 55 Spectre Raman L09\_01 : 50 acc. d'1s. à 10µW gross. 50x. / L09\_02 : 50 acc. d'1s. à 10µW gross. 50x.

### Spectre Raman : L9 sans poudre

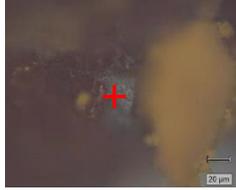
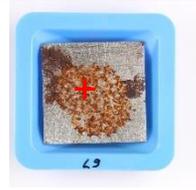
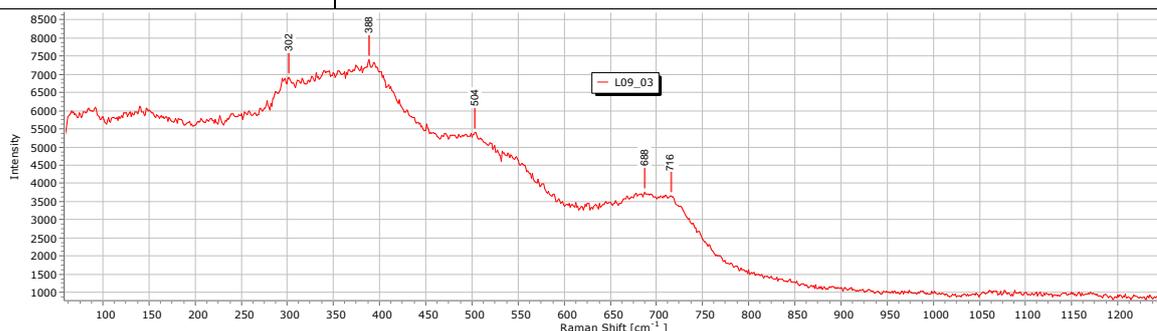


Figure 181 L9 sans poudre x50 localisation spectre Raman L09\_03.



Graphique 56 Spectre Raman L09\_03 : 50 acc. d'1s. à 10µW gross. 50x.

### Spectre Raman : L10 sans poudre

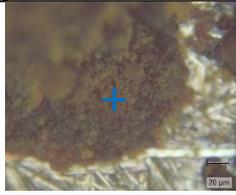
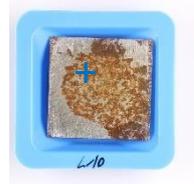
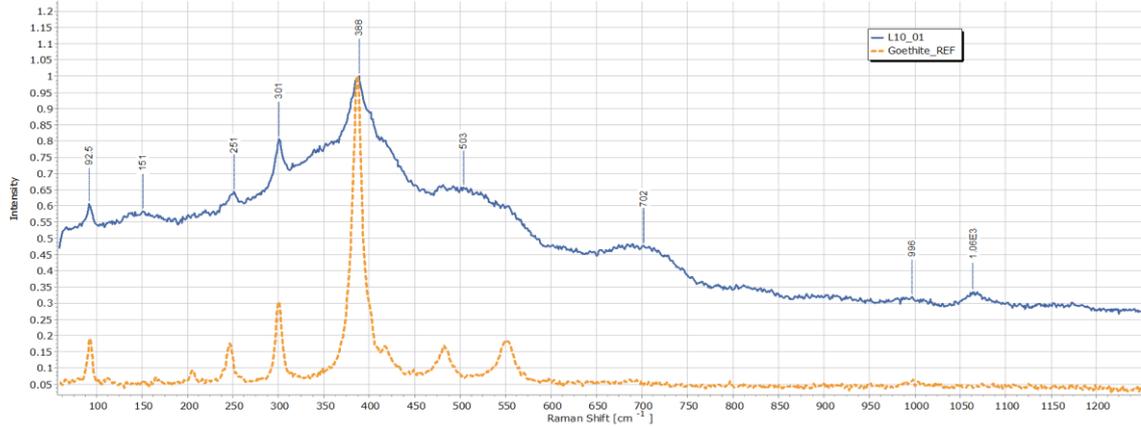


Figure 182 L10 sans poudre x50 localisation spectre Raman L10\_01.



Graphique 57 Spectre Raman L10\_01 : 50 acc. d'1s. à 10µW gross. 50x.

### Spectre Raman : L10 sans poudre

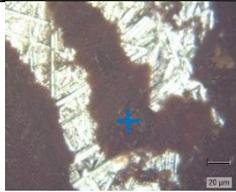
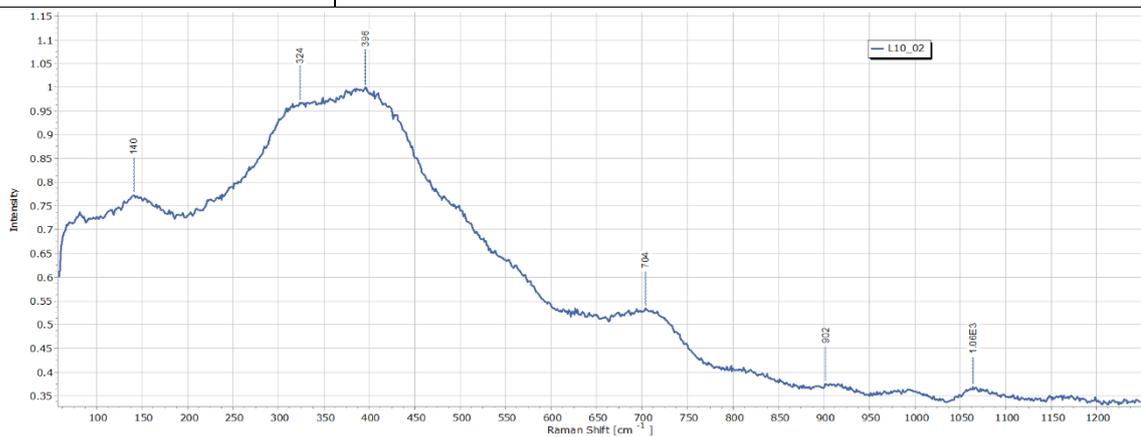


Figure 183 L10 sans poudre x50 localisation spectre Raman L10\_02.



Graphique 58 Spectre Raman L10\_02 : 50 acc. d'1s. à 10µW gross. 50x.

### Spectre Raman : F4

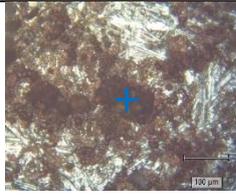
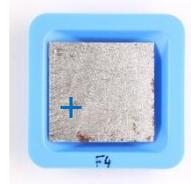
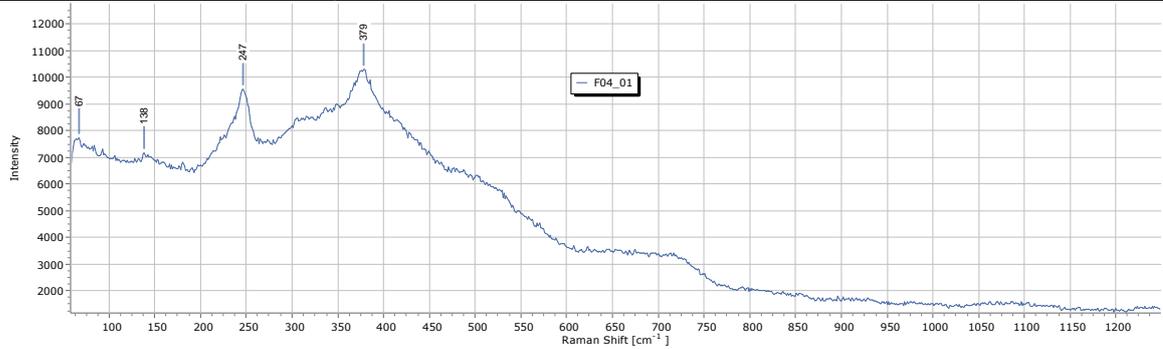


Figure 184 F4 x20 localisation spectre Raman F04\_01.



Graphique 59 Spectre Raman F04\_01 : 50 acc. d'1s. à 10µW gross. 50x.

### Spectre Raman : F4

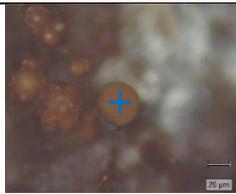
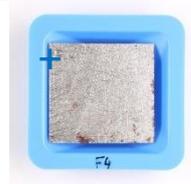
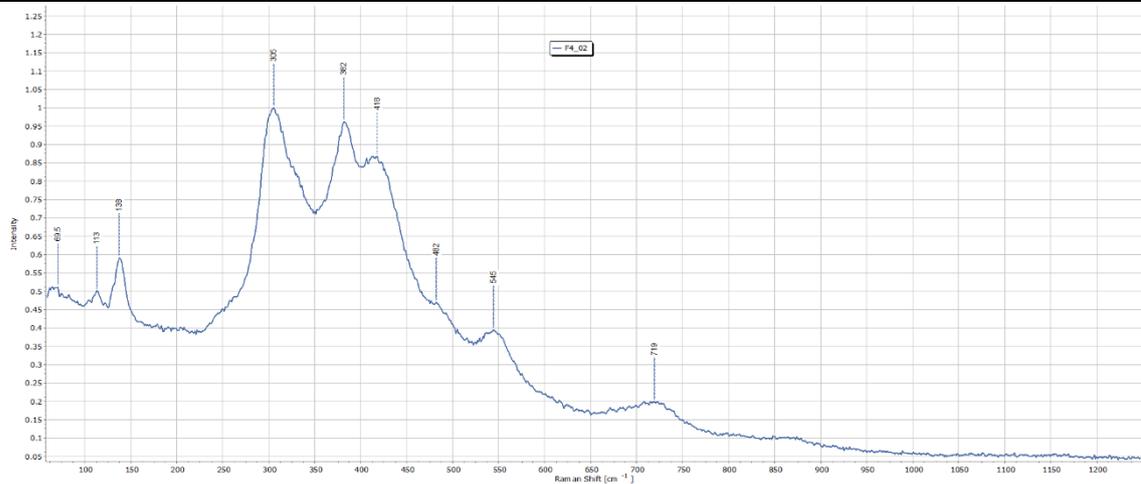


Figure 185 F4 x50 localisation spectre Raman F04\_02.



Graphique 60 Spectre Raman F04\_02 : 50 acc. d'1s. à 10µW gross. 50x.

### Spectre Raman : F5

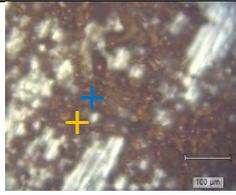
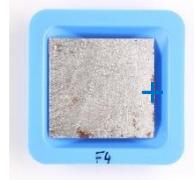
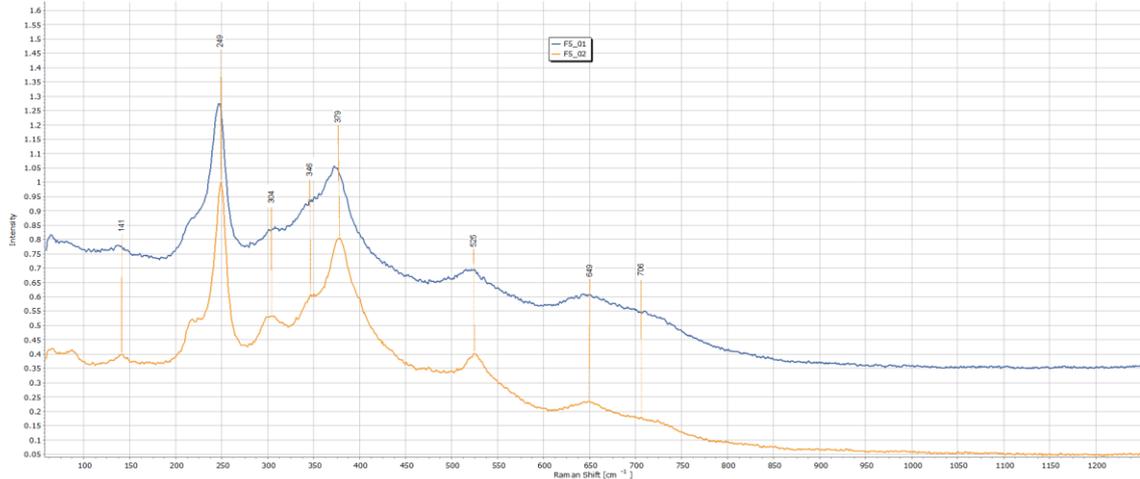


Figure 186 F4 x20 localisation spectre Raman F05\_01 et F05\_02.



Graphique 61 Spectre Raman F05\_01 : 50 acc. d'1s. à 10µW gross. 50x. / F05\_02 : 50 acc. d'1s. à 10µW gross. 50x.