



**HAL**  
open science

# Développement de traitements innovants à base de sol-gels dopés en acides carboxyliques pour la protection du patrimoine cuivreux : compréhension des mécanismes de pénétration dans la couche de produits de corrosion par une approche multi-échelle

Silvia Lob

## ► To cite this version:

Silvia Lob. Développement de traitements innovants à base de sol-gels dopés en acides carboxyliques pour la protection du patrimoine cuivreux : compréhension des mécanismes de pénétration dans la couche de produits de corrosion par une approche multi-échelle. Matériaux. CY Cergy Paris Université, 2022. Français. NNT : . tel-03655051

**HAL Id: tel-03655051**

**<https://theses.hal.science/tel-03655051>**

Submitted on 29 Apr 2022

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

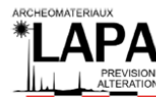
L'archive ouverte pluridisciplinaire **HAL**, est destinée au dépôt et à la diffusion de documents scientifiques de niveau recherche, publiés ou non, émanant des établissements d'enseignement et de recherche français ou étrangers, des laboratoires publics ou privés.



CERGY PARIS

UNIVERSITÉ

Université // Paris Seine



CY Cergy Paris Université  
Ecole Doctorale Sciences et Ingénierie

Thèse de doctorat  
présentée en vue de l'obtention du grade de  
**Docteur de l'Université de CY Cergy Paris en Chimie**  
par **Silvia LOB**

**DEVELOPPEMENT DE TRAITEMENTS INNOVANTS  
A BASE DE SOL-GELS DOPES EN ACIDES CARBOXYLIQUES  
POUR LA PROTECTION DU PATRIMOINE CUIVREUX :  
COMPREHENSION DES MECANISMES DE PENETRATION DANS LA COUCHE  
DE PRODUITS DE CORROSION PAR UNE APPROCHE MULTI-EHELLE**

Thèse soutenue le 31 janvier devant un jury composé de :

Rapporteurs :

Muriel Bouttemy  
Edith Joseph

Ingénieure recherche CNRS  
Professeure associée

UVSQ Versailles Université  
Université de Neuchâtél

Président du jury :

Albert Noumowé

Professeur des universités

L2MCG CY Cergy Université

Examineurs :

François Mirambet  
Emmanuel Rocca

Ingénieur recherche Culture  
Maître de Conférences

C2RMF  
Université de Lorraine

Invitée :

Elodie Guilminot

Ingénieure recherche

Arc'Antique

Encadrante :

Thu-Hoa Tran-Thi

Directrice de recherche CNRS

LEDNA/NIMBE-Cea

Directrices de thèse :

Delphine Neff  
Christine Richter

Directrice de recherche Cea  
Professeure des universités

LAPA/NIMBE-Cea  
LPMS CY Cergy Université



## Remerciements

Ces trois ans et trois mois de recherches ont été financés par l'Université CY Cergy Paris et la Fondation des Sciences du Patrimoine et réalisés aux Laboratoire Archéomatériaux et Préviation de l'Altération et Laboratoire Edifices Nanométriques au sein du CEA de Paris.

Je voudrais tout d'abord remercier Philippe Dillmann, qui dirige le Laboratoire Archéomatériaux et Préviation de l'Altération pour m'avoir accueilli au sein de son équipe et m'avoir ainsi permis de réaliser cette thèse dans le cadre du patrimoine.

Je remercie le Laboratoire de Recherche des Monuments Historiques pour nous avoir fourni les plaques de cuivre de la toiture de l'église Saint Martin de Metz.

Je remercie sincèrement mes directrices de thèse, Delphine Neff et Christine Richter qui m'ont guidée tout au long de de cette recherche, partageant leur expertise, leurs conseils et contribuant à ma formation. Merci de votre aide, de votre temps et de votre soutien. Un grand merci à Christine pour m'avoir appuyée avec la bourse Fulbright aux Etats-Unis. Un grand merci à Delphine, pour avoir suivi ma thèse sans répit sur les derniers mois pour mettre en ordre les résultats, enrichir les discussions et veiller à la clarté de l'écriture. Et merci en particulier pour m'avoir fait confiance et soutenue en m'offrant la possibilité de poursuivre mes recherches au sein de l'équipe du LAPA pendant une année supplémentaire.

Je tiens à remercier Thu-Hoa Tran Thi qui m'a accueillie au sein de son équipe et a partagé son expertise. Je te remercie infiniment pour ton aide, ton apport scientifique, et ta disponibilité. Merci pour cette introduction et formation à la science du sol-gel.

Je remercie également les membres du jury pour leur participation à ma soutenance : François Mirambet, Albert Noumowé, Emmanuel Rocca, et Elodie Guilminot comme invitée. Et merci à Muriel Bouttemy et Edith Joseph d'avoir accepté de rapporter mon travail de thèse.

Ce travail a bénéficié de plusieurs collaborations et je tiens à exprimer ma gratitude à toutes les personnes impliquées dans ces échanges : en tout premier lieu à Eddy Foy pour son aide précieuse dans les analyses de DRX et sa bienveillance ; à Charles Rivron (LEDNA) pour son aide dans les analyses de porosité BET et les mesures à distance sans que certaines données seraient incomplètes ; à Guillaume LeChevalier (LEDNA) et Jim Hoaro (LEEL) pour leur aide dans les installations techniques et les solutions pratiques ; enfin, à Aurélia Azéma (LRMH) pour son partage de connaissances sur le patrimoine cuivreux.

Un merci tout particulier à mes co-thésardes, Erika et Hélène, pour votre soutien et votre écoute, surtout durant la phase critique de la rédaction, les appels en décalé et les beaux moments partagés. Merci à mes associés d'aventure Alexis, Manon, Mélissa, Marc (merci pour les tips sur les sol-gels et les réflexions mécanistiques !), Antoine mais aussi Charlène, Lorris, Kamilia, Juliette, Florent et Marie pour avoir partagé cette expérience ! Merci à tous pour votre bonne humeur, pour les moments de détente et de discussions passionnées sur l'écologie, les sciences, la musique et la vie !

Pour terminer, merci à tous ceux que j'ai côtoyés pendant ces trois ans, aux LAPA, LEDNA, LEEL et FSP : Charlotte (pour avoir supporté mes récits matinaux), Charly (toujours plein de bon tips !), Emilie, Mathias, Ana, Arthur, Enrique, Sylvain, Stéphanie, Nathan et Clara.

Je n'oublie pas ma famille pour son soutien sans failles tout au long de ces années ! Et un grand merci à mon oncle Patrick pour son aide précieuse !



## Sommaire

<b>INTRODUCTION</b> .....	<b>1</b>
<b>CHAPITRE 1. ETAT DE L'ART</b> .....	<b>5</b>
<b>I. La corrosion atmosphérique du cuivre</b> .....	<b>6</b>
1. Mécanisme général de la corrosion atmosphérique du cuivre .....	6
2. Influence des paramètres environnementaux sur le mécanisme de corrosion .....	7
2.1. Le cycle humidification – séchage.....	7
2.2. Les polluants atmosphériques .....	9
3. Les couches de produits de corrosion et leur définition dans le cadre patrimonial .....	11
3.1. Formation de la couche interne de produits de corrosion .....	12
3.2. Formation de la couche externe de produits de corrosion .....	13
<b>II. La protection des cuivres et des bronzes pour le patrimoine culturel</b> .....	<b>16</b>
1. Les cires et vernis traditionnels .....	17
2. Les inhibiteurs de corrosion.....	18
2.1. Mécanismes d'action des inhibiteurs.....	18
2.2. Les inhibiteurs de corrosion pour la protection des métaux.....	19
2.3. Les inhibiteurs de corrosion pour la protection du patrimoine métallique.....	20
3. Les acides carboxyliques linéaires comme agents de protection .....	21
3.1. Les acides carboxyliques pour la protection des métaux.....	22
3.2. Les acides carboxyliques pour la protection du patrimoine métallique .....	25
4. La protection des métaux par les procédés sol-gel .....	29
4.1. Le procédé sol-gel .....	29
4.2. Le revêtement sol-gel comme protection des métaux .....	31
4.3. Le revêtement sol-gel comme protection particulière du cuivre .....	36
4.4. Le revêtement sol-gel comme protection du patrimoine culturel.....	38
4.4.1. Utilisation des sol-gel dans le patrimoine : consolidation de la pierre.....	38
4.4.2. Protection des œuvres métalliques.....	40
<b>III. Bilan – Problématique</b> .....	<b>43</b>
<b>CHAPITRE 2. METHODOLOGIE</b> .....	<b>45</b>
<b>I. Méthodologie</b> .....	<b>46</b>
<b>II. Corpus expérimental et préparation des échantillons</b> .....	<b>49</b>
1. Corpus expérimental .....	49
1.1. Description.....	49
1.2. Coupons de cuivre type .....	50
1.3. Synthèse des phases de référence.....	50
1.3.1. Brochantite de synthèse .....	50
1.3.2. Carboxylates de cuivre de synthèse .....	51
1.4. Synthèse des solutions traitantes à base d'acides carboxyliques.....	52
1.5. Synthèse sol-gel à base d'acides carboxyliques .....	52

1.5.1. Synthèse sol-gel TMOS et TMOS dopés en acides carboxyliques .....	52
1.5.2. Synthèse des monolithes de sol-gel TMOS et TMOS dopés en acides carboxyliques .....	54
2. Protocole de préparation des échantillons .....	54
2.1. Application des solutions traitantes à base d'acides carboxyliques aux coupons de cuivre par immersion .....	54
2.2. Application des traitements sol-gels dopés à base d'acides carboxyliques aux coupons de cuivre par dip-coating .....	55
2.3. Préparation de coupes transversales pour les caractérisations physico-chimiques .....	56
2.4. Dispositif d'étude de la migration des composés sol-gels dopés dans la brochantite de synthèse .....	57
2.5. Suivi de l'hydrophobicité des surfaces dans le temps .....	58
<b>III. Techniques analytiques .....</b>	<b>58</b>
1. Techniques d'analyses globales .....	58
1.1. Angle de contact .....	59
1.2. Colorimétrie .....	60
1.3. Rhéologie : mesures de viscosité .....	62
1.4. Porosité et théorie Brunauer-Emmett-Teller (BET) .....	64
1.5. Analyses thermogravimétriques (ATG) .....	66
2. Méthodes d'analyse à l'échelle micrométrique .....	67
2.1. Microscopie optique .....	67
2.2. Microscopie électronique à balayage-Spectrométrie à énergie dispersive (MEB-EDX) .....	68
2.3. Spectroscopie $\mu$ -Raman .....	69
2.3.1. Les produits de corrosion du cuivre : la brochantite et la cuprite .....	70
2.3.2. Les acides carboxyliques .....	73
2.3.3. Les carboxylates de cuivre .....	78
2.3.4. Le sol-gel TMOS .....	81
2.3.5. Tableaux récapitulatifs des pics caractéristiques et distinctifs pour les différentes phases de références en fonction du composé carboxylé .....	82
2.3.6. Les cartographies Raman .....	86
2.4. Diffraction de Rayons-X (DRX) .....	86
2.4.1. La brochantite .....	87
2.4.2. Les carboxylates de cuivre .....	88
<b>CHAPITRE 3. RESULTATS .....</b>	<b>91</b>
<b>I. Choix des acides carboxyliques pour le dopage du revêtement sol-gel .....</b>	<b>92</b>
1. Réactivité des solutions de carboxylates et influence de la longueur de chaîne .....	92
1.1. Hydrophobicité des surfaces traitées .....	92
1.2. Réaction de complexation à la surface des coupons traités .....	94
1.3. Aspect des surfaces traitées .....	97

2. Bilan des acides carboxyliques définitivement sélectionnés pour l'insertion dans la matrice sol-gel.....	99
<b>II. Propriétés du sol-gel dopé en acide carboxylique.....</b>	<b>100</b>
1. Caractérisation chimique des sol-gels dopés en acides carboxyliques.....	101
1.1. Caractérisation chimique des monolithes de sol-gel TMOS non dopés.....	101
1.2. Caractérisation chimique des monolithes de sol-gel TMOS dopés en acides carboxyliques.....	104
1.2.1. Les monolithes TC7.....	104
1.2.2. Les monolithes TC8 et TC10.....	108
2. Porosité des sol-gels dopés.....	113
2.1. Les monolithes TMOS non dopés.....	113
2.2. Les monolithes TC7.....	114
2.3. Les monolithes TC8.....	116
2.4. Quantification des porosités globales dans les monolithes.....	118
3. Capacités de relargage des matrices sol-gels dopées en acides carboxyliques dans une couche de produits de corrosion.....	121
4. Evolution de la viscosité des sols-gels dopés en acides carboxyliques avec le temps de séchage.....	124
<b>III. Application du traitement sol-gel dopé sur la couche de produits de corrosion</b>	<b>126</b>
1. Influence des paramètres d'application des traitements sol-gels dopés sur les propriétés des couches de produits de corrosion.....	127
1.1. Hydrophobicité de surface en fonction du nombre de dip-coatings.....	127
1.2. Variation d'aspect de surface en fonction du nombre de dip-coatings.....	130
2. Morphologie de surface des coupons traités avec TC7, TC8 et TC10.....	131
2.1. Morphologie de surface des coupons traités par 1 dip-coating.....	131
2.2. Morphologie de surface des coupons traités par 2 dip-coatings.....	133
2.3. Bilan des morphologies des surfaces des coupons traités.....	134
3. Composition élémentaire de surface des coupons traités TC7, TC8 et TC10.....	135
4. Structure cristalline de surface des coupons traités TC7, TC8 et TC10.....	136
5. Bilan des analyses de surface des coupons traités TC7, TC8 et TC10.....	140
<b>IV. Interactions physico-chimiques entre le traitement sol-gel dopé et la couche de produits de corrosion.....</b>	<b>141</b>
1. Caractérisation chimique globale des ensembles traitements sol-gels dopés et produits de corrosion.....	142
1.1. La brochantite de la couche de produits de corrosion non traitée.....	142
1.2. Les poudres de coupons traités.....	144
2. Pénétration des traitements sol-gels dopés dans les couches de produits de corrosion.....	147
2.1. Morphologie des couches sur coupe transversale.....	147
2.2. Composition physico-chimique des couches sur coupe transversale.....	149
2.3. Structure cristalline des couches de produits de corrosion après traitement par dip-coating des sol-gels dopés.....	160



2.4. Bilan de la pénétration des traitements sol-gels dopés en acides carboxyliques dans les CPC et des paramètres d'influence .....	170
3. Influence de la viscosité sur la pénétration des traitements sol-gels dopés dans les couches de produits de corrosion.....	171
4. Bilan des observations sur les interactions entre les traitements sol-gels dopés en acides carboxyliques et la couche de produits de corrosion .....	174
<b>CHAPITRE 4. DISCUSSION .....</b>	<b>175</b>
<b>I. Synthèse des caractérisations des monolithes sol-gels dopés en acides carboxyliques et des traitements carboxylates appliqués par voie sol-gel aux coupons de cuivre corrodé .....</b>	<b>176</b>
1. Récapitulatif de la répartition des acides carboxyliques dans les monolithes sol-gels : influence du séchage et capacités de relargage.....	176
1.1. Répartition des acides carboxyliques dans la matrice sol-gel TMOS .....	176
1.1.1. Le monolithe de TMOS seul .....	176
1.1.2. Le monolithe TC7 .....	177
1.1.3. Le monolithe TC8 .....	177
1.1.4. Le monolithe TC10 .....	179
1.2. Processus de séchage des monolithes .....	181
1.2.1. Formation du réseau poreux dopé en acide carboxylique.....	181
1.2.2. Séchage du sol-gel dans le cas des monolithes et influence des solvants..	185
1.3. Capacité de relargage en acide des monolithes de sol-gel dopés.....	187
2. Schémas tridimensionnels représentatifs de la répartition des traitements sol-gels dopés en acides carboxyliques en surface et dans les couches de produits de corrosion .....	188
2.1. Evaluation de la distribution du traitement en fonction de l'acide carboxylique : propriétés de surfaces et propriétés dans la CPC .....	188
2.1.1. Le traitement sol-gel TMOS.....	189
2.1.2. Le traitement sol-gel TC7 .....	190
2.1.3. Le traitement sol-gel TC8 .....	191
2.1.4. Le traitement sol-gel TC10 .....	193
2.2. Influence du nombre de dip-coating sur la distribution du traitement.....	194
<b>II. Comportement du traitement sol-gel dopé en acides carboxyliques et mécanismes d'interaction avec la couche de produits de corrosion.....</b>	<b>195</b>
1. Réactivité en fond de pores des traitements sol-gels dopés en acides carboxyliques avec la brochantite .....	196
1.1. Interaction entre le sol-gel et la brochantite.....	196
1.2. Interaction entre la brochantite et les acides carboxyliques.....	199
1.3. Interaction entre la brochantite et le sol-gel dopé en acides carboxyliques .....	200
2. Mécanismes de pénétration des traitements sol-gels dopés en acides carboxyliques et réaction entre les carboxylates et les couches de produits de corrosion à l'échelle de l'ensemble de la couche .....	200
2.1. Description des processus physico-chimiques en jeu lors de la pénétration et de la réaction du traitement sol-gel dopé avec la couche .....	201

2.1.1. Processus en jeu lors d'une application par dip-coating simple (-1d).....	202
2.1.2. Processus en jeu lors d'une application par deux dip-coatings (-2d).....	207
2.2. Effet de la viscosité sur la pénétration du sol-gel dopé.....	210
2.2.1. La pénétration du sol-gel très peu visqueux .....	210
2.2.2. La pénétration du sol-gel très visqueux .....	213
2.3. Phénomènes de diffusion et de complexation des acides carboxyliques dans la couche de brochantite en conditions atmosphériques.....	215
<b>III. Application à la restauration-conservation du patrimoine métallique .....</b>	<b>218</b>
1. Potentiel et efficacité du traitement sol-gel pour la protection du patrimoine métallique .....	219
1.1. Optimisation de l'aspect de surface .....	219
1.2. Optimisation du temps de traitement.....	220
1.3. Effet sur la tenue à long terme .....	221
2. Perspectives.....	223
<b>CONCLUSION .....</b>	<b>225</b>
<b>REFERENCES.....</b>	<b>231</b>
<b>ANNEXES.....</b>	<b>245</b>
Annexe I. Spectres Raman de surface des coupons de cuivre traités par HC8 appliqué en solution eau:acétone 50:50 v/v en fonction du temps d'immersion.....	245
Annexe II. Monolithes de sol-gels dopés en acide carboxylique HC10.....	247
Annexe III. Colorimétrie de surface : valeurs détaillées des dL*, da* et db* des coupons traités par dip-coating sol-gel TMOS, TC7, TC8 et TC10 -1d et -2d.....	252
Annexe IV. Profils EDS des coupes transverses des coupons traités avec les revêtements TMOS, TC7, TC8 et TC10 -1d et -2d .....	253
Annexe V. Influence de la viscosité de la matrice sol-gel dopée en acide carboxylique sur la pénétration du traitement dans la couche de produits de corrosion pour les revêtements TC7 et TC8.....	258



## INTRODUCTION

La conservation et la restauration des objets d'art en cuivre, ou alliages cuivreux, est un enjeu crucial pour le patrimoine culturel. Une grande majorité des œuvres monumentales des 16<sup>ème</sup> au 19<sup>ème</sup> siècles, en France et dans le monde, est soumise à la corrosion atmosphérique au cours du temps. Il est donc fondamental de les préserver de ces expositions répétées aux intempéries et pollutions qui vont induire une dégradation certaine de leur structure et de leur apparence.

Le cuivre, pur ou allié, est un métal dont la surface, lorsqu'exposée à l'atmosphère, va se corroder par réaction chimique avec l'oxygène. Ce phénomène conduit à la formation d'une couche de produits de corrosion composée d'oxydes et hydroxydes de cuivre, fréquemment appelée dans le domaine de l'art, *patina* ou encore *vert-de-gris* et qui va donner à l'œuvre sa couleur caractéristique. C'est cette patine naturelle non traitée qui est la plus sujette aux altérations et qui conduit aux dégradations les plus visibles, physiques et esthétiques. Dans le cadre du patrimoine, la préservation de cette couche est importante pour des raisons esthétiques mais aussi pour la localisation de la surface d'origine du métal qu'elle peut contenir.

Afin de limiter les interactions entre le métal et l'environnement et de préserver la couche de produits de corrosion de l'œuvre, les restaurateurs utilisent des traitements de protection généralement à base de composés organiques qu'ils appliquent à la surface de l'objet. Dans le cadre de la conservation et de la restauration du patrimoine culturel, plusieurs critères doivent être considérés avant toute application du traitement : son efficacité de protection dans le temps, sa bonne tenue à la surface de l'œuvre dans des conditions diverses (pluie, vent, rayonnements ultra-violets), son respect de l'esthétique de l'œuvre, sa réversibilité, sa facilité d'application et sa non toxicité.

Actuellement, le traitement le plus couramment utilisé par les restaurateurs est la cire microcristalline car elle offre le meilleur compromis entre tenue et aspect esthétique. Mais l'efficacité d'un tel traitement est relativement limitée dans le temps, impliquant un entretien régulier, à savoir une application de cire tous les ans ou tous les deux ans dans les cas favorables, ce qui s'avère souvent difficile dans la pratique, et coûteux.

L'objectif de ce projet est donc de développer un nouveau traitement pour la protection des couches de produits de corrosion des cuivres purs et alliés, facilement applicable, respectueux de l'esthétique de l'œuvre, résistant sur plusieurs années et apportant une meilleure protection que la cire traditionnelle. L'enjeu de cette étude est *in fine* de pouvoir proposer un traitement

alternatif pour la protection du patrimoine cuivreux exposé en extérieur, soumis à la corrosion atmosphérique. Les molécules choisies pour réaliser ce traitement sont des acides carboxyliques, dérivés d'acides gras extraits d'huiles végétales. Pour la méthode de dépôt, le choix se porte sur les revêtements sol-gels orthosilicatés, jusqu'à présent principalement utilisés pour la protection des métaux contre la corrosion dans un contexte industriel, et qui présentent une simplicité de mise en œuvre et une adaptabilité à de multiples substrats.

Les acides carboxyliques sont des composés qui jouent un rôle d'inhibiteur de corrosion et limitent l'altération du métal. Ils sont principalement utilisés dans le domaine de l'industrie, en solutions de carboxylates. Leur efficacité a été démontrée sur divers métaux (cuivre, fer, plomb) et quelques essais ont ensuite été conduits sur des objets d'intérêt patrimonial (ferreux et cuivreux). Ce type de composés n'est cependant pas encore utilisé par les restaurateurs en raison de l'absence d'études approfondies de leur effet protecteur sur les couches de produits de corrosion et sur leur tenue en conditions d'exposition prolongée en extérieur. La thèse d'Emilande Apchain, précurseur de ce travail, qui porte sur l'étude de l'acide décanoïque comme traitement de protection pour les cuivres corrodés anciens, exposés en extérieur, a montré l'efficacité d'un tel composé pour la protection des couches de produits de corrosion quand il était appliqué par immersion. L'étude a notamment mis en évidence l'importance de faire pénétrer le traitement en profondeur dans la couche de produits de corrosion, afin d'en augmenter l'efficacité.

Le second composé d'intérêt, le sol-gel orthosilicaté, est un composé utilisé comme revêtement de protection des métaux dans l'industrie, l'effet protecteur étant obtenu soit par fonctionnalisation soit par dopage en molécules aux propriétés spécifiques. Il est beaucoup employé fonctionnalisé sur les aluminiums et aciers notamment dans l'aviation mais certains travaux montrent aussi son efficacité inhibitrice sur des cuivres industriels. C'est un matériau simple d'application, qui, seul, présente une bonne stabilité face aux radiations ultra-violet, une porosité contrôlée, de même qu'une perméabilité intéressante à certains gaz. Dans le cadre du patrimoine métallique, son utilisation est encore très restreinte et sa pénétration dans les couches de produits de corrosion encore peu étudiée. C'est pourquoi cette thèse vise à étudier et optimiser la pénétration du traitement à base d'acide carboxylique inhibiteur de corrosion grâce à la mise en œuvre d'un revêtement sol-gel orthosilicaté dopé en acide carboxylique dans les couches de produits de corrosion des cuivres anciens. Dans le cadre de ce projet, l'étude est conduite sur du cuivre pur, corrodé sur une période d'une centaine d'années en milieu extérieur, afin de développer une méthodologie sur des échantillons modèles qui pourra ensuite être appliquée à des systèmes plus complexes. L'objectif est de comprendre les interactions couche / traitement à l'échelle micrométrique, en s'intéressant aux interactions de surface et dans les couches.

Ce mémoire de thèse s'articule en quatre chapitres. Le premier chapitre est consacré à une étude bibliographique de l'altération du cuivre et de ses alliages en se focalisant d'abord sur les mécanismes de corrosion qui lui sont associés, puis sur les divers procédés de protection contre ce type de corrosion, principalement à base d'acides carboxyliques, utilisés sur les métaux et métaux du patrimoine. Le chapitre fait ensuite une revue des revêtements sol-gels orthosilicatés utilisés comme protection des métaux et des cuivres en particulier, avant de se pencher sur leur emploi pour la protection des objets du patrimoine.

Le second chapitre porte sur la méthodologie mise en œuvre pour atteindre les objectifs de la thèse. D'abord pour l'évaluation du dopage des sol-gels en acides carboxyliques par des mesures de porosité par adsorption de N<sub>2</sub> et de composition chimique par thermogravimétrie (ATG) et spectroscopie Raman, mais aussi pour leur capacité de relargage en acides par des mesures de diffraction de rayons-X (DRX). Puis, l'étude du dépôt et de la pénétration de ces traitements dans les CPC par des analyses macrométriques afin d'évaluer leur propriété hydrophobe de surface (angle de contact) et de couleur (colorimétrie) et micrométriques ensuite, pour leurs composition et structure chimiques en ATG, microscopie optique (MO) et microscopie à balayage (MEB-EDX) et par spectroscopie Raman.

Le troisième chapitre présente les résultats obtenus suivant trois axes de recherche principaux. Le premier axe traite de la synthèse du traitement sol-gel dopé en acides carboxyliques, ainsi que de ses propriétés rhéologiques, de porosité, de composition et de structure chimiques. Le second axe porte sur l'étude de surface des coupons de cuivre corrodé après l'application de traitements sol-gels dopés en acides carboxyliques par dip-coating en une et deux applications (-1d et -2d), en s'intéressant aux propriétés physiques d'hydrophobicité et de couleur des surfaces puis à leurs composition et structure chimiques. Enfin le troisième axe porte sur la pénétration des traitements dans les couches de produits de corrosion par l'étude des composition et structure micrométriques des coupons traités, au moyen de coupes transversales, en examinant également l'influence de la viscosité du traitement sol-gel lors de l'application sur les processus en jeu.

Le quatrième et dernier chapitre confronte les résultats obtenus, mettant en regard les phénomènes observés dans les sol-gels dopés en acides carboxyliques et les couches de produits de corrosion traitées par ces sol-gels dopés, afin de comprendre les mécanismes d'interaction entre la couche et le traitement. Ils sont enfin discutés pour rendre compte de leur efficacité et de leur tenue à la surface des cuivres du patrimoine en extérieur.



## **CHAPITRE 1. ETAT DE L'ART**

Ce chapitre est consacré à une étude bibliographique du cuivre et de ses alliages et son altération dans le temps en se focalisant sur les mécanismes de corrosion qui lui sont associés et les procédés de protection et de préservation des couches de produits de corrosion anciennes pour le patrimoine culturel.

Dans un premier temps, nous traiterons de la corrosion atmosphérique du cuivre et de ses alliages et les mécanismes impliqués dans l'altération du métal exposé à l'air, avec la formation d'une couche de produits de corrosion. Les propriétés de cette couche ainsi que les facteurs environnementaux influents sur sa formation et sa croissance seront ensuite détaillés.

Dans un deuxième temps, nous aborderons les différents traitements de protection du cuivre et de ses alliages, en s'attachant d'abord aux traitements de protection des objets du patrimoine les plus couramment utilisés, les cires et les vernis, puis aux inhibiteurs de corrosion qui peuvent être également mis en œuvre. L'accent sera porté tout particulièrement sur les acides carboxyliques dont l'intérêt croissant comme inhibiteur de corrosion en a fait un sujet d'étude important pour la protection des métaux de l'industrie d'abord, mais aussi des métaux du patrimoine. Enfin, nous aborderons les revêtements sol-gels, principalement employés comme protection contre la corrosion de métaux industriels mais aussi pour la protection des objets patrimoniaux.

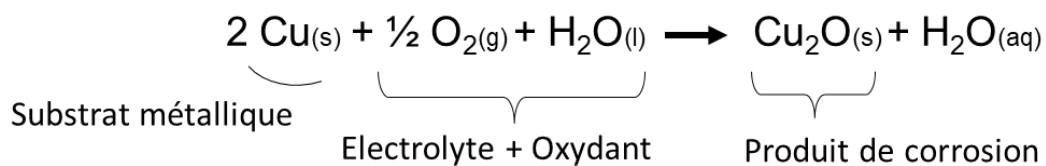
En dernier lieu, un bilan récapitulera les problématiques mises en avant dans cet état de l'art concernant la corrosion du cuivre et de ses alliages et la protection contre la corrosion du patrimoine métallique cuivreux afin de dégager les axes de recherche du projet présenté dans ce manuscrit concernant les traitements sol-gels dopés en acides carboxyliques.



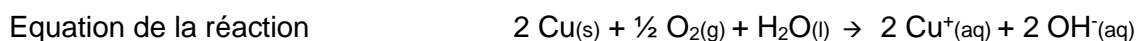
# I. La corrosion atmosphérique du cuivre

## 1. Mécanisme général de la corrosion atmosphérique du cuivre

La corrosion atmosphérique du cuivre ou d'un alliage cuivreux désigne un ensemble de réactions électrochimiques conduisant à l'oxydation du cuivre métallique lorsque le métal est exposé à l'atmosphère [1]. Elle est gouvernée par les cycles d'humidification - séchage au cours desquels un film d'eau liquide se forme à la surface du métal puis se résorbe selon les conditions environnementales. L'ensemble des réactions électrochimiques mises en jeu est généralement résumé par l'équation bilan suivante [2], [3]:



Le substrat métallique est donc oxydé par le dioxygène dissout dans l'électrolyte et conduit à la formation de produits de corrosion solides. Cependant la corrosion du cuivre est un phénomène complexe qui a fait l'objet d'un grand nombre d'études [2],[4]–[7]. De façon générale, l'équation de la réaction de corrosion électrochimique du cuivre métallique est définie comme une réaction d'oxydo-réduction qui est obtenue à partir de deux demi-réactions anodique (oxydation du métal) et cathodique (réduction du gaz dioxygène dissout et/ou de l'eau) [2] :



La prévision thermodynamique de cette réaction est rendue possible en établissant des diagrammes potentiel-pH ou diagrammes de Pourbaix, à l'aide des potentiels de Nernst, des constantes d'acidité et des produits de solubilité. Ces diagrammes permettent de prévoir les domaines de stabilité des différentes espèces chimiques résultant des réactions de corrosion.

Le diagramme de Pourbaix du cuivre dans l'eau (Figure 1) considère les 7 espèces suivantes:  $\text{Cu}^+$ ,  $\text{Cu}^{2+}$ ,  $\text{CuO}$ ,  $\text{Cu}_2\text{O}$ ,  $\text{Cu}$ ,  $\text{CuO}_2^{2-}$ ,  $\text{HCuO}_2^-$  [3]. Il permet de prévoir le comportement thermodynamique suivant le potentiel et le pH de la solution dans laquelle le cuivre est immergé : i) formation d'un composé solide en milieu neutre et basique ( $\text{CuO}$  ou  $\text{Cu}_2\text{O}$ ) pouvant

mener à la passivation du métal, ii) dissolution en milieux acide ( $\text{Cu}^+$  et  $\text{Cu}^{2+}$ ) ou très basique ( $\text{CuO}^{2-}$  ou  $\text{HCuO}_2^-$ ), responsables de la corrosion.

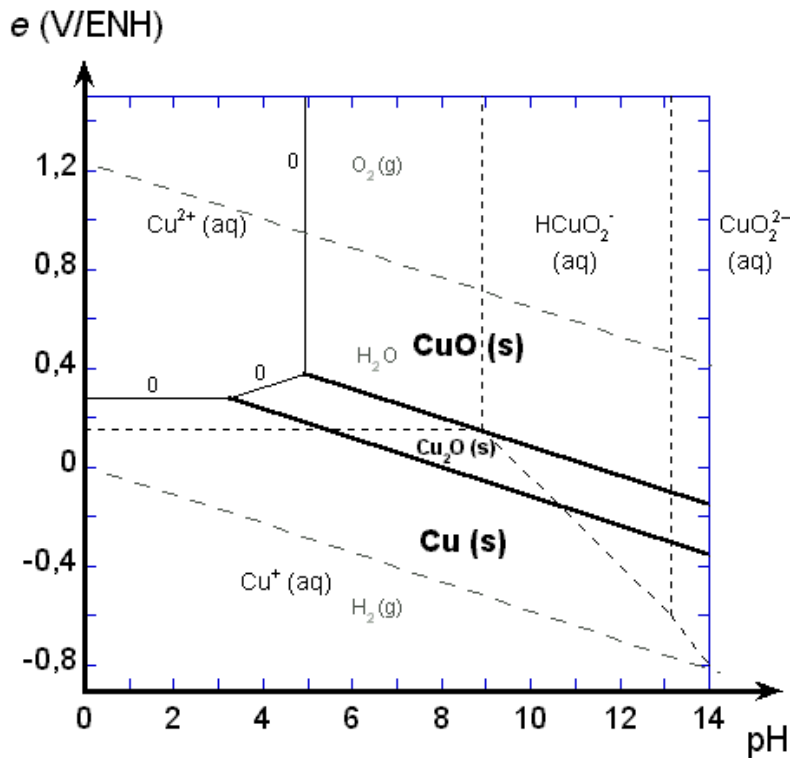


Figure 1: diagramme de Pourbaix du cuivre  $E = f(\text{pH})$ , à 25°C, d'après Pourbaix [3]

## 2. Influence des paramètres environnementaux sur le mécanisme de corrosion

La corrosion atmosphérique est régie par plusieurs paramètres environnementaux, qui vont influencer les processus de corrosion et la formation de la couche de produits de corrosion.

### 2.1. Le cycle humidification – séchage

La corrosion atmosphérique du cuivre suit un processus de corrosion aqueuse et donc de nature électrochimique. Elle progresse lors des cycles humidification - séchage (H/S), caractérisés par la condensation périodique d'un électrolyte, suivie de son évaporation. Ces cycles sont régis par des conditions d'humidité et de température qui vont conditionner l'évolution de la composition de la couche de produits de corrosion. Pendant un cycle humidification-séchage type de quelques heures, 3 phases sont distinguées : le mouillage (l'électrolyte se forme par condensation), la phase humide et le séchage [8].

La phase de mouillage correspond à la formation d'un film d'électrolyte à la surface du métal, et à la dissolution du cuivre. Cette phase est induite par l'humidité relative de l'air, qui est à

l'origine du phénomène de condensation permettant la formation de l'électrolyte. L'humidité relative va, elle, dépendre de l'humidité absolue et de la température de l'air, déterminés au moyen des diagrammes psychrométriques (Figure 2).

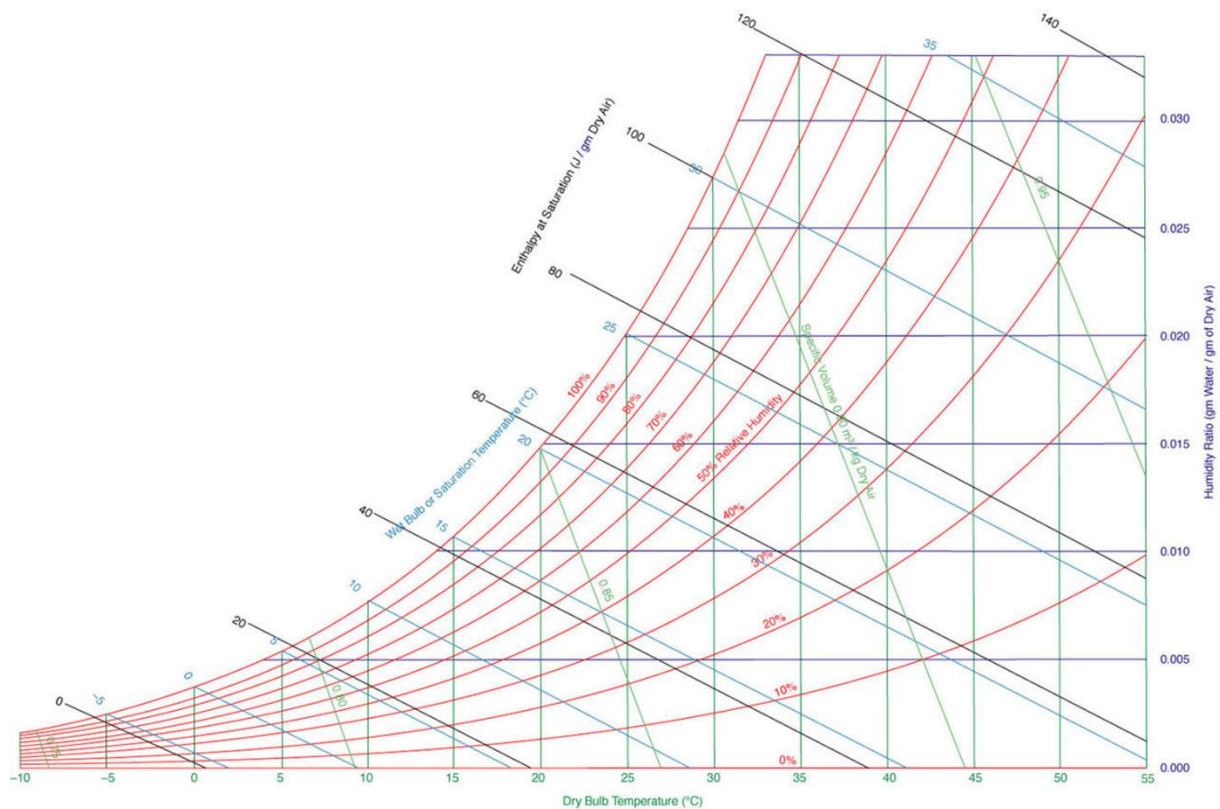


Figure 2: diagramme psychrométrique de Carrier de l'air humide, unités SI, pression 101,325 kPa, d'après Carrier Corporation Cat. No. 794-001 de 1975

En ce qui concerne l'influence de l'humidité et de la température sur ce cycle, on peut distinguer deux cas : i) l'humidité absolue<sup>1</sup> de l'air reste constante, ou ii) la température de l'air reste constante.

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

- Si la température augmente, l'humidité relative<sup>2</sup> de l'air diminue ce qui entraîne l'évaporation du film aqueux (électrolyte) à la surface du métal.
- Si la température diminue, l'humidité relative de l'air augmente et favorise donc la croissance du film aqueux.

<sup>1</sup> Teneur en vapeur d'eau pour l'air humide. Elle est estimée par la quantité maximale que le gaz peut absorber avant saturation à la température considérée.

<sup>2</sup> Degré d'hygrométrie. Rapport de la pression partielle de vapeur d'eau contenue dans l'air sur la pression de vapeur saturante.

Lorsque c'est la température de l'air qui reste constante, c'est alors l'humidité absolue de l'atmosphère qui va jouer sur le processus de corrosion du métal :

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

Au contact de l'électrolyte, lors de la phase humide, une grande partie de la cuprite ( $\text{Cu}_2\text{O}$ ) est réduite et devient une phase conductrice électronique. S'il y a connexion avec le métal, la cuprite réduite à la surface des pores agit comme une zone cathodique où la réduction de l'oxygène peut avoir lieu. La réaction anodique a lieu au fond des pores, là où le métal et la cuprite sont en contact, conduisant à un découplage des zones anodiques et cathodiques [9].

Pendant la phase humide, le courant de réduction du dioxygène est stable si l'épaisseur d'électrolyte est constante. Cependant Tomashov a montré, en 1964, que la vitesse de corrosion n'était pas proportionnelle à l'épaisseur de l'électrolyte à la surface du métal. A partir d'une certaine épaisseur, aux alentours de 1 micron, la vitesse de corrosion va diminuer puis se stabiliser en raison d'une diminution de la vitesse de diffusion de l'oxygène à travers le film aqueux [10]. Cette cinétique de corrosion est également influencée par l'action mécanique de la lixiviation<sup>3</sup>, qui joue également un rôle dans l'évacuation de certains produits de corrosion des zones exposées, ce qui ralentit ainsi la croissance des couches d'oxydes dans le cas de certains métaux comme le cuivre.

Lors de la phase de séchage suivante, le courant de réduction du dioxygène augmente en raison de la diminution de l'épaisseur de l'électrolyte : le transport de l'oxygène y devient plus rapide et les limites de solubilité des différentes espèces sont vite atteintes. La réduction du dioxygène est alors sous contrôle de la diffusion, jusqu'à ce que l'épaisseur du film électrolytique atteigne une dizaine de micromètres. En-dessous de cette épaisseur, l'important apport de dioxygène conduit à la réoxydation des espèces cuivreuses.

## 2.2. Les polluants atmosphériques

La cinétique de corrosion du cuivre et de ses alliages peut aussi être influencée par la présence de polluants dans l'atmosphère, qui vont charger l'électrolyte en espèces plus ou

---

<sup>3</sup> Extraction d'un composé soluble à partir d'un produit pulvérisé, par des opérations de lavage et de percolation.

moins corrosives provenant des gaz atmosphériques, des gaz polluants et des particules présentes dans l'air (Figure 3 gauche). En fonction de la nature du polluant et du métal, la vitesse de corrosion va être modifiée (Tableau 1). Il a été montré que des objets soumis à un environnement industriel se corrodent beaucoup plus rapidement que des objets exposés à un milieu urbain ou à un milieu rural (Figure 3 droite).

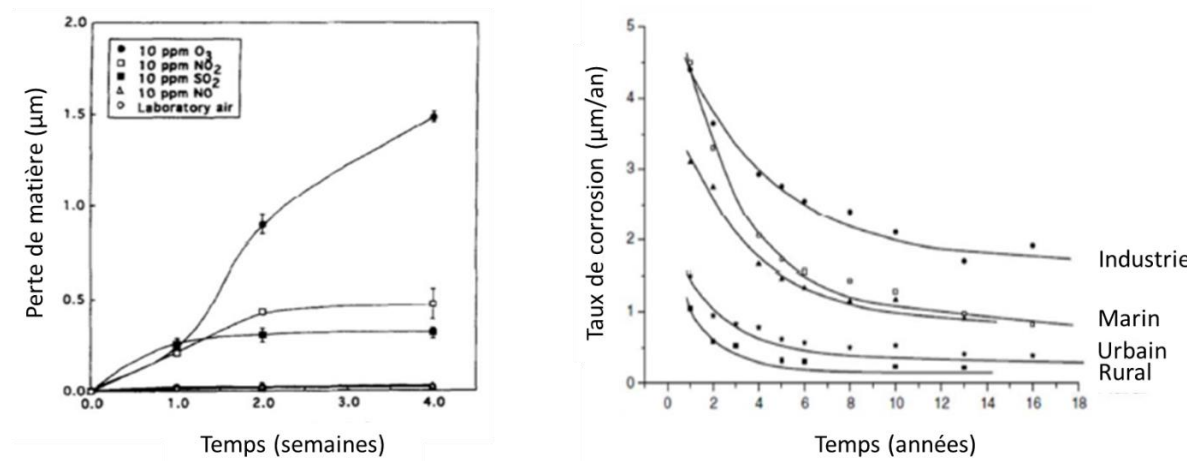


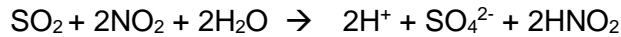
Figure 3: variation de la vitesse de corrosion en fonction de la nature des polluants exprimée en perte de masse (à gauche) [11] et du type d'environnement exprimée en  $\mu\text{m}/\text{an}$  (à droite) [12]

Tableau 1: sensibilité des métaux aux principales espèces corrosives dans l'atmosphère (N pas de sensibilité; L légèrement sensible; M moyennement sensible; H très sensible) [13]

Corrosive Species	Ag	Al	Cu	Fe	Ni	Pb	Sn	Zn
CO <sub>2</sub> /CO <sub>3</sub> <sup>2-</sup>	L			M	L	M		M
NH <sub>3</sub> /NH <sub>4</sub> <sup>+</sup>	M	L	M	L	L	L	L	L
NO <sub>2</sub> /NO <sub>3</sub> <sup>-</sup>	N	L	M	M	M	M	L	M
H <sub>2</sub> S	H	L	H	L	L	L	L	L
SO <sub>2</sub> /SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup>	L	M	H	H	H	M	L	H
HCl/Cl <sup>-</sup>	M	H	M	H	M	M	M	M
RCOOH/COOH <sup>-</sup>	L	L	M	M	M	H	L	M
O <sub>3</sub>	M	N	M	M	M	M	L	M

Dans le cas du cuivre et du bronze, deux polluants majeurs interviennent dans la modification de la cinétique de corrosion, le dioxyde de soufre et les dioxydes d'azote. Les sulfates présents dans la couche de produits de corrosion du cuivre proviennent de trois sources principales : l'eau de pluie, l'adsorption et oxydation de SO<sub>2</sub> dans la couche d'électrolyte et les particules de sulfates dans les aérosols. Le dioxyde de soufre et son effet corrosif sur les métaux en milieu extérieur a été étudié dès les années 1920 par Vernon [7]. L'augmentation de la corrosion avec le développement de l'utilisation de combustibles fossiles (notamment pour le chauffage domestique) avec des teneurs en soufre élevées, est caractéristique de nombreuses villes en Europe. Cependant depuis les années 1980, des mesures ont été prises afin de diminuer les émissions de SO<sub>2</sub> dans l'atmosphère (Figure 4). Cette diminution s'est

accompagnée d'une baisse de la corrosion atmosphérique des métaux exposés en extérieur [14]. Les dioxydes d'azote présents dans les polluants atmosphériques vont, eux aussi, avoir un effet sur la cinétique de corrosion du métal, par des phénomènes de synergie, lorsqu'ils sont en présence d'oxydes de soufre, selon l'équation suivante :



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

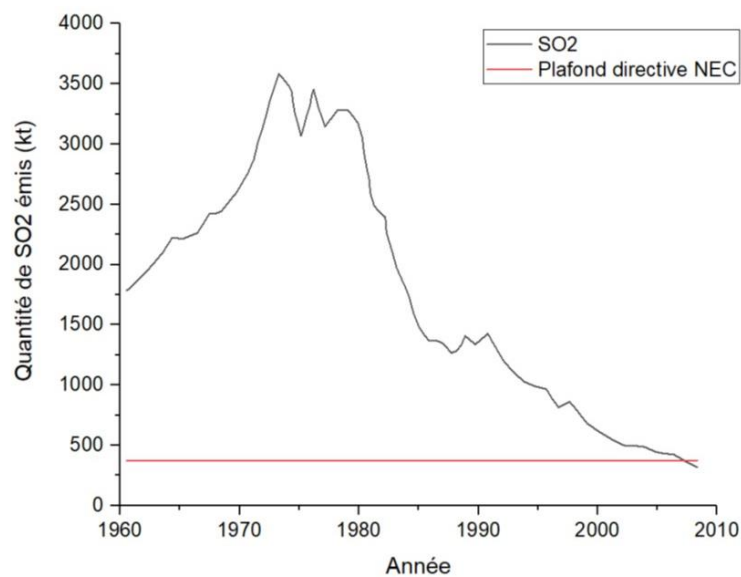


Figure 4: évolution des émissions de SO2 depuis 1960 en France, d'après les travaux du CITEPA<sup>4</sup>

### 3. Les couches de produits de corrosion et leur définition dans le cadre patrimonial

Dans les conditions atmosphériques classiques, la couche de produits de corrosion formée sur du cuivre est donc après quelques jours ou mois d'exposition composée d'une couche interne constituée de cuprite ( $\text{Cu}_2\text{O}$ ) et d'une couche externe de brochantite ( $\text{Cu}_4\text{SO}_4(\text{OH})_6$ ). Chacune de ces couches a des propriétés propres qui confèrent à la couche de produits de corrosion des caractéristiques particulières.

<sup>4</sup>Centre technique de référence en matière de pollution atmosphérique et de changement climatique – quantifie, identifie, expertise et communique des données d'émissions dans l'atmosphère, des variables explicatives et des indicateurs d'efficacité.

### 3.1. Formation de la couche interne de produits de corrosion

En considérant la réaction équivalente suivante :  $2 \text{Cu}^+(\text{aq}) + 2 \text{OH}^-(\text{aq}) \leftrightarrow \text{Cu}_2\text{O}(\text{s}) + \text{H}_2\text{O}(\text{aq})$ , cette première équation induit la formation de cuprite,  $\text{Cu}_2\text{O}$ , première couche de produits de corrosion formée à la surface du métal de quelques nanomètres d'épaisseur. C'est le premier stade de corrosion, prémices de la couche interne formée sur le long terme qui sera discutée ultérieurement. La croissance de cette couche de cuprite va être contrôlée par la diffusion des ions  $\text{Cu}^+$  du métal vers l'électrolyte à travers la couche d'oxyde (Figure 5) par la formation de lacunes cationiques,  $V_{\text{Cu}^+}$ , formées à l'interface entre l'électrolyte et la couche d'oxyde  $\text{Cu}_2\text{O}$  lors du processus de corrosion. Ces lacunes cationiques vont migrer à travers la couche d'oxyde, jusqu'à l'interface avec le métal [9]. Le film d'oxyde de cuivre va donc croître et former une couche compacte entre le métal et l'environnement extérieur [15].

Une fois cette première couche d'oxydes stabilisée, deux autres réactions interviennent alors en parallèle : i) la précipitation de l'oxyde de cuivre (I), la cuprite, qui va accroître l'épaisseur de la couche interne et ii) l'oxydation des ions  $\text{Cu}^+$  en ions  $\text{Cu}^{2+}$  en présence d'espèces oxydantes dissoutes dans la couche d'électrolyte, correspondant à la dissolution de la cuprite.

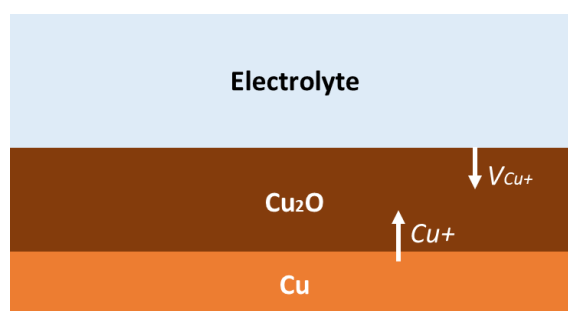


Figure 5: schéma de croissance de la cuprite par la diffusion des ions  $\text{Cu}^+$  du métal vers l'électrolyte par la formation de trous cationiques à l'interface entre électrolyte et couche d'oxyde  $\text{Cu}_2\text{O}$  d'après Graedel 1987 [15]

Dans le cadre de la corrosion sur le long terme et des objets du patrimoine, cette couche interne de cuprite ( $\text{Cu}_2\text{O}$ ) apporte une propriété intéressante puisque c'est un minéral peu soluble dans l'eau, ce qui va empêcher sa dissolution au contact des eaux de pluie en extérieur[16]. La présence de cette couche dense va donc ralentir la diffusion des ions  $\text{Cu}^+$  du métal vers l'électrolyte. Elle a donc un effet protecteur et permet le ralentissement du processus de corrosion.

Cet effet protecteur semble lié aux propriétés semi-conductrices de la cuprite, comme l'expliquent les travaux de North et Prior qui montrent le comportement de résistance ohmique des couches d'oxydes de cuivre  $\text{Cu}_2\text{O}$  obtenues à la surface du métal [17]. Les travaux de Fitzgerald et al., en 2006 [9], semblent, quant à eux, indiquer que la cuprite se stabilise dans le temps, sur une épaisseur de 5 microns après un certain nombre d'années d'exposition. Ceci

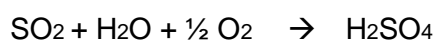
semble supposer que la vitesse d'oxydation du métal, et donc la vitesse de formation de la cuprite, est contrôlée par la vitesse de dissolution de cette même cuprite. La stabilité de la cuprite peut cependant être limitée dans certaines circonstances, notamment lors de la présence de chlorures Cl<sup>-</sup> dans l'électrolyte notamment en conditions côtières ce qui a pour conséquence d'entraîner une dissolution localisée de la couche de cuprite. Ce point est discuté dans la partie suivante relative à la corrosion en atmosphères particulières.

Dans les conditions d'exposition atmosphérique, les ions Cu<sup>2+</sup> vont précipiter à la surface de la couche de cuprite avec différentes espèces atmosphériques dissoutes en solution. Il y a donc formation d'une seconde couche au-dessus la première couche de cuprite, dite couche externe de produits de corrosion, dont la nature va être influencée par les conditions environnantes, comme cela a été discuté plus haut (partie I.2).

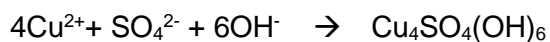
### 3.2. Formation de la couche externe de produits de corrosion

La nature de la couche externe de produits de corrosion va dépendre de la nature des espèces présentes dans l'atmosphère environnante, et donc dans l'électrolyte à l'interface avec la couche de cuprite [4],[7],[11], [12], [18], [19]. Ces espèces présentes dans l'électrolyte sont des espèces oxydantes qui vont donc oxyder les ions cuivre (I) Cu<sup>+</sup> provenant de la dissolution de la cuprite en ions cuivre (II) Cu<sup>2+</sup> pour former des sels solubles à la surface de la cuprite.

Dans les conditions atmosphériques standard, les ions Cu<sup>2+</sup> vont réagir avec les ions SO<sub>4</sub><sup>2-</sup> présents dans l'atmosphère [2]. En présence d'eau et de dioxygène, le dioxyde de soufre SO<sub>2</sub> va s'oxyder pour former des ions SO<sub>4</sub><sup>2-</sup> selon la réaction suivante :



Les ions Cu<sup>2+</sup>, formés par dissolution de la cuprite et oxydation des ions Cu<sup>+</sup>, vont ensuite réagir avec les ions SO<sub>4</sub><sup>2-</sup> pour former des oxyhydrosulphates, ou brochantite Cu<sub>4</sub>SO<sub>4</sub>(OH)<sub>6</sub> au-dessus de la couche de cuprite (Figure 6) :





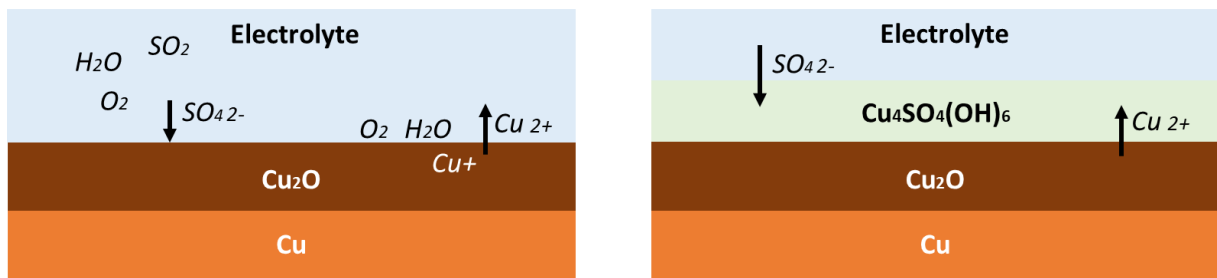


Figure 6: schéma de formation de la couche de brochantite  $\text{Cu}_4\text{SO}_4(\text{OH})_6$  à l'interface entre la couche d'oxyde  $\text{Cu}_2\text{O}$  et l'électrolyte d'après Graedel 1987 [15]

La brochantite  $\text{Cu}_4\text{SO}_4(\text{OH})_6$  va recouvrir la couche de cuprite  $\text{Cu}_2\text{O}$ , formant une seconde couche de produits de corrosion à la surface du métal (Figure 7), relativement poreuse de couleur vert-gris, caractéristique de la *patina* mentionnée précédemment.

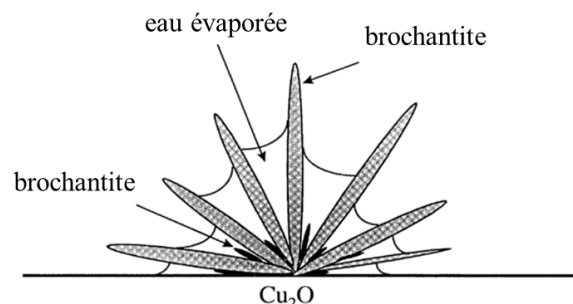


Figure 7: agrégats de brochantite à la surface de la couche interne d'oxydes  $\text{Cu}_2\text{O}$  [4]

La porosité de cette couche de brochantite va donc faciliter le processus de corrosion, puisque la diffusion des ions  $\text{Cu}^+/\text{Cu}^{2+}$  et des espèces oxydantes à travers cette couche est ainsi permise. Il semblerait donc que cette couche externe soit moins protectrice que la couche interne.

Cependant certaines études ont montré que la brochantite n'était pas formée directement mais par l'intermédiaire de phases sulfatées métastables comme la standbergite  $\text{Cu}_2\text{SO}_4(\text{OH})_3\cdot 2\text{H}_2\text{O}$  et la posnjakite  $\text{Cu}_4\text{SO}_4(\text{OH})_6\cdot \text{H}_2\text{O}$ . Ces précurseurs métastables sont très vite convertis en antlérite  $\text{Cu}_3(\text{OH})_4\text{SO}_4$  et en brochantite [4], [6], [20]–[22]. La langite  $\text{Cu}_4(\text{SO}_4)(\text{OH})_6\cdot 2\text{H}_2\text{O}$  est également définie comme précurseur de l'antlérite et de la brochantite lorsque la teneur en soufre dans l'atmosphère est relativement faible [4], [12], [22]. Le schéma en Figure 8 présente les différents composés formés au cours de l'exposition en milieu extérieur d'objets, en présence d'éléments soufrés et en fonction du temps d'exposition.

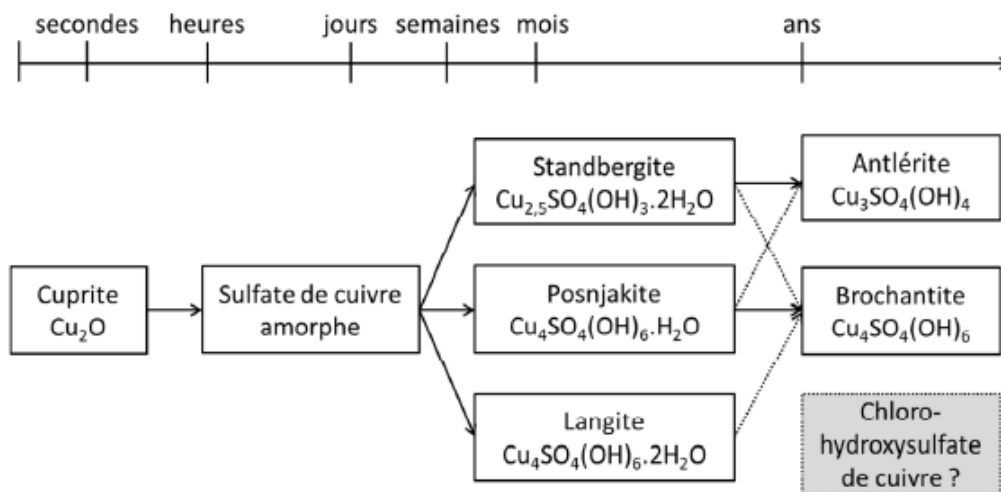
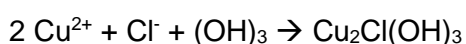
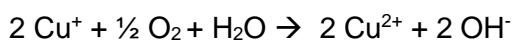


Figure 8: schéma des différents composés formés lors de la corrosion atmosphérique du cuivre en présence de composés soufrés dans l'atmosphère en fonction du temps d'exposition, d'après Krätschmer et al 2002 [4]

L'étude de Graedel de 1987 sur les mécanismes de formation des patines du cuivre en conditions atmosphériques conclut sur la formation très majoritaire de brochantite en couche externe des produits de corrosion du cuivre formée naturellement en milieu extérieur [23].

Dans des conditions atmosphériques particulières, l'atmosphère peut être beaucoup plus riche en chlore que la normale. C'est notamment le cas des zones côtières avec une forte concentration d'aérosols marins ou encore des zones industrielles dans lesquelles les produits d'émission par les usines, souvent chlorés, produisent une atmosphère riche en chlore (sels de déverglaçage, usines d'incinération, mines d'exploitations de sel). Dans ce cas, lorsque l'atmosphère est riche en chlore, les ions  $\text{Cu}^+$  vont alors réagir avec les ions  $\text{Cl}^-$  d'après la réaction suivante :  $\text{Cu}^+ + \text{Cl}^- \rightarrow \text{CuCl}$

Ceci donne lieu à la formation de nantokite ( $\text{CuCl}$ ) au-dessus de la couche interne de produits de corrosion. Ce composé de cuivre (I) est cependant thermodynamiquement peu stable et va donc se transformer en atacamite  $\text{Cu}_2\text{Cl}(\text{OH})_3$  (structure orthorhombique) et en clinoatacamite  $\text{Cu}_2\text{Cl}(\text{OH})_3$  (structure rhomboédrique), deux phases polymorphes qui sont alors majoritaires dans la couche externe de produits de corrosion du cuivre (Figure 9) [4], [12], [20], [22], [24]. Les réactions de cette transformation sont présentées ci-dessous :



En revanche, quelques études ont révélé la présence de nantokite sous la couche de cuprite. Cela peut s'expliquer par la dissolution localisée de la couche d'oxyde de cuivre(I) en présence de sels solubles comme  $\text{CuCl}_2$ , permettant ainsi le transport de l'électrolyte et des ions  $\text{Cl}^-$  à l'interface entre la couche de cuprite et le métal [12]. La présence de phases chlorées dans la

couche de produits de corrosion peut également entraîner un relargage d'ions  $\text{Cl}^-$  et de protons  $\text{H}^+$  dans le film aqueux lors de leur réaction avec  $\text{SO}_2$  et créer ainsi un électrolyte acide qui va favoriser la corrosion localisée du métal [12], [20].

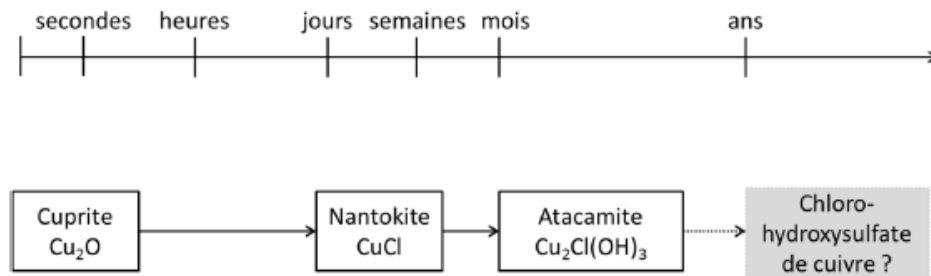


Figure 9: schéma des différents composés formés lors de la corrosion atmosphérique du cuivre en présence de composés chlorés dans l'atmosphère en fonction du temps d'exposition, d'après Krätschmer et al 2002 [4]

Graedel & al. ont étudié la stabilité des différentes phases présentes dans les couches de produits de corrosion et ont montré que l'atacamite et la clinoatacamite étaient thermodynamiquement moins stables que les phases sulfatées comme la brochantite [25]. Les phases chlorées sont donc plus facilement éliminées par les eaux de pluie, diminuant ainsi l'épaisseur de la couche externe des produits de corrosion.

## II. La protection des cuivres et des bronzes pour le patrimoine culturel

La protection du cuivre et des métaux en général est une problématique qui s'applique à de nombreux secteurs, l'objectif étant de protéger le métal de la corrosion. Dans le secteur industriel, les traitements de protection s'appliquent directement sur le métal nu. Dans le cas du patrimoine culturel et de la statuaire en cuivre et en bronze, les traitements de protection sont appliqués sur un métal corrodé, et donc sur une couche de produits de corrosion davantage complexe et hétérogène. Le développement des traitements de protection va donc varier en fonction de la nature du métal et de la couche de produits de corrosion sur lesquels ils vont être appliqués.

Bien que l'objectif principal de ralentissement de la corrosion soit le même dans le patrimoine culturel, ce dernier doit en plus considérer la modification de l'aspect de la surface traitée. En effet, la Charte de Venise de 1965 fixe plusieurs impératifs auxquels doit répondre tout traitement de protection avant son application sur un objet patrimonial [26]. Le premier critère est le respect de l'apparence d'origine de l'objet, le second, la réversibilité du traitement. De fait, le développement de traitements de protection pour le patrimoine métallique doit

également prendre en compte ces deux critères fondamentaux. La question de l'aspect, ou apparence, de l'œuvre implique donc de travailler avec des produits transparents et solubles, qui vont permettre d'obtenir le résultat souhaité.

Les restaurateurs-conservateurs du patrimoine utilisent ainsi différents types de traitements, tous respectant ces conditions. Mais leur efficacité est variable, bien que la comparaison de cette efficacité soit difficile à établir, puisque dépendant d'un grand nombre de paramètres (lixiviation, pluies acides, pollutions, UV) [27], [28]. Il est cependant possible de distinguer deux catégories de traitements de protection : les revêtements, vernis et cires, et les inhibiteurs de corrosion.

Un autre type de traitement développé ces dernières années et utilisé dans le patrimoine consiste en l'emploi de sol-gels. Leur application dans le domaine du patrimoine est très récente et a d'abord été employée pour la conservation de la pierre. Le sol-gel est alors utilisé comme traitement de consolidation de la pierre grâce à sa pénétration et réticulation dans les porosités du minéral [29]–[32]. Ce n'est que très récemment que des premiers essais d'application de coatings sol-gel pour la protection des métaux du patrimoine ont été étudiés.

## **1. Les cires et vernis traditionnels**

Les cires sont des esters d'acide gras d'origine végétale (expl. la cire de Carnauba) ou animale (expl. cire d'abeille, encaustique) qui vont agir comme une barrière physique entre la surface de l'objet (métal ou couche de corrosion) et l'environnement [33], [34]. Elles sont employées pour la conservation-restauration dès le 19<sup>ème</sup> siècle, car elles permettent d'obtenir l'effet protecteur recherché, tout en répondant aux critères de la Charte de Venise (aspect transparent, réversibilité). Ces cires d'origine naturelle ont cependant l'inconvénient de produire, en réaction avec l'humidité de l'air, des acides organiques qui vont accélérer la corrosion du métal [59,63]. Autre point négatif de ces cires, leur faible résistance aux contraintes entraînées par les variations de température des objets exposés en extérieur [35].

C'est pourquoi, quelques décennies plus tard, les cires synthétiques sont développées et appliquées au patrimoine métallique. Ce sont des cires dotées d'une microstructure cristalline, composées d'hydrocarbures saturés à longues chaînes [34], [36]–[41].

Malgré tout, ces cires synthétiques ont une limite d'efficacité en termes de durée dans le temps. Les objets protégés à l'aide de cires microcristallines nécessitent donc un entretien régulier, à savoir une application de cire tous les ans ou tous les deux ans, ce qui s'avère souvent difficile dans la pratique [42].

Les vernis sont des polymères qui, appliqués à la surface du métal ou de la couche de produits de corrosion, agissent comme une barrière mécanique (physique) qui va limiter les interactions entre l'objet et son environnement. Les premiers vernis utilisés sur des objets en alliage cuivreux sont des composés de nitrate de cellulose. Ces polymères se sont cependant rapidement révélés peu efficaces en conditions d'exposition extérieure, notamment pour des problèmes d'adhérence et de faible tenue face à l'humidité et aux UV [43], [44]. Ce sont donc des vernis à base de polymères acryliques, composés principalement de copolymères méthacrylate d'éthyle / acrylate de butyle ( $\text{CH}_2=\text{C}(\text{CH}_3)\text{COOC}_2\text{H}_5$  /  $\text{CH}_2=\text{CHCOO}(\text{CH}_2)_3\text{CH}_3$ ) (Paraloïd B72, Paraloïd B44), qui sont ensuite utilisés. Ces derniers sont nettement plus résistants, ce qui leur vaut d'être très largement utilisés comme vernis de protection des objets métalliques. Ces vernis peuvent être employés seuls, ou en sous couche avant l'application d'une cire. En 1964, l'INCRA (International Copper Research Association) développe le vernis acrylique Incralac®, synthétisé en ajoutant du benzotriazole ( $\text{C}_6\text{H}_5\text{N}_3$ ) à la formulation du Paraloïd B44 [44]. C'est ce vernis qui, encore aujourd'hui, est le plus fréquemment employé sur les statues en alliage cuivreux. Cependant des problèmes de bio détérioration ont été rapportés, liés au développement de microorganismes à la surface du revêtement, créant un biofilm et produisant des acides et des enzymes à l'origine d'une détérioration du substrat métallique et de la couche de produits de corrosion [45].

## 2. Les inhibiteurs de corrosion

Un inhibiteur est défini, en 1965 par la NACE<sup>5</sup> comme « une substance chimique ou un mélange de substances qui, ajouté à un environnement, prévient ou réduit la corrosion » [42], [46].

### 2.1. Mécanismes d'action des inhibiteurs

L'inhibiteur peut être utilisé comme moyen unique de protection en agissant soit de façon permanente, soit de façon temporaire, mais aussi combiné à un autre moyen de protection (par addition d'un revêtement de surface par exemple). Quelle que soit la forme employée, l'inhibiteur doit répondre à un certain nombre de fonctions essentielles :

- abaisser la vitesse de corrosion du métal sans en affecter les caractéristiques (en particulier la résistance mécanique)
- être stable en présence des autres constituants du milieu et des températures d'utilisation
- être efficace à faible concentration

---

5 National Association of Corrosion Engineers

-être compatible avec les normes de non-toxicité

Le mécanisme d'action de l'inhibiteur est variable en fonction de sa nature mais il intervient toujours sur le processus de corrosion en agissant sur l'une ou les étapes de réaction élémentaire de ce processus électrochimique et le plus souvent à la surface du métal. Les inhibiteurs sont souvent classés en trois catégories : de type anodique, de type cathodique et de type mixte. Leur action se fait suivant un aspect mécanistique, avec une intervention directe dans les processus fondamentaux de corrosion, ou un aspect morphologique, avec une intervention dans la structure interfaciale. Le mode d'action va dépendre des caractéristiques de l'inhibiteur mais aussi du pH du milieu dans lequel il sera utilisé. Dans le cadre de ce travail, l'attention est portée sur l'étude des inhibiteurs organiques, famille à laquelle appartiennent les acides carboxyliques, sujet de cette thèse. Les processus impliqués entre les inhibiteurs organiques et les surfaces métalliques, dans le cas de métaux industriels puis de façon plus restreinte aux métaux du patrimoine, sont présentés ci-dessous.

## 2.2. Les inhibiteurs de corrosion pour la protection des métaux

Développés depuis les années 40, les inhibiteurs de corrosion sont aujourd'hui très largement utilisés dans le secteur de l'industrie dans différents domaines comme le traitement des eaux ou l'industrie pétrolière (Figure 10). A partir des années 40 et jusque dans les années 70, les techniques de protection par inhibiteurs de corrosion, appliqués en solution à la surface des métaux, se sont largement développées dans le domaine de l'industrie [47], [48]. Ce n'est qu'à partir des années 90 toutefois que des études se penchent sur la toxicité des inhibiteurs utilisés et que l'intérêt se porte sur l'utilisation d'autres composés moins toxiques. C'est durant cette période que la nature des inhibiteurs utilisés est reconsidérée et que les inhibiteurs de corrosion organiques vont progressivement remplacer les inhibiteurs inorganiques [46], [49], [50]. Ces derniers sont majoritairement des azoles (benzotriazole et dérivés), des amines, des acides aminés, des dérivés du triphénylméthane et des carboxylates de sodium.

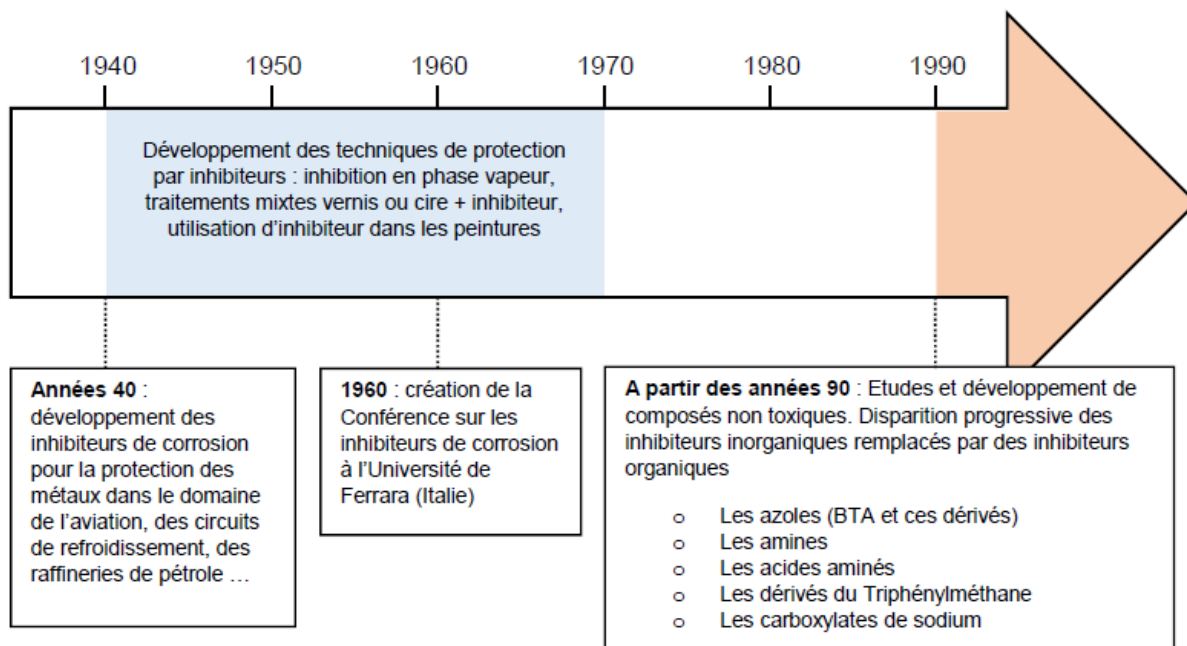


Figure 10: chronologie de l'utilisation des inhibiteurs de corrosion dans le domaine de l'industrie [51]

### 2.3. Les inhibiteurs de corrosion pour la protection du patrimoine métallique

Dans le domaine du patrimoine, les inhibiteurs de corrosion sont utilisés au début des années 20 (Figure 11). Ce sont d'abord les tanins qui vont être utilisés pour l'inhibition de la corrosion dans les objets archéologiques en fer, puis les benzotriazoles et dérivés dans les années 60 [52]. Au cours des années 70 la protection des métaux évolue, avec le développement de mélanges divers d'inhibiteurs et de revêtements et l'emploi de chromates, de phosphates, d'hydroxydes, de nitriles et de carbonates [53], [54]. Quelques années plus tard, l'intérêt se porte sur les composés soufrés et azotés, avec des études menées sur l'emploi de tels composés pour la protection d'objets en alliage cuivreux [55]. Un de ces composés trouve ainsi un emploi courant dans la protection du patrimoine métallique, le 2-amino-5-mercapto-1,2,3,4-thiadiazole (AMT). De nos jours, les pratiques dépendent des ateliers de restauration. En France, les inhibiteurs de corrosion sont généralement appliqués sur des œuvres métalliques de petite taille exposées dans un environnement intérieur souvent muséal (Projet Promet, 2006 [48]). En Italie toutefois, la protection de tels objets se fait encore souvent au moyen de techniques mixtes mélangeant Inctalac et cire microcristalline. Par ailleurs, dans le cadre de la protection du patrimoine, les inhibiteurs de corrosion sont appliqués directement sur le métal ou la couche de produits de corrosion, contrairement aux traitements industriels sur le métal nu.

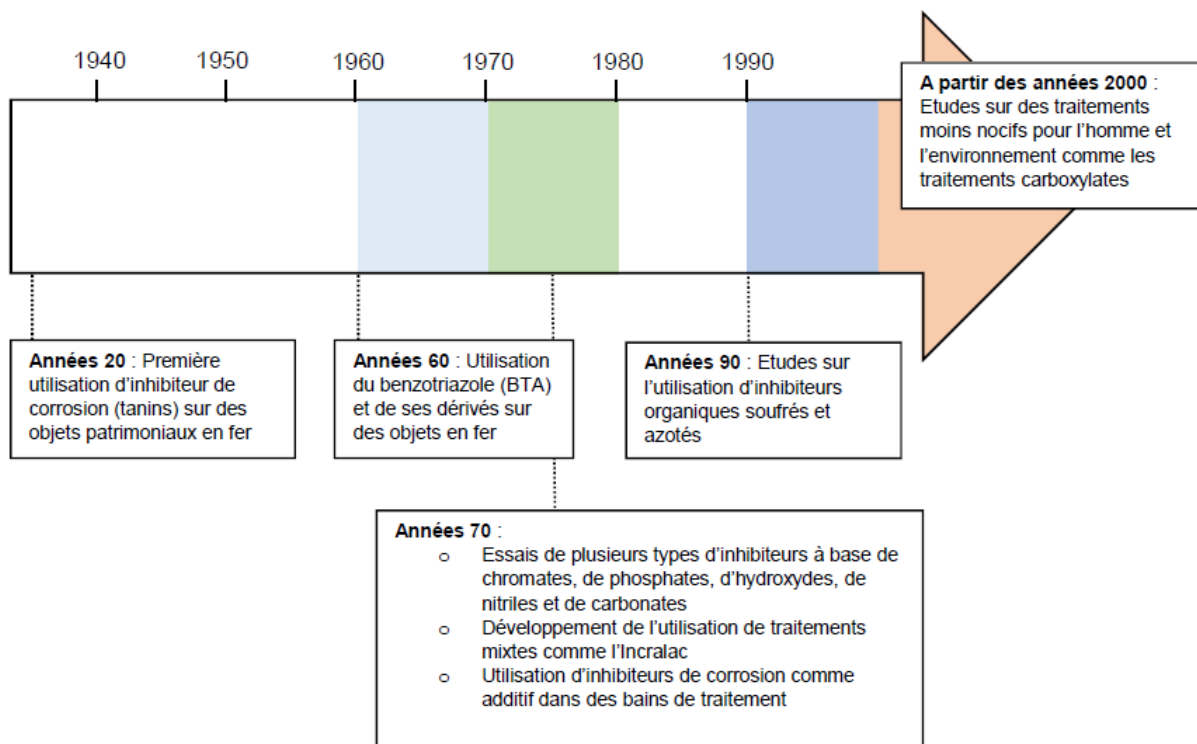


Figure 11: chronologie de l'utilisation des inhibiteurs de corrosion dans le domaine du patrimoine [51]

Bien que largement employés, ces inhibiteurs posent encore la question de la toxicité de tels traitements. Depuis les années 2000, la priorité est donc donnée aux traitements dits *verts*, non nocifs pour l'environnement et non cancérigènes pour l'utilisateur. Ceci a favorisé le développement d'un autre type d'inhibiteurs organiques : les carboxylates [43],[56]–[58].

### 3. Les acides carboxyliques linéaires comme agents de protection

Les acides carboxyliques linéaires saturés sont des inhibiteurs organiques anodiques non oxydants et qui agissent par précipitation d'un film tridimensionnel à la surface du métal. Dérivés d'acides gras extraits d'huiles végétales (ricin, colza, palme, lin ou tournesol), ils ont l'avantage d'être non toxiques et non cancérigènes [43], [56]. La formule chimique des acides carboxyliques est  $\text{CH}_3-(\text{CH}_2)_{n-2}-\text{COOH}$ , généralement notée  $\text{HC}_n$ , avec  $n$  le nombre d'atomes de carbone composant la chaîne aliphatique.

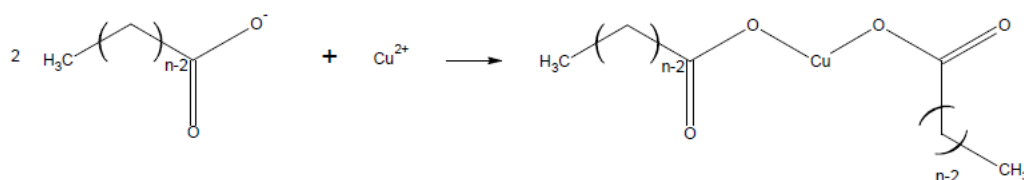
L'intérêt de ces composés réside dans leurs propriétés tensioactives. Ils sont en effet composés d'une partie polaire hydrophile, la fonction acide carboxylique, et d'une partie lipophile, la chaîne aliphatique.



### 3.1. Les acides carboxyliques pour la protection des métaux

Dès 1980, Mercer présente les carboxylates comme des inhibiteurs de corrosion du fer et d'autres métaux en milieux aqueux neutres. Ces inhibiteurs sont tout d'abord utilisés dans l'industrie pour protéger temporairement des pièces métalliques durant le transport ou le stockage, et dans les circuits de refroidissement [59]. L'utilisation des sels d'acides carboxyliques se répand dans les années 90 et les études se multiplient [49], [60]–[63].

Le principe de la protection des inhibiteurs carboxylates est fondé sur la formation de liaisons chimiques entre l'inhibiteur et le métal par échange d'électrons entre le centre actif de l'inhibiteur et le métal, entraînant la formation, par cyclisation, de complexes organométalliques (ou savons métalliques), qui vont former une couche de protection à la surface du métal :



Ces savons métalliques agissent comme des surfactants (ou tensioactifs) avec une partie hydrophile et une partie hydrophobe correspondant à la chaîne aliphatique. La couche formée à la surface du métal nu ou de la couche de produits de corrosion va limiter la pénétration de l'eau jusqu'à l'interface avec le métal, mais également ralentir la diffusion des ions vers l'interface entre la couche protectrice et l'environnement corrosif.

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

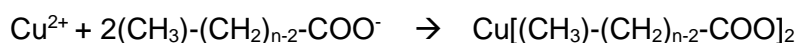
1\ Oxydation du cuivre par le dioxygène de l'air ou à l'aide d'un agent oxydant (expl.  $\text{Na}_2\text{SO}_4$ ) :



ou



2\ Réaction des cations  $\text{Cu}^{2+}$  avec les anions carboxylates :



Comme expliqué précédemment, l'effet protecteur de l'inhibiteur va dépendre du pH du milieu de corrosion. Divers composés carboxylates, dans différents milieux sont alors étudiés afin d'évaluer l'influence du pH.

Rapin et al. en 1996 étudient l'influence du pH de la solution d'heptanoate de sodium sur du cuivre nu. Ils montrent que l'heptanoate agit comme un très bon inhibiteur de corrosion, à pH 8 et à partir d'une concentration de 0,08 mol.L<sup>-1</sup>. Dans ces conditions, la couche formée est nanométrique (20 nm), stable après 20 heures, relativement amorphe, peu adhérente au substrat et réductible. Elle se compose d'heptanoate de cuivre II (90%) et d'hydroxyde de cuivre II (10%) [64]. Un diagramme potentiel-pH est tracé afin d'étudier les différentes phases formées à la surface du métal en fonction de l'acidité du traitement (Figure 12). Lorsque la solution d'heptanoate est acide (pH < 7), on observe la formation d'heptanoate de cuivre(II) en grande quantité à la surface du métal alors que dans le cas d'une solution d'heptanoate basique (pH > 7) les seules phases formées sont la cuprite Cu<sub>2</sub>O et l'hydroxyde de cuivre (II) Cu(OH)<sub>2</sub> :

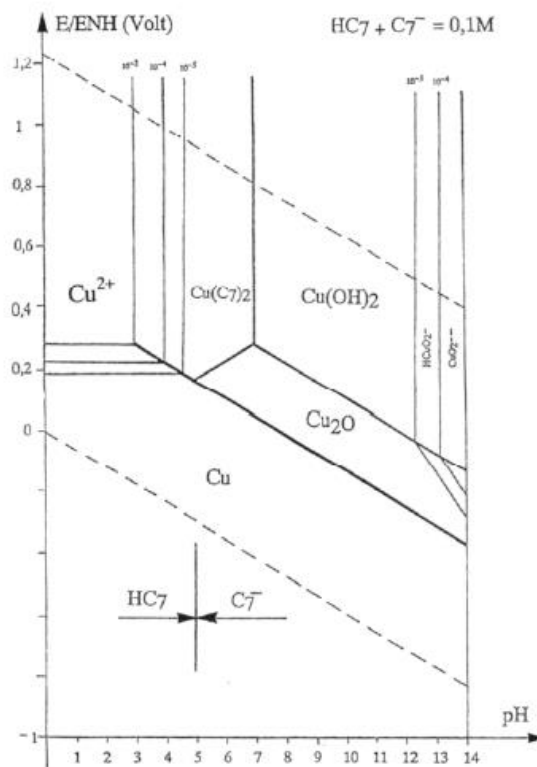
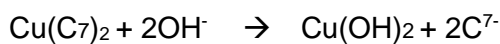
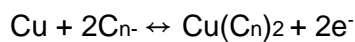


Figure 12: diagramme potentiel-pH du cuivre nu en milieu heptanoate 0,1M [64]

Pour des valeurs de pH comprises entre 7 et 8, un mélange d'hydroxyde de cuivre amorphe Cu(OH)<sub>2</sub> et d'heptanoate de cuivre Cu(C<sub>7</sub>)<sub>2</sub> est observé et identifié par des analyses XPS couplées à de la spectroscopie infrarouge, et les analyses électrochimiques montrent que

l'efficacité maximale est atteinte pour un pH de 8. Des analyses d'électrochimie couplées à la microscopie à force atomique (ECAFM) menées par Rocca et al. en 2001 aboutissent aux mêmes conclusions indiquant une diminution de la vitesse de corrosion plus importante lorsque le film formé à la surface du métal nu est composé de  $\text{Cu}(\text{C}_7)_2$  et de  $\text{Cu}(\text{OH})_2$ . Les auteurs attribuent cette efficacité augmentée à une meilleure adhérence du film protecteur mixte formé au substrat métallique comparé au film composé uniquement de  $\text{Cu}(\text{C}_7)_2$  [57]. Ces résultats tendent donc vers l'hypothèse d'un bon fonctionnement de la protection sur un métal corrodé avec une couche d'oxydes pré existante qui favoriserait l'efficacité et l'adhérence du film protecteur. Ces travaux montrent aussi la stabilité de l'heptanoate de cuivre uniquement pour des pH compris entre 4 et 8 (pour une concentration en  $\text{HC}_7$  à  $0,1 \text{ mol.L}^{-1}$ ).

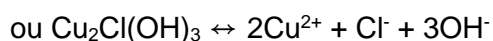
Un autre paramètre influençant l'efficacité de l'inhibiteur est sa concentration. Les carboxylates vont en effet provoquer une diminution du potentiel de corrosion dont la variation va influencer sur l'efficacité du traitement [60]. En effet la teneur en carboxylates va définir la variation du potentiel Redox du système  $\text{Cu(II)/Cu}$  suivant la réaction :



dont le potentiel Redox est défini par :  $E_{\text{Cu}(\text{C}_n)_2/\text{Cu}} = E^\circ_{\text{Cu}(\text{C}_n)_2/\text{Cu}} + 0,06 \text{ pC}_{n-}$

Dans le cas de l'heptanoate, il a été montré que la plus grande diminution du potentiel de corrosion était obtenue avec une concentration en  $\text{NaC}_7$  de  $0,08 \text{ mol.L}^{-1}$  [60].

Pour ce qui est de la protection du cuivre ou des alliages cuivreux corrodés (possédant une couche d'oxydes pré existante), les études conduites sur la protection par des carboxylates sont très limitées [48], [65]. Mais il semblerait que la formation des carboxylates de cuivre se fasse plus rapidement que dans le cas du métal nu. En effet, l'étape d'oxydation n'étant pas nécessaire, c'est la dissolution des phases qui contrôle le processus :



Quelques études ont aussi été menées sur la protection d'autres alliages métalliques par des solutions à base de carboxylates. En 1998, Daloz & al. ont montré l'effet protecteur de l'undécanoate de sodium à  $0,05 \text{ mol.L}^{-1}$  et pH 8 sur un alliage magnésium-aluminium-zinc [61]. De la même façon en 1997, Hefter & al. soulignent l'effet protecteur des carboxylates de sodium à une concentration de  $0,005 \text{ mol.L}^{-1}$  sur l'aluminium en milieu aéré [62]. La protection

dans le cadre particulier du patrimoine métallique est étudiée de façon plus exhaustive dans la partie suivante.

### 3.2. Les acides carboxyliques pour la protection du patrimoine métallique

C'est dans les années 2000 qu'apparaissent les premières études sur l'utilisation des traitements à base de carboxylates pour la protection des métaux dans le domaine du patrimoine culturel [43], [58], [65]–[71]. La nature non toxique et non cancérigène de ces composés rend leur utilisation particulièrement adaptée à la protection d'objets du patrimoine métallique. Par ailleurs leur solubilité dans l'éthanol permet de considérer les carboxylates comme un traitement de protection réversible et donc respectueux des impératifs fixés par la Charte de Venise. De plus, les acides carboxyliques sont des produits peu coûteux, qui vont donc dans le sens d'une restauration moins onéreuse.

Des travaux de Rapin & al, à cette même époque, s'attachent à étudier la protection du zinc contre la corrosion aqueuse aérée à l'aide de plusieurs solutions de carboxylate de sodium et mettent en évidence l'efficacité de ces composés, dont la longueur de chaîne est comprise entre 7 et 11 carbones, en solution à partir de 0,05 M [71]. Ces premiers travaux conduisent à de multiples études successives sur l'utilisation d'acides carboxyliques pour la protection du zinc galvanisé et du fer, toutes concluant sur la plus grande efficacité des carboxylates à chaînes comprises entre 7 et 11 atomes de carbones [43], [62], [71], [72].

Puis en 2001, Rocca & al. étudient l'utilisation du décanoate et l'undécanoate de sodium pour la protection du plomb. Ils montrent ainsi de bons résultats pour ces deux solutions contre la corrosion [66]. De multiples essais sont ensuite faits sur des traitements à base de décanoate de sodium pour la protection d'objets du patrimoine en plomb [58], [73].

En 2004, Rocca et al. s'intéressent à ces traitements de décanoate de sodium pour l'inhibition de la corrosion atmosphérique de sarcophages gallo-romains. L'efficacité du décanoate de sodium (NaC10) comme inhibiteur de corrosion est démontrée par des mesures d'électrochimie conduites dans les milieux de corrosion d'eau standard et de solutions enrichies en acide acétique. Ils montrent que la concentration de NaC10 impacte l'efficacité, avec une meilleure protection obtenue pour une concentration de NaC10 de 0,05 mol.L<sup>-1</sup> (comparée à des concentration plus faibles de 0,0075 , 0,01 et 0,025 mol.L<sup>-1</sup>), qui conduit à une efficacité d'inhibition de 99,9% sur des plombs non corrodés et entre 99,0 et 99,8% dans le cas d'objets en plomb. Les analyses de surface effectuées par microscopie à balayage (MEB) et diffraction de rayons X (DRX) permettent de mettre en avant la nature de la

protection, due à la formation d'une couche protectrice principalement composée de décanoate de plomb [58].

Toujours à la même période, Chiavari et al. étudient la protection de tuyaux d'orgues historiques en s'intéressant en particulier à l'impact de l'exposition de ces matériaux aux vapeurs d'acide acétique. L'étude porte sur différents types d'inhibiteurs qui sont testés à la surface de ces tuyaux de plomb dont en particulier le décanoate de sodium et l'undécanoate de sodium. Les auteurs montrent eux aussi la formation d'une couche de cristaux de décanoate et undécanoate de plomb en surface du métal, qui conduit à une très bonne hydrophobicité de surface. En outre les analyses de remise en corrosion dans une atmosphère agressive en présence d'acide acétique mettent en évidence la résistance de la couche de savons métalliques en surface, même après 168 heures d'exposition dans ces conditions, indiquée par la détection en DRX des pics caractéristiques des carboxylates de plomb nettement majoritaire par rapport à ceux des oxydes et carbonates de plomb et de carbonates de la corrosion du plomb. Ces expériences permettent d'accentuer l'intérêt d'utiliser les acides carboxyliques à 10 et 11 atomes de carbone (C10 et C11), en concluant sur la meilleure efficacité du C10, du fait de l'homogénéité de la couche de savons métalliques qu'il permet d'obtenir [73].

Toujours dans cette démarche d'analyse des objets patrimoniaux en plomb, une étude de Grayburn, de 2014 s'intéresse à l'inhibition de la corrosion du métal par de l'acide myristique (C14) [74]. L'acide est employé avec une concentration entre 0,01 et 0,05 mol.L<sup>-1</sup> en éthanol. Les analyses par DRX permettent de confirmer la présence de la couche de carboxylate de plomb à la surface du métal estimée avec un recouvrement de 0,045 g.cm<sup>-2</sup> déterminé par la mesure du degré d'absorption en utilisant le coefficient d'atténuation de masse et la loi de Beer Lambert. Comme pour les études antérieures, des analyses d'électrochimie permettent de confirmer l'effet inhibiteur de corrosion de la couche formée par les savons métalliques dont la limitation de la pénétration d'électrolytes et en particulier d'acide acétique est atteint par l'augmentation de la longueur de chaîne de l'acide.

D'autres travaux s'intéressent ensuite à des métaux variés, comme ceux de Milbled, publiés en 2010, qui étudient l'effet de l'application d'une solution de NaC<sub>10</sub> sur des objets archéologiques en alliage cuivreux présentant des couches de corrosion chlorées (paratacamite majoritairement). L'objectif de cette étude est d'évaluer l'efficacité de ce type de traitement pour la stabilisation de la corrosion réactivée des objets archéologiques ainsi que leur impact sur de tels objets. A la suite de ces traitements, une coloration bleue-turquoise des couches de corrosion attribuée à la formation de décanoate de cuivre Cu(C<sub>10</sub>)<sub>2</sub> est observée après 24 heures d'immersion [48]. Ceci implique donc une modification de l'aspect de l'objet

archéologique, qu'il est préférable d'éviter pour des raisons esthétiques. En continuation de ces travaux, Hollner & al. ont étudié l'efficacité de deux solutions de carboxylates de sodium ( $\text{NaC}_7$  et  $\text{NaC}_{10}$ ) sur des échantillons en cuivre naturellement corrodés en extérieur dans le cadre du projet PROMET [65], ceci afin de prendre en compte la longueur de chaîne du carboxylate. Ces échantillons ont été immergés dans les solutions traitantes pendant 3 heures puis remis en conditions de corrosion atmosphérique dans une armoire à condensat pendant 20 jours. Les observations visuelles des couches de produits de corrosion traitées n'ont montré aucune modification de couleur que ce soit avant ou après la remise en corrosion. En revanche, les tests de mouillabilité ont révélé une bonne protection hydrophobe des surfaces traitées, accentuée dans le cas des chaînes aliphatiques de carboxylate plus grandes ( $\text{NaC}_{10}$ ).

Par ailleurs, la thèse de S. Hollner conduite sur des objets archéologiques de fer, montre que l'utilisation d'une solution de carboxylate de sodium sur du fer corrodé limite la reprise de corrosion [68]. Les analyses électrochimiques conduites au cours de ces travaux ont mis en avant l'effet inhibiteur de corrosion du  $\text{NaC}_{10}$ , de l' $\text{HC}_{10}$  et de l' $\text{HC}_{14}$ , à la fois sur le fer sain et corrodé. Les solutions sont obtenues par dissolution dans un milieu hydro-organique (eau:éthanol 50/50 V) et d'acide carboxylique ( $\text{HC}_{10}$ ,  $\text{HC}_{12}$ , ou  $\text{HC}_{14}$  à 30 g/L). Il apparaît alors que le  $\text{NaC}_{10}$  offre une protection moins efficace par rapport aux solutions en milieu acide. L'étude des films de carboxylates de fer formés en surface a de surcroît permis de mettre en relation l'efficacité de la protection avec l'épaisseur du film. En milieu basique, le film de carboxylates formé ne dépasse pas le micron d'épaisseur tandis qu'en milieu acide, le film apparaît plus épais avec la croissance de couches hydrophobes sur plusieurs micromètres. En outre, cette étude montre aussi divers modes d'application des carboxylates, au pinceau ou par pulvérisation [43], qui facilitent tout deux la croissance de la couche de carboxylates de fer. Enfin, elle met aussi en avant l'effet du pH de la solution de traitement sur l'aspect de surface. En solution très acide de décanoate ( $\text{pH} = 3,5$ ), la surface de fer sain se colore de rouge, alors qu'à pH plus élevé ( $\text{pH} = 6,5$ ), cette coloration n'est pas observée.

Dans le cadre de ces travaux, Hollner et al. conduisent des essais de traitements par une solution d'acide décanoïque sur un objet archéologique ferreux provenant de la collection du Musée National de la Marine à Paris. La surface de cet objet corrodé (une ancre de bateau) a été nettoyée et la moitié a été traitée avec une solution de  $\text{HC}_{10}$ . Après 9 mois de stockage naturel (conditions de vieillissement sans atmosphère contrôlée), seule la partie non traitée de l'objet présente des reprises de corrosion, confirmant l'efficacité du traitement [67]. Faiz a également étudié les traitements décanoates (acide décanoïque et décanoate de sodium) et leurs effets sur les phases présentes dans les couches de produits de corrosion d'objets en fer. La ferrihydrite est convertie en décanoate de fer comme observé après les immersions en

milieux acide et basique, tandis que la goethite n'indique aucune réaction avec les décanoates, quel que soit le milieu. Les études électrochimiques également conduites dans le cadre de ce projet mettent en avant l'effet protecteur des deux traitements, bien que le décanoate de sodium apparaisse moins efficace que l'acide décanoïque. Faiz observe également l'absence d'effet du temps d'immersion dans la solution de traitement sur l'efficacité contre la corrosion [68].

En 2012 Rocca & al. ont également testé des solutions de décanoate ( $\text{NaC}_{10}$  et  $\text{HC}_{10}$ ) sur les couches de corrosion de semelles de chemins de fer en acier exposées en contexte muséal. Après un traitement par immersion pendant 5 jours, les échantillons ont été immergés dans un électrolyte corrosif (eau ultra pure ASTM<sup>6</sup>). Les analyses par spectroscopie d'impédance électrochimique ont démontré l'action comme inhibiteur anodique des carboxylates qui augmentaient la valeur du module d'impédance des couches de corrosion et donc la résistance au transfert de charge et à la diffusion à travers les couches. Cette étude met également en évidence l'effet moins protecteur du décanoate de sodium par rapport à l'acide décanoïque, la réaction pour former des carboxylates de fer étant plus limitée dans le cas d'une solution basique [70], en relevant la différence de morphologie des surfaces en fonction des traitements. Tandis que la surface immergée dans le décanoate de sodium était recouverte d'un film de feuillet de décanoate de fer non homogène et très poreux (Figure 13a), la surface traitée à l'acide décanoïque était, elle, couverte de fines plaquettes de décanoate de fer (Figure 13b).

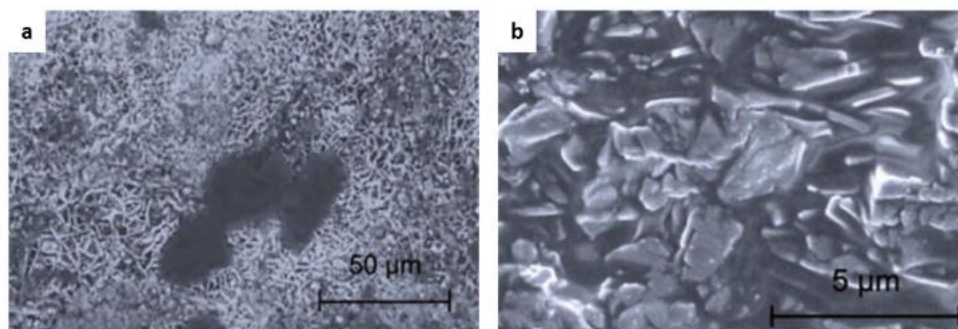


Figure 13: images MEB des échantillons provenant de semelles de chemin de fer en acier, exposées en condition muséales après 5 jours d'immersion en  $\text{NaC}_{10}$  (a) et  $\text{HC}_{10}$  (b), d'après l'étude de Rocca de 2012 [70]

Ainsi plusieurs études ont montré l'efficacité protectrice contre la corrosion des métaux des acides carboxyliques, en particulier les  $\text{HC}_7$  et  $\text{HC}_{10}$  sur le plomb et le fer archéologiques et le cuivre non corrodé. Les études sur les cuivres corrodés sont plus limitées, mais il a tout de même été reporté que les carboxylates de cuivre jouaient un rôle protecteur à la surface des objets en cuivre corrodés anciens. C'est d'ailleurs le sujet d'étude de la thèse d'Emilande

---

<sup>6</sup> Norme de qualité de l'eau purifiée à usage industriel et par les organismes scientifiques établie par l'organisme de standardisation international *American Society for Testing and Materials* (ASTM).

Apchain, précurseur de ce travail, qui démontre l'efficacité de l'acide décanoïque comme protection des cuivres historiques lorsqu'il est appliqué par immersion. Les travaux montrent en particulier la formation d'une couche de décanoate de cuivre à la surface des échantillons hydrophobe comme le révèlent les analyses ToF-SIMS (spectroscopie de masse d'ions secondaires à mesure de temps de vol) conduites sur les coupes transverses des coupons traités après avoir été immergés en eau deutérée pendant deux mois. Les analyses révélaient alors une nette diminution du taux de pénétration d'eau, indiquant l'effet hydrophobe des carboxylates de cuivre et la limitation de la pénétration en eau dans la couche [51].

#### **4. La protection des métaux par les procédés sol-gels**

Dans le cadre de l'industrie, ce sont majoritairement les coatings sol-gels qui sont employés comme revêtement pour la protection de métaux nus non corrodés [75], [76]. Dans les années 2000, Gulielmi et al. mettent en avant le potentiel des coatings sol-gels comme inhibiteurs de corrosion sur des substrats métalliques [77]. Le revêtement sol-gel est alors employé comme tel [78]–[81] ou bien dopé de composés qui vont augmenter son pouvoir de protection [82]–[86]. La voie sol-gel est une méthode de synthèse mais également un procédé de dépôt en phase liquide [87]. Depuis plusieurs dizaines d'années, la communauté scientifique travaille sur la technique de dépôt par voie sol-gel, qui détient un potentiel très intéressant pour des applications anticorrosion et qui, par son procédé de « chimie douce » et les possibilités qu'elle offre, a fini par remplacer les couches de conversion chromatisées dans le domaine de la protection métallique. C'est une technique qui s'inscrit dans une démarche de durabilité des matériaux.

##### 4.1. Le procédé sol-gel

Dans la revue de Wang de 2009, le procédé sol-gel est très bien décrit comme étant la formation d'un réseau d'oxydes, par des réactions de condensation progressives de précurseurs, dans un milieu liquide [88]. La méthode inorganique de cette synthèse implique une évolution du réseau par formation de suspensions colloïdales (souvent des oxydes) et gélification du sol (suspension colloïdale de très petites particules 1-100 nm), ce qui permet de former le réseau tout en restant continuellement en phase liquide. En général, le processus de formation du gel se fait en quatre étapes : 1) l'hydrolyse, 2) les condensation et polymérisation des monomères pour la formation de chaînes de particules, 3) la croissance des particules et 4) l'agglomération des structures polymères suivie de la réticulation qui va s'expandre dans le liquide de dilution jusqu'à épaissir et former un gel.



En fait, l'hydrolyse et la condensation se produisent simultanément, une fois que la réaction d'hydrolyse est initiée. La Figure 14 représente le procédé de synthèse du sol-gel, et on peut voir que les réactions d'hydrolyse et de condensation génèrent toute deux des produits à faible poids molaire, tels que l'eau et l'alcool.

Quant à l'application du sol, ce dernier peut être appliqué à un substrat métallique par diverses techniques : dip-coating, spin-coating (qui sont les plus communes) mais aussi par spray [89], [90] et par électrodéposition [91], [92]. S'en suit une étape d'élimination du solvant, par un étuvage à basse température, qui conduit à la modification de l'architecture du gel. Ce dernier est alors obtenu sous forme de couche mince dense, appelé xérogel. Cette étape de séchage, quelle que soit la technique de déposition du coating employée, entraîne une concentration volumique substantielle au sein du sol-gel. Les petites molécules d'eau et de solvant étant entraînées vers l'extérieur du réseau, il y a formation d'une accumulation de stress à l'intérieur de la structure du réseau de sol-gel réticulé, ce qui pousse ce dernier à rétrécir par condensation. Ce stress au sein du film fin de coating est à l'origine d'éventuelles craquelures, qui peuvent se former si les conditions de séchage du film ne sont pas contrôlées correctement. Cette étape de contrôle des paramètres de séchage est ce que l'on appelle le *temps de cure*, au biais de traitements thermiques du revêtement sol-gel qui vont influencer sur sa structure microcristalline, ses qualités et ses propriétés et son mode d'application.

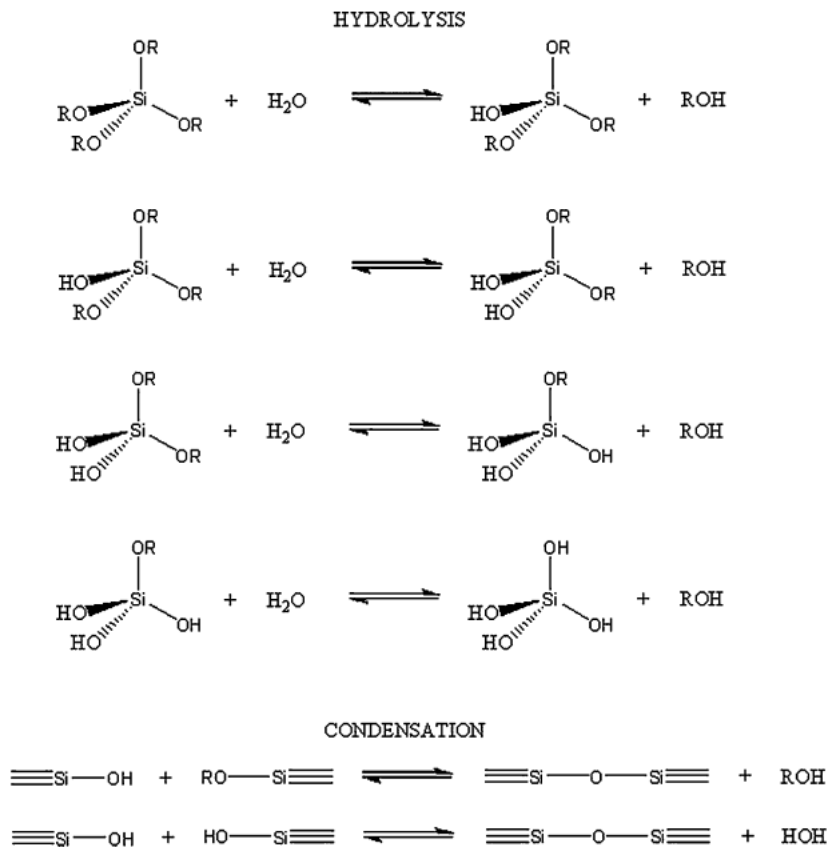


Figure 14: réactions d'hydrolyse et de condensation impliquées dans la synthèse de sol-gels silicés

Les procédés sol-gels sont ainsi influencés par les conditions initiales de réaction, telles que le pH, la température, les ratios molaires des réactifs, la composition du solvant etc [77], [88], [93], [94].

#### 4.2. Le revêtement sol-gel comme protection des métaux

Les coatings sol-gels ont une excellente stabilité chimique, d'excellentes propriétés de contrôle de l'oxydation et de résistance à la corrosion pour les substrats métalliques. De plus, la technique sol-gel fait partie des chimies dites vertes, sans impact négatif pour l'environnement, à l'inverse des coatings et pré-traitements traditionnellement employés pour l'augmentation de la résistance à la corrosion des métaux. C'est pourquoi les coatings sol-gels sont de plus en plus fréquemment employés comme revêtements de protection des métaux.

Dans les procédés développés pour l'anticorrosion, les sols sont le plus souvent constitués de précurseurs de type tétraoxysilicates, favorisés par leur réaction douce. Ce sont très majoritairement des alkoxydes de silicium ( $\text{Si}(\text{OR})_4$ ) et les silicates organiquement modifiés (Ormosils,  $\text{R}'_n \text{Si}(\text{OR})_{4-n}$  ou  $(\text{RO})_3\text{Si}\text{---}\text{R}'\text{Si}(\text{OR})_3$ ) qui sont les plus largement employés comme précurseurs organométalliques pour la synthèse de matériaux hybrides par le procédé sol-gel.

Les revêtements sol-gels, ou *coatings* sol-gels, sont des matériaux silicatés qui sont ainsi étudiés depuis des décennies comme revêtements de protection des métaux industriels. Il y a vingt ans de cela, Gulielmi [77] mettait en avant le potentiel des sol-gels comme systèmes inhibiteurs de corrosion pour des substrats métalliques. Dix ans plus tard, Wang [75] faisait une description exhaustive des multiples emplois de sol-gels comme coatings de protection pour les métaux, en fonction de la nature des métaux et du domaine d'application. Les revêtements sol-gels sont donc devenus une technique classique pour la protection des métaux qui, en plus d'une protection, permet de modifier le substrat de telle sorte à lui conférer des propriétés particulières [95], [96], comme notamment des propriétés mécaniques, optiques et bioactives. Il y a donc de nombreux avantages à utiliser un revêtement sol-gel, les principaux étant recensés ici :

-la température de synthèse des sol-gels est souvent faible, généralement proche de la température ambiante, ce qui permet de minimiser la volatilisation et dégradation des espèces insérées dans le réseau sol-gel.

-la synthèse avec des précurseurs liquides, qui permet de synthétiser des revêtements aux formes complexes et de produire des dépôts de films fins de surface sans passer par des procédés d'usinage ou de fusion.

-l'emploi d'une chimie verte, qui confère aux sol-gels des propriétés non toxiques, sans déchets et sans aucune étape de rinçage, polluante pour l'environnement.

Le Tableau 2 présente la liste des orthosilicates et alcoxysilanes les plus fréquemment employés dans le domaine des revêtements sol-gels pour la protection des métaux.

*Tableau 2: noms, abréviations et groupes fonctionnels rattachés des précurseurs alcoxysilanes couramment employés dans les synthèses sol-gels pour les revêtements de protection [75]*

Abbreviation	Chemical name	Functional group
TEOS	Tetraethyl orthosilicate	
TMOS	Tetramethyl orthosilicate	
MTES	Methyl triethoxysilane	Methyl-
MTMS	Methyl trimethoxysilane	Methyl-
VTMS	Vinyl trimethoxysilane	Vinyl-
PTMS	Phenyl trimethoxysilane	Phenyl-
PHS	Diethylphosphonatoethyl triethoxysilane	Phosphonato-
APS	3-Aminopropyl trimethoxysilane	Amino-
AEAPS	3-(2-Aminoethyl)aminopropyl trimethoxysilane	Amino-
GPTMS	3-Glycidoxypropyl trimethoxysilane	Glycido-
MAPTS	$\gamma$ -Methacryloxypropyl trimethoxysilane	Methacryloxy-
MPTMS	$\gamma$ -Mercaptopropyl trimethoxysilane	Mercapto-
BTST	Bis-[3-(triethoxysilyl)-propyl]tetrasulfide	Sulfide-

Le revêtement sol-gel en tant que traitement de protection de métaux, agit suivant deux approches distinctes : passive ou active. Une approche passive est une approche préventive, qui consiste en l'établissement d'une couche barrière, avec un revêtement qui empêche le contact entre le substrat métallique et l'environnement externe considéré agressif. Une approche active, elle, est employée dans le cas où la corrosion est déjà présente dans le métal. Cette deuxième approche vise à diminuer la valeur du taux de corrosion lorsque la barrière protectrice est déjà endommagée et que les espèces corrosives sont déjà en contact avec le substrat métallique [97].

D'où l'importance de rappeler ici que la synthèse sol-gel permet la combinaison de matériaux organiques et inorganiques au sein d'une même phase. C'est ce qui a conduit au développement de coatings dopés, c'est-à-dire dans lesquels sont insérés des molécules aux propriétés spécifiques. Ces derniers vont permettre de combiner l'action passive et active au sein d'un même matériau, ce qui va se révéler extrêmement utile dans le cadre des protections anti-corrosion. C'est ce type de matériau dopé qui est étudié dans le cadre de ce travail, d'où l'intérêt porté sur les matrices orthosilicatées et le dopage de ces matrices par des molécules organiques inhibitrices de corrosion dans les parties suivantes.

En 1995, Sathyanarayana et Yseen font une revue exhaustive sur l'adhésion des coatings organiques utilisés comme protection sur des substrats inorganiques et métalliques, dans laquelle ils considèrent l'adhésion des organosilices à la surface d'un métal en expliquant la réaction d'hydrolyse des alkoxydes qui vont ensuite former des liaisons chimiques fortes avec le métal [81]. Les nombreuses études mentionnées dans la revue font référence à des orthosilicates liés à d'autres molécules organiques comme des amines, des époxy ou des polyuréthanes qui vont augmenter l'efficacité de l'adhérence des silanes au métal, notamment en augmentant la force des liaisons formées avec le métal. Les auteurs concluent sur la capacité des organosilices à être de bons prétraitements de surface, utilisés comme précurseurs ou comme additifs dans les revêtements, qui améliorent la force de la liaison entre silice et métal mais aussi la durabilité du revêtement dans le temps, qui va demeurer intègre après exposition à plusieurs cycles d'air humide/ air sec. Ils remarquent aussi que le degré d'augmentation de la force de la liaison dépend du choix du composé silicé et de sa concentration dans la formulation du sol, qui sont tous deux déterminés par la nature du substrat métallique considéré [81].

De façon générale, l'oxyde métallique  $\text{SiO}_2$  peut améliorer l'oxydation et la résistance à la corrosion acide des métaux sous différentes températures, grâce à sa résistance à haute température et sa résistance chimique [98], [99]. Des études de coatings de  $\text{SiO}_2$  sur acier AISI 304, utilisant du tetraethyl orthosilicate (TEOS) comme précurseur chimique, conduites

par Vasconcelos et al., montrent que le coating contient les éléments Si, O et Fe, formant une couche intermédiaire entre le substrat acier et la couche de SiO<sub>2</sub>. Les coatings obtenus sont homogènes, et sans craquelures. Les échantillons ainsi traités sont testés en solutions 1mol/LH<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> et 3.5% de NaCl, toute deux conduisant à l'augmentation du potentiel de corrosion et à la diminution de la densité de courant de corrosion en simultané. Ces résultats montrent donc bien que le film fin de coating SiO<sub>2</sub> améliore la performance anti-corrosion du substrat d'acier [98].

Une étude plus récente, de Gonzalez et al. de 2018 s'intéresse aux films sol-gel utilisés comme revêtements de protection anticorrosion pour les alliages en aluminium, qui met en avant l'utilisation de deux précurseurs principaux : l'orthosilicate de méthyle (TMOS) et l'orthosilicate d'éthyle (TEOS). Ces deux précurseurs sont liquides dans les conditions standard d'utilisation. Le TMOS présente une hydrolyse plus rapide comparée au TEOS mais il génère du méthanol, qui est évité pour sa toxicité. L'application de ces précurseurs dans les procédés sol-gels conduit à la formation d'un réseau tridimensionnel et finalement, après séchage, au revêtement. Mais ils relèvent aussi l'importance de considérer deux facteurs principaux pour la synthèse du revêtement sol-gel, le ratio groupe alkoxy/H<sub>2</sub>O et le solvant. Les comportements de polarité, de viscosité, protique ou aprotique, du solvant vont influencer les taux de réaction et de fait, la structure du coating sol-gel. Les solvants polaires et protiques (H<sub>2</sub>O, alcools) stabilisent les espèces polaires comme les orthosilicates ((Si(OR)<sub>x</sub>(OH)<sub>y</sub>)<sub>n</sub>) par des liaisons hydrogènes [100]. La question du solvant est donc importante.

Une étude de Moner-Girona et al. de 2001 s'intéresse à l'influence des paramètres de synthèse sol-gel sur les propriétés mécaniques du revêtement formé. L'étude utilise un précurseur TMOS et compare deux solvants, le méthanol et l'acétone. Pour les synthèses du TMOS avec le méthanol, les ratios molaires sont de 1:12.25:4:6.5.10<sup>-2</sup> (TMOS:CH<sub>3</sub>OH:H<sub>2</sub>O:NH<sub>4</sub>OH) et pour le TMOS avec acétone, les ratios molaires sont de 1:12.25:4 (TMOS:C<sub>3</sub>H<sub>6</sub>O:H<sub>2</sub>O). Les auteurs montrent qu'à charge maximale équivalente, la profondeur de pénétration mesurée par microindentation est plus faible pour le matériau synthétisé avec acétone qu'avec méthanol. Mais les deux matériaux présentent une pénétration résiduelle après décharge similaire, indiquant donc que le matériau synthétisé avec méthanol a une élasticité supérieure à celle du matériau avec acétone [101].

L'importance du solvant en utilisant un précurseur TEOS est aussi évaluée dans les travaux de Arenas et al. de 2007, qui s'intéressent à l'insertion d'acide acétique dans la matrice sol-gel et évaluent l'effet du solvant sur la synthèse du xérogel, en comparant acétone et éthanol [102]. Le but du travail est d'évaluer l'influence de l'acide acétique sur la structure des pores

et la surface spécifique du sol-gel en fonction des paramètres de synthèse. Le TEOS (22 mmol) est dissous dans le solvant d'abord puis dans l'eau pour la catalyse avec un ratio molaire de 4 :1. L'étude montre que la surface spécifique la plus grande de 825 m<sup>2</sup>.g<sup>-1</sup> est obtenue en utilisant le solvant acétone (5 mL) en présence d'acide acétique et d'HCl (respectivement 5 et 0,1 mL). Les auteurs observent aussi que l'acide acétique induit une diminution du temps de gel par rapport à l'ajout d'acides inorganiques, ce qui peut être modifié par l'ajout d'un supplément d'eau. Mais l'eau influence aussi la microstructure du matériau. Le ratio molaire TEOS : H<sub>2</sub>O de 4 :1 utilisé dans l'étude est basé sur des études antérieures qui montraient qu'un tel ratio conduisait à la formation de xérogels soit de silice pure soit hybrides présentant des surfaces spécifiques élevées.

L'insertion d'acide acétique dans la matrice orthosilicatée est aussi abordée dans les travaux de Lemus et al. de 2014 qui ont développé une matrice sol-gel SiO<sub>2</sub> fonctionnalisée avec de l'acide acétique utilisé comme réservoir pour le relargage contrôlé de pentoxifylline [103]. Le précurseur utilisé est le TEOS (ratio molaire dans l'eau 1:16). L'acide acétique est utilisé afin de fonctionnaliser la matrice (3mL à 0,1M distillé dans l'eau jusqu'à pH 3). Le matériau ainsi obtenu présentait une grande surface spécifique ainsi qu'une distribution des tailles de pores bien définies, comme cela a été mis en évidence par l'étude des isothermes d'adsorption et désorption de N<sub>2</sub>. Les mesures montraient une surface spécifique de 365 m<sup>2</sup>.g<sup>-1</sup> pour un diamètre de pore moyen de 2,4 nm. Un tel réseau permettait de piéger la pentoxifylline en grandes quantités avec un relargage lent et continue pendant 25 heures, comme l'ont montré les analyses des spectres UV-Visible du matériau, qui permettaient de calculer l'évolution de la concentration cumulée en pentoxifylline en fonction du temps. Cette étude permet de mettre en avant l'intérêt de l'acide acétique comme modificateur du réseau poral, en ajustant la taille des pores du réseau de silice afin de permettre l'introduction d'une grande quantité d'agent dopant, tout en permettant le relargage de cet agent dans le temps.

Une autre possibilité pour le dopage de sol-gels est l'utilisation d'inhibiteurs de corrosion organiques. C'est Khramov et al. qui proposent d'insérer des inhibiteurs de corrosion pour la formation de sol-gels hybrides ayant des propriétés anti-corrosion [104]. Ils élaborent ainsi une synthèse à base de TEOS et de (3-glycidyloxypropyl)triméthoxysilane (GPTMS), hydrolysés en milieu acide et maintenus en dilution pendant 3 jours, à laquelle ils ajoutent l'inhibiteur organique beta-cyclodextrine, et un réticulant diéthylènetriamine (DETA). Le coating est déposé sur un substrat Al 2024-T3 par dip-coating. L'étude a démontré que le coating hybride ainsi formé avait un excellent effet barrière mais aussi que l'inhibiteur organique était lentement relargué dans les régions endommagées du substrat, conférant au coating des propriétés d'auto-régénérescence localisée aux zones soumises aux attaques de corrosion. La beta-cyclodextrine est ainsi utilisée pour former des complexes inhibiteur-métal.

Cependant, bien que l'insertion de l'inhibiteur dans le sol soit relativement simple de mise en œuvre, il est à l'inverse très difficile de contrôler le relargage des inhibiteurs à la surface du métal.

Plus tard, Van Oij et al. ont inséré des inhibiteurs de corrosion (tolyltriazole, benzotriazole et des sels de cérium inorganique) dans les films sol-gel afin d'étudier leurs propriétés de corrosion en solution de NaCl 0,5M. [105]. Ces études ont permis de démontrer que l'inhibiteur organique tolyltriazole améliorait la résistance à la corrosion de l'alliage Al 2024-T3 mais ne conférait pas un effet auto-réparateur (*self-healing* est le terme anglais le plus généralement employé) au film, alors que l'inhibiteur inorganique de cérium montrait des propriétés de protection des métaux déjà corrodés.

Ainsi ces études montrent la possibilité de modifier une matrice sol-gel d'orthosilicate avec des molécules dopantes organiques aux propriétés inhibitrices de corrosion, de type azole ou amine, mais aussi acide, comme le montrent les deux études d'Arenas et de Lemus citées.

#### 4.3. Le revêtement sol-gel comme protection particulière du cuivre

Les revêtements sol-gels  $\text{SiO}_2$  ont aussi été utilisés comme couche barrière de protection sur les cuivres mais les études ont démontré que les coatings avaient tendance à se détacher du substrat lorsque les températures dépassaient les  $400^\circ\text{C}$ , du fait des coefficients d'expansion du  $\text{SiO}_2$  et du Cu très différents [77], [106]. A la suite de ces premières études, Boysen et al. formulent un revêtement hybride  $\text{SiO}_2\text{-ZrO}_2$ , pour une application sur cuivre [107]. Cette hybridation vise à remédier aux problèmes d'adhésion et de stabilité au niveau de l'interface, grâce au  $\text{ZrO}_2$  et son coefficient d'expansion thermique bien plus élevé que celui du  $\text{SiO}_2$ . Des études MEB ont montré que le coating était uniforme en surface, sans défauts, avec une bonne adhésion à la surface du substrat. Bescher et al. développent aussi des coatings sol-gel hybrides avec GPTMS+MTMS (triméthoxyméthylsilane) comme précurseurs, pour la protection des cuivres et des bronzes [108]. Les coatings obtenus montrent une forte adhésion au substrat et une application possible en couches de 5-10  $\mu\text{m}$ . Les analyses MEB ont permis de montrer que presque aucun produit de corrosion ne se formait après deux ans d'exposition en milieu humide en présence de sulfures.

Seifzadeh et al. développent un coating sol-gel à base de nanoparticules de silicium, en utilisant du phenyltriméthoxysilane (PTMS) et des nanoparticules de montmorillonite de sodium (MMT), pour l'application sur cuivre [109]. L'étude permet de montrer que l'incorporation de nanoparticules de silicium permettait d'obtenir un coating dense et sans craquelures. Les analyses en spectroscopie d'impédance électrochimique (EIS) et en

polarisation potentiodynamique montrent que l'effet protecteur du coating sol-gel PTMS, contre la corrosion, est nettement amélioré par la présence des nanoparticules de silicium. Les meilleurs résultats sont obtenus pour un sol avec une concentration en MMT de 0,01%. Des mesures d'angle de contact permettent aussi de montrer que l'addition de ces nanoparticules en faibles concentrations (0,01 et 0,1%) rendaient le film plus hydrophobe.

L'inhibition de la corrosion du cuivre par des traitements sol-gels orthosilicatés est aussi étudiée par Tremont et Cabrera (2002) qui comparent l'efficacité des 1-propanethiol (1-PT) et propyltriméthoxysilane (PTS) au 3-mercaptopropyltriméthoxysilane par des analyses d'électrochimie de surface. L'étude s'intéresse à l'efficacité de la protection en fonction de la concentration des 1-PT et PTS dans l'éthanol variant de  $1 \cdot 10^{-7}$  à  $1 \cdot 10^{-2}$  mol.L<sup>-1</sup>. L'efficacité d'inhibition a été calculée à partir des données extraites des courbes de Tafel mesurées dans des solutions de KCl à 0.100 mol.L<sup>-1</sup>. Les auteurs montrent que l'efficacité d'inhibition augmente avec la concentration en 1-PT et PTS, avec une efficacité maximum obtenue pour des concentrations de  $1,0 \cdot 10^{-3}$  et  $1,0 \cdot 10^{-5}$  mol.L<sup>-1</sup> respectivement. L'adsorption des composés suit un comportement de Langmuir et les mesures de polarisation de potentiel indiquent que 1-PT et PTS sont des inhibiteurs mixtes anodique/cathodique en présence d'oxygène dissous. Les analyses montrent aussi indiquant une diminution de l'effet inhibiteur de corrosion en fonction du temps d'exposition des surfaces de cuivre traitées dans les solutions de KCl à 0.100 mol.L<sup>-1</sup>, avec un maximum de protection atteint au bout de 8 heures pour PTS et 3 heures pour 1-PT. L'étude montre donc que l'effet protecteur de corrosion des orthosilicates étudiés (1-PT et PTS) dépend fortement de leur concentration [110].

L'influence de la structure des silanes sur la protection contre la corrosion du cuivre a aussi été étudiée par Zucchi et al. (2004) qui se sont intéressés à plusieurs types de silanes en solution hydroalcoolique : 3-mercaptopropyl-triméthoxy-silane, PropS-SH; bis-triéthoxy-silyl-ethane, BTSE; n-octadécyl-triméthoxy-silane, OctadecS; phenyl-triméthoxy-silane, PhS, dont l'effet inhibiteur de corrosion a été évalué par des mesures EIS en NaCl 0,6 mol.L<sup>-1</sup>. L'étude montre que les silanes seuls interagissent difficilement avec la surface de cuivre, mais que l'ajout d'une fonction aromatique ou une longue chaîne aliphatique à la structure favorise la formation d'une couche protectrice surtout à pH acide 4. Mais l'efficacité inhibitrice de corrosion des silanes est peu probante comparée à celle des thiols [111], d'où l'intérêt de doper la matrice silice avec des acides carboxyliques.



#### 4.4. Le revêtement sol-gel comme protection du patrimoine culturel

Comme décrit précédemment, le sol gel peut être utilisé seul comme couche barrière protectrice du métal, ou bien fonctionnalisé [79], [112]–[114] ou encore dopé [83], [85], [86], [115]–[117], afin de lui conférer des propriétés particulières, dont le but est d'augmenter les capacités protectrices du coating sol-gel contre la corrosion. Dans le cadre du patrimoine, cet ajout d'un agent dopant aux propriétés spécifiques ou de fonctionnalisation de la matrice est fondamental.

Bien qu'originellement les sol-gels dans le patrimoine soient utilisés pour la consolidation de la pierre, ils ont aussi été développés en tant que revêtement de protection pour les métaux. Ces deux différents aspects de l'emploi des sol-gels dans la protection du patrimoine sont abordés ici, afin de décrire les matériaux orthosilicate d'abord, principalement utilisés dans la consolidation de la pierre pour leur propriété de pénétration dans les pores de la pierre, et puis dans un second la fonctionnalisation et le dopage de ces matrices pour la protection des métaux contre la corrosion.

##### 4.4.1. Utilisation des sol-gel dans le patrimoine : consolidation de la pierre

Les monuments en pierre, soumis aux conditions extérieures, sont sujets aux dégradations du temps, qui peuvent advenir par des procédés variés, tels que la cristallisation saline, la désintégration biologique ou encore la dissolution des carbonates de ciment. Tous ces processus sont induits par l'eau, qui est un agent de vieillissement majeur [25], [118], [119]. Les facteurs de ces dégradations de la pierre sont multiples, et incluent la composition du minéral et ses propriétés structurales et texturales.

Pour remédier à ces altérations de la pierre, les sol-gels se sont révélés de très bons traitements de protection, et sont utilisés avec succès depuis plusieurs années pour la conservation des monuments ou autres objets en pierre. Les alcoxysilanes, qui sont des produits commercialisés, sont communément employés dans les travaux de consolidation de la pierre, et notamment les tetraethoxysilanes (TEOS). Les avantages de ces produits sont désormais bien connus : i) les alcoxysilanes pénètrent profondément dans les pores de la pierre, polymérisant au sein des pores de la pierre par un simple procédé sol-gel, renforçant ainsi le matériau d'origine, et ii) après polymérisation, étape qui se produit lorsque le consolidant entre en contact avec l'humidité de l'environnement, il y a formation d'un gel qui crée un réseau fédérateur de siloxanes stables [29].

En dépit de leur utilisation extensive et leur bénéfices indéniables, les consolidants à base de TEOS présentent des inconvénients non négligeables. La plupart de ces inconvénients sont

en lien avec la formation d'un réseau microporeux dense à l'intérieur de la pierre. Des travaux ont en effet montré que les matériaux ainsi consolidés par ces sol-gels TEOS tendaient à se fissurer, et que les fissures provenaient des pressions à haute capillarité supportées par le réseau sol-gel lors du séchage [120]–[122].

C'est la découverte en 1990 de la synthèse d'une matrice tensioactive qui permet d'obtenir enfin des gels de silicium mésoporeux ordonnés. Le tensioactif, ajouté à une concentration supérieure à sa concentration micellaire critique (cmc)<sup>7</sup> va agir comme l'agent directeur de la structure lors de la polymérisation. Les agrégats de tensioactifs sont ensuite éliminés par calcination ou par extraction. Le principal avantage de ces nouveaux matériaux dits *tamis moléculaires*, est leur distribution de pores, qui consiste en un réseau ordonné de pores de taille uniformes, dont la taille est déterminée par les agrégats de tensioactifs. Une telle synthèse empêche ainsi l'apparition de fissures au sein du gel lors de la phase de séchage puisque le tensioactif crée i) une granocroissance du réseau de gel qui réduit la pression capillaire, et ii) la diminution de la tension de surface qui, elle aussi, réduit la pression capillaire.

De nombreux essais sont alors conduits dans les années successives avec pour objectif l'obtention d'un gel au réseau mésoporeux consolidant sans craquage. Scherer et al. ont ajouté des particules d'oxyde colloïdales à une solution de TEOS, Mosquera et al. ont ajouté des particules colloïdales de silicium dans du TEOS sous agitation ultrasonique. Les pores ainsi formés entre ces particules et le TEOS sont donc relativement gros et évitent les craquelures/fissures [123]. Mais l'inconvénient de telles pratiques et la formation d'un gel qui n'est plus transparent, du fait de la blancheur induite par le polymère composite. Miliani et al. ont synthétisé des consolidants à base de particules de silice modifiées avec une gamme de particules colloïdales, de telle sorte à modifier la coloration du consolidant en fonction des particules d'oxydes, utilisées comme filtre de couleur [124]. Mais là encore, l'inconvénient de la technique consiste en la nécessité d'adapter chaque synthèse de sol à la couleur de la pierre à traiter, avec la modification de la particule d'oxyde requise en fonction de la couleur souhaitée.

En utilisant la synthèse de sol-gels tensioactifs, il est donc possible de préparer des consolidants hydrophobiques [125], [126] et superhydrophobiques [127], [128], résistant aux salissures et aux propriétés photo catalytiques auto-nettoyantes [129], [130].

---

<sup>7</sup> En chimie, la concentration micellaire critique (CMC) est la concentration en tensioactif dans un milieu au-dessus de laquelle des micelles se forment spontanément, dans un modèle d'association fermé. C'est une caractéristique importante d'un tensioactif pur en solution.

S.Facio et al. ont appliqué ces consolidants de sol-gels tensioactifs à un monument historique, lors de la restauration d'une nécropole médiévale et d'une église de style romantique en granite [32]. L'agent consolidant employé est un alkoxy silane dopé avec des nanoparticules d'oxydes colloïdales afin d'augmenter les propriétés mécaniques et de cohésion de la pierre, et d'un agent hydrophobe de type organosilane et organosiloxane afin de réduire les tensions de surface et empêcher l'eau de pénétrer dans les porosités de la pierre. Ils ont ainsi démontré une augmentation de la résistance de la pierre à la cristallisation saline ainsi que la formation d'une consolidation transparente et sans fissures, et la formation d'un coating superhydrophobe à la surface de la pierre.

#### 4.4.2. Protection des œuvres métalliques

L'efficacité des sol-gels hybrides organiques inorganiques (abréviation OIH) comme barrière de protection a déjà été démontrée, et il est envisageable de penser que de tels coatings puissent également jouer un rôle important dans le domaine de la conservation-restauration pour lequel les phénomènes de corrosion et de dégradation des objets/œuvres d'art sont souvent un problème majeur. L'attrait principal de l'emploi des OIH dans l'application du patrimoine métallique consiste en leur grande stabilité face aux radiations ultra-violet, le contrôle de la porosité qu'ils permettent et la bonne adhésion aux substrats métalliques.

Dans une étude de Bescher et al. (2003), un coating hybride organique – inorganique à base de 3-glycidoxypropyltriméthoxysilane (GPTMS), dopé en particules de silice colloïdale est appliqué au pinceau sur du cuivre et du laiton nus. Le silicium colloïdal améliore les propriétés mécaniques du revêtement tout en maintenant une bonne transparence optique. Une telle membrane hybride permet de diminuer grandement la porosité et la perméabilité du revêtement sol-gel. De plus, les matrices à base de GPTMS sont relativement simples de mise en œuvre, ce qui favorise leur emploi. L'étude montre que les solutions de GPTMS/MTMS/particules de silicium colloïdales sont faciles à appliquer au pinceau à la surface du cuivre et du laiton, et que le coating ainsi obtenu présentait une bonne résistance aux UV, et retardait l'apparition de corrosion à la surface du métal. Les auteurs ont ensuite ajouté une couche supplémentaire de coating à base de fluoropolymère, qui a pour rôle d'augmenter encore les propriétés de protection anti-corrosion du coating en conférant un caractère hydrophobes aux surfaces [108].

En 2004 débute le projet européen ARTECH pour la protection des bronzes patrimoniaux exposés en extérieur, dans le cadre duquel sont examinés les traitements à base d'alkoxy silanes comparés aux traitements traditionnellement employés dans la conservation

restauration des métaux, tels que l'Incralac® et les cires synthétiques. Divers alcoxysilanes sont appliqués à la surface de plaques de cuivre présentant une couche de produit de corrosion naturellement formée dans un environnement urbain, et sur un bronze statuaire de Bartolomeo Colleoni (Venise). Les travaux associés à cette étude, publiés par E. Joseph et al. en 2007 permettent de mettre en évidence l'efficacité de certains des alcoxysilanes étudiés dont le triéthoxy(3,3,4,4,5,5,6,6,7,7,8,8,8-tridécafluorooctyl) silane (T1) et un revêtement à base de silice de marque déposée, le SIVO clear® (T2)[131]. L'évaluation de l'efficacité des traitements, par des mesures de spectroscopie d'impédance électrochimique (EIS), montre un résultat similaire pour ces deux revêtements organosilanes (T1 et T2) avec une valeur moyenne de  $|Z|_{10\text{mHz}}$  de 10 MΩ comme mesuré pour l'Incralac®, soit d'un ordre de grandeur supérieur à celui de la couche de produits de corrosion non traitée. Ce premier résultat montre les propriétés plus résistives conférées à la couche de produits de corrosion par ces revêtements. De plus, ces deux composés conduisent également aux plus faibles modifications de l'aspect de surface, sans altérations chromatique après 8 mois d'exposition en extérieur ce qui les rend attractifs pour des applications patrimoine.

Une autre étude d'intérêt dans le domaine est celle de Balbo et al. de 2012, sur la comparaison de divers coatings alcoxysilanes pour la protection des bronzes du patrimoine [132]. Les auteurs s'intéressent au 3-mercaptoproyl-triméthoxysilane (PropS-SH) déposé sur un alliage de bronze non corrodé représentatif de la composition et de la microstructure des bronzes de la Renaissance, ensuite soumis à une exposition en solution de NaCl à 3,5% pondéral (wt) ou à une pluie acide artificielle. Avant application des traitements les surfaces de bronze sont polies avec une solution diamantée de 1 μm et rincées à l'eau puis acétone. Les courbes de polarisations obtenues montrent que le PropS-SH permet d'obtenir un film de prétraitement protecteur contre la corrosion du bronze, autant en milieu NaCl à 3,5% wt qu'en présence de pluie acide, lorsque préparé avec un temps de polymérisation suffisamment long (> 10 jours).

Ce même traitement PropS-SH est ensuite étudié par Chiavari et al.(2015), étude dans laquelle il est appliqué à des bronzes dorés corrodés par vieillissement artificiel [133]. Les échantillons traités sont exposés à une pluie artificielle (pH 3,3) sous des cycles d'humidité/séchage pendant 10 jours afin de simuler une exposition des surfaces à l'eau de pluie stagnante, mais aussi sous forme de goutte à goutte sur des cycles de mouillage/séchage afin de simuler une exposition des surfaces non abritées aux eaux de pluie. Les observations au MEB-EDX des coupes transversales des échantillons traités indiquent une baisse significative des attaques de corrosion localisées sur les surfaces exposées aux eaux de pluie artificielles, puisque les cratères de surface observés dans les coupons non traités ne sont ici pas observés. Les auteurs s'intéressent également aux concentrations en ions métalliques cuivre (Cu) et plomb (Pb) mesurés dans les eaux de pluie artificielles après

ruissellement sur les surfaces traitées, pendant 10 jours. Le calcul de l'efficacité d'inhibition, en termes de relargage d'ions métalliques, issu de ces données, permet alors aux auteurs de conclure quant à la capacité du revêtement PropS-SH à limiter la perte d'ions Cu de la surface de bronze doré et partant la corrosion.

Toujours dans le cadre de la conservation des alliages cuivreux et de la préservation des objets du patrimoine, Kiele et al. (2016) développent des coatings d'oxyde de silicium, préparés à partir de tetraethylorthosilicate (TEOS) et d'hexamethyldisiloxane (HMDS) puis dopés avec des nano particules de silice ( $\text{SiO}_2$ ) en concentration à 3%. Ces coatings sont ensuite appliqués par dip-coating à la surface de bronzes et laitons nus, non corrodés. Le revêtement hybride obtenu montre de très bonnes propriétés hydrophobes comme l'indiquent les valeurs d'angles de contact de  $140^\circ$  obtenues après vieillissement artificiel. Le coating hybride permet aussi une bonne protection aux UV ainsi qu'une protection anti-corrosion, qui est démontrée par les analyses EIS [134]. Cette étude montre donc que les coatings hybrides  $\text{SiO}_2$ / HMDS sont des systèmes de protection efficaces pour les surfaces en bronze.

Les coatings à base de Prop-SH préalablement introduits, déposés sur des cuivres et bronzes artificiellement corrodés, sont encore étudiés quelques années plus tard par Masi et al. (2018), afin d'en déterminer les propriétés d'adhérence aux surfaces métalliques, entre métal pur (Cu, Sn) et alliages (bronzes), nus et corrodés, étudiés par microscopie électronique à balayage et spectroscopie de rayons X à énergie dispersive (SEM-EDS) [135]. L'étude montre que les dépôts de film de Prop-SH sont plus épais sur du cuivre nu que sur des cuivres alliés et corrodés, sur une épaisseur homogène de 500 nm contre 300 nm. Les cartographies EDS des coupes transversales des coupons de cuivre corrodé traités indiquent une présence du silicium et du soufre (éléments du Prop-SH) plus concentrée en certains points correspondant aux cavités du substrat, ce qui indique un remplissage de ces micro-cavités par le Prop-SH. Les auteurs montrent également par des analyses de spectroscopie XPS la tendance du Prop-SH à s'oxyder formant des groupes sulfates et carboxylates à la surface des cuivres et alliages cuivreux.

Enfin, un an plus tard, une nouvelle étude de Masi sur ce composé Prop-SH démontre son efficacité protectrice sur des bronzes modernes par traitement à chaud [136]. Le revêtement est synthétisé à partir de PropS-SH avec une pureté de 95%, dissous dans une solution hydroalcolique (90/5/5 v/v ethanol/ $\text{H}_2\text{O}$ /PropS-SH), acidifiée à un pH de 4 par addition de quelques gouttes d'acide sulfurique dilué. Le sol est laissé en agitation pendant 24 h à température ambiante avant application par dip-caoting, par trempage d'une heure. Des mesures d'électrochimie conduites dans un milieu de pluie acide synthétique ont montré que le revêtement PropS-SH permettait de préserver la patine noire des bronzes corrodés ainsi

que sa microstructure et la nature de ses phases constituantes (oxyde de cuivre et sulfite de cuivre), indiquant aussi une capacité protectrice supérieure à celle d'un revêtement Incralac® après vieillissement artificiel par lixiviation.

Ces matériaux sol-gel à base de composés orthosilicatés sont donc très intéressants pour une application à la surface de cuivres et bronzes historiques, permettant, s'ils sont fonctionnalisés ou dopés de façon adaptée, une protection de ces métaux contre la corrosion tout en préservant la couche de produits de corrosion caractéristiques des œuvres du patrimoine.

### **III. Bilan – Problématique**

Les cuivres et alliages cuivreux sont des métaux employés de longue date par l'homme. Ils sont employés dans la fabrication de revêtements et de toitures dans les églises et autres monuments prestigieux de la société, ou encore dans des œuvres sculpturales. Exposés à des conditions variées en extérieur sur plusieurs siècles, ils s'altèrent et la question de leur protection face à ces dégradations se pose.

Cette revue bibliographique a permis une étude des objets patrimoniaux en cuivre et ses alliages et de leur altération dans le temps, impliquant la corrosion du métal et la formation d'une double couche d'oxydes, l'une protectrice et l'autre poreuse, ensuite soumise à des dégradations ultérieures. Les divers traitements de protection existant pour ces métaux ont également été abordés, de même que leurs effets protecteurs sur cette double couche formée par la corrosion du métal dans le temps.

Les travaux antérieurs d'Emilande Apchain sur la protection des cuivres et bronzes du patrimoine par l'acide décanoïque apportaient des premières conclusions relatives à l'effet protecteur du traitement décanoate en solution, notamment en termes d'hydrophobicité. Mais l'étude montre aussi que l'effet protecteur est lié à la pénétration du traitement dans la couche de produits de corrosion et que plus le traitement pénètre en profondeur, plus la protection est efficace. Cependant de tels résultats ne sont obtenus que par l'application par immersion du cuivre à traiter dans la solution de carboxylate, contrairement aux applications au pinceau qui pourtant sont les plus appropriées pour l'utilisation future par les conservateurs - restaurateurs. Il en découle une certaine difficulté concernant l'utilisation du traitement à base d'acide décanoïque dans le domaine du patrimoine. De plus, le traitement présente des risques de coloration bleue de la surface après un contact trop long entre le traitement et la couche de produits de corrosion.

L'intérêt croissant de l'emploi de revêtements protecteurs obtenus par voie sol-gel utilisant des composés orthosilicatés fonctionnalisés ou dopés en molécules aux propriétés spécifiques a également été étudié y compris pour leur emploi dans le cadre du patrimoine. Cependant certaines questions demeurent concernant les interactions entre ces traitements de protection et la couche de produits de corrosion du métal, en particulier sur la pénétration du traitement dans la couche et sa réactivité, ce qui pose aussi le problème de l'application la plus appropriée et efficace.

Les revêtements sol-gels orthosilicatés quant à eux se sont révélés de bons inhibiteurs de corrosion lorsque fonctionnalisés ou dopés. Mais dans le cadre du patrimoine, leur emploi est encore très restreint et la compréhension de leur pénétration dans les couches de produits de corrosion et de leur interaction avec la couche est encore incomplète. De plus, seulement un type très restreint de revêtements a été étudié sur ces couches de corrosion, se concentrant surtout sur les organosilices fonctionnalisés de type mercaptoproyloxysilane.

C'est pourquoi les travaux de recherche présentés ici se concentrent sur ces problématiques de protection contre la corrosion par les acides carboxyliques mais aussi sur la question de leur application pour la protection du cuivre et ses alliages dans le cadre du patrimoine, en utilisant les revêtements sol-gels. Plusieurs points sont abordés :

- le développement d'un nouveau traitement de protection des cuivres et alliages anciens par voie sol-gel, avec dopage en acides carboxyliques, pour faciliter l'application du traitement à base de composés carboxylés et améliorer l'efficacité du traitement ;
- l'étude de l'efficacité de ces nouveaux traitements par des analyses multi-échelles en surface et en coupe transversale en termes d'hydrophobicité et de complexation ;
- l'étude de la pénétration des traitements dans des couches de produits de corrosion représentatives de la corrosion en conditions réelles ;
- la compréhension des mécanismes en jeu lors de la pénétration et la réaction du traitement sol-gel dopé en acide carboxylique avec la couche de produits de corrosion.

Ces différents points sont développés dans les chapitres suivants.

## **CHAPITRE 2. METHODOLOGIE**

Ce chapitre porte sur la méthodologie mise en place pour le développement de cette étude des composés carboxylés comme traitement de protection des alliages cuivreux historiques corrodés, par la voie sol-gel.

Le premier point est dédié à la méthodologie choisie dans ce travail, le second porte sur le corpus expérimental et la méthode de préparation des échantillons, et le troisième point détaille les différentes techniques analytiques employées tout au long de l'étude dans l'objectif d'observer les interactions entre les traitements sol-gels dopés en acides carboxyliques développés et la couche de produits de corrosion des coupons de cuivre historiques (couches de produits de corrosion anciennes).



## I. Méthodologie

Les carboxylates de cuivre sont reconnus comme de bons agents de protection de la corrosion, en particulier ceux formés à partir de l'acide décanoïque (HC10), sujet d'étude de la thèse d'Emilande Apchain. Dans cette étude, le choix s'oriente sur des acides carboxyliques à chaînes plus courtes que l'acide décanoïque (notés HC $n$  par abréviation, avec  $n$  le nombre de carbones dans la chaîne alkyle), afin de faciliter leur insertion dans le sol-gel, et de répondre à l'objectif du développement d'un revêtement sol-gel dopé en acides carboxyliques protecteur. Les composés HC7, HC8 et HC10 ainsi que deux acides à chaînes plus courtes, les HC3 et HC5 sont ainsi sélectionnés pour le dopage des revêtements sol-gel. Le HC10, composé de référence, servira de comparaison.

Dans un premier temps, il a été choisi de tester l'efficacité de ces différents acides d'abord en solution. Les procédures de préparation des traitements des cuivres historiques sont décrites dans les parties II.1 et II.2. Les échantillons traités sont alors caractérisés en s'intéressant aux échelles macro- et micrométriques de surface afin de déterminer leur hydrophobicité de surface (mesures d'angle de contact), leur couleur (colorimétrie) ainsi que leur structure chimique (détermination de la formation de complexes organométalliques par MEB-EDX et spectroscopie  $\mu$ -Raman). Ces techniques sont plus amplement détaillées dans la partie III.

Les acides carboxyliques sont ensuite introduits dans le sol-gel, dont la base silice sélectionnée est l'orthosilicate de tétraméthyle (TMOS). On parle alors de *dopage* du sol en acides carboxyliques. Les formulations et synthèses des sol-gels sont présentées dans la partie II.2.2.1. Ces sol-gels dopés en acides sont étudiés en deux étapes.

i) D'abord sous forme de monolithes (obtenus après solidification du gel par évaporation des solvants) afin d'évaluer leurs propriétés physico-chimiques de composition par des analyses de spectroscopie Raman et de thermogravimétrie, cette dernière permettant aussi une quantification des acides dans les monolithes, mais aussi de structure par des mesures de porosité (avec l'établissement d'isothermes d'adsorption et de désorption de N<sub>2</sub> à la température de N<sub>2</sub> liquide, BET) et de rhéologie (viscosité). Ce point permet aussi d'évaluer leur capacité de relargage des acides, étudiée par une expérience de mise en contact des monolithes de sol-gels dopés avec des pastilles de brochantite de synthèse. Les analyses micrométriques de diffraction des rayons X (DRX) en transmission ensuite conduites sur ces pastilles vont permettre de caractériser la formation des carboxylates de cuivre dans la brochantite en fonction du temps de contact entre les deux matériaux.

ii) Ensuite en application par dip-coating à la surface des coupons de cuivre (partie II.2.3), afin d'étudier d'abord les propriétés de surface, en termes d'hydrophobicité, de couleur et de

composition, en s'intéressant aux échelles macrométriques (angle de contact, colorimétrie) et micrométriques (spectroscopie Raman et MEB-EDX). Enfin, ce sont les morphologies et les propriétés de structure dans les couches de produits de corrosion des coupons traités qui sont étudiées par des analyses en coupe transversale, d'abord à l'échelle macrométrique (MO, thermogravimétrie ATG), puis micrométrique, en s'intéressant à leur composition physico-chimique (MEB-EDX, ATG) et leur structure cristalline (MEB-EDX et spectroscopie  $\mu$ -Raman). Ces méthodes de caractérisation sont décrites dans la partie III. suivante.

La méthodologie et l'ensemble des techniques d'investigation utilisées sont présentées dans le schéma récapitulatif en Figure 15 ci-après.

### Caractérisation des Coupes transverses des CPC

#### Caractérisations chimiques

MO/MEB	Morphologie
EDS	Composition élémentaire
Spectroscopie $\mu$ -Raman	Structure cristalline

### Caractérisation des Surfaces des CPC

#### Caractérisations physiques

Angle de contact	Hydrophobicité de la couche
Colorimétrie	Gradient de couleur
Porosimétrie BET	Volume poreux Taille des pores

#### Caractérisations chimiques

MO/MEB	Morphologie
Thermogravimétrie ATG	Composition chimique
EDS	Composition élémentaire
Spectroscopie $\mu$ -Raman	Structure cristalline

### Caractérisation de la cinétique de migration traitement/CPC

#### Caractérisations chimiques

DRX	Structure cristalline
-----	-----------------------

### Caractérisation des Sol-Gels

#### Caractérisations physiques

Rhéologie	Viscosité Temps de gel
-----------	---------------------------

### Caractérisation des Monolithes de Sol-Gels

#### Caractérisations physiques

Porosimétrie BET	Volume poreux Taille des pores
------------------	-----------------------------------

#### Caractérisations chimiques

Thermogravimétrie ATG	Composition chimique
Spectroscopie $\mu$ -Raman	Structure

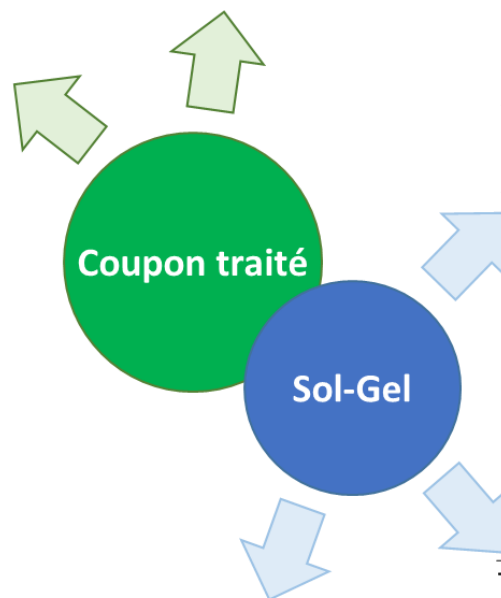


Figure 15: schéma récapitulatif de la démarche analytique conduite sur les sol-gels et les coupons de cuivre traités, pour l'observation de la couche de produits de corrosion (CPC)

## II. Corpus expérimental et préparation des échantillons

### 1. Corpus expérimental

#### 1.1. Description

Tout ce travail de recherche est mené sur la même série d'échantillons historiques provenant de plaques de cuivre de la toiture de l'église de Saint-Martin de Metz, France (Figure 16).

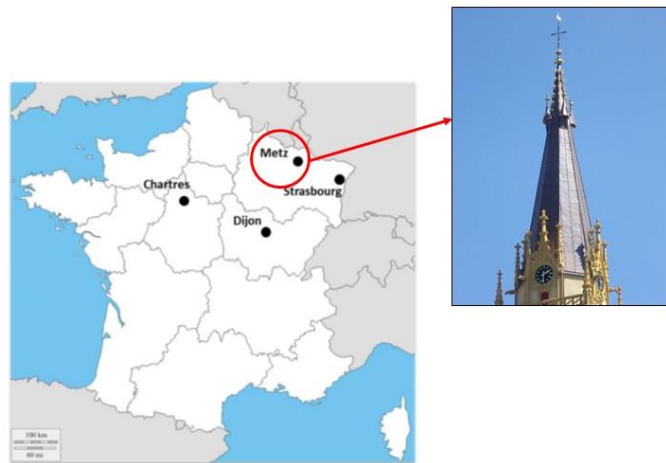


Figure 16: photographie de la toiture de l'église de Saint Martin de Metz, et sa localisation géographique en France

Ces plaques de cuivre issues de la toiture de l'église de Saint-Martin de Metz sont datées du 19<sup>ème</sup> siècle. Un incendie survenu en 1877 entraîne le remplacement de la toiture de l'église en 1879 [137]. C'est pourquoi il est possible de dater ces plaques d'une centaine d'années. Elles permettent une étude des traitements testés sur des couches de produits de corrosion formée naturellement sur une centaine d'année environ, en milieu extérieur. Afin de mieux situer l'environnement dans lequel ces plaques ont été exposées, les données climatiques annuelles observées à Metz sont relevées dans le Tableau 3.

Tableau 3: données climatiques annuelles à Metz relevées entre 1981 et 2010 (données Météo France)

	Metz
Température minimale	6,4 °C
Température maximale	15 °C
Hauteur de précipitations	757,8 mm
Nombre de jours avec précipitations	123,0 j
Durée d'ensoleillement	1640,4 h
Nombre de jours bon ensoleillement	51,7 j
Distance à la mer	350 km

## 1.2. Coupons de cuivre type

Les plaques de cuivre de Metz sont redécoupées afin d'obtenir des coupons au format type de 1,5 cm x 1,5 cm. Un coupon type non traité utilisé comme échantillon de référence est présenté dans la Figure 17 ci-dessous.



Figure 17: photographie d'un coupon de cuivre de 1,5x1,5cm, découpé dans la plaque de cuivre historique de la toiture de Metz, et représentatif des coupons types utilisés tout au long de cette étude ; avec mire en noir et blanc

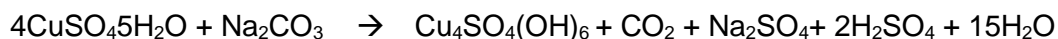
## 1.3. Synthèse des phases de référence

Certaines parties de cette étude requièrent l'emploi de phases de synthèse. Ces phases sont nécessaires à l'établissement de références analytiques en spectroscopie Raman dans le but de procéder ensuite à des comparaisons avec les données obtenues sur les échantillons traités.

Il s'agit de brochantite pour la référence de la couche externe de produits de corrosion des coupons de cuivre, et de carboxylates de cuivre, pour les futurs complexes organométalliques dont la formation est attendue après réaction entre le traitement sol-gel dopé en acide carboxylique et la brochantite de la couche de produits de corrosion (CPC). Ces produits n'étant pas commercialisés, il a été nécessaire de les synthétiser en laboratoire afin de constituer des données de référence.

### 1.3.1. Brochantite de synthèse

La synthèse de la brochantite est faite d'après le mode opératoire décrit par Kratschmer & al. dans la littérature [4]. L'équation de la réaction de synthèse est la suivante :



Dans un premier temps, une solution de  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  à 0,1M est préparée en dissolvant 0,53 g de  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  (SigmaAldrich©) dans 50 mL d'eau et une solution de  $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$  à 0,1 M est préparée en dissolvant 5 g de  $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$  (SigmaAldrich©) dans 200 mL d'eau.

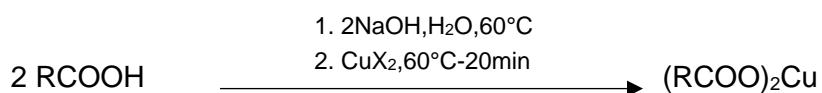
Dans un second temps, la solution de  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  est ajoutée très lentement (4 mL/min) à la solution de  $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$  sous agitation vive. Le précipité bleu/vert formé, la brochantite  $\text{Cu}_4\text{SO}_4(\text{OH})_6$ , est ensuite récupéré par centrifugation, rincé trois fois à l'eau puis séché à l'étuve à 60°C pendant 24h. La poudre de cette phase de brochantite de référence est ensuite

conditionnée en pastilles à l'aide d'une presse hydraulique manuelle SPECAC® et d'un moule à pastiller d'un diamètre de 10 mm, utilisé avec une pression de 5 tonnes.

### 1.3.2. Carboxylates de cuivre de synthèse

Les carboxylates de cuivre synthétisés pour cette étude sont les suivants : le décanoate de cuivre (CuC10), l'octanoate de cuivre (CuC8) et l'heptanoate de cuivre (CuC7), obtenus à partir de la déprotonation en solution aqueuse sodée des acides carboxyliques HC10, HC8 et HC7 correspondants. Les acides carboxyliques utilisés proviennent de chez Sigma Aldrich et sont sous forme liquide, mis à part le HC10, qui, lui, est solide. Ils présentent une pureté de 99%.

La réaction de synthèse suivie est celle décrite dans la littérature par L. Robinet (2013) [138] :



La synthèse des carboxylates de cuivre est faite ici en s'appuyant principalement sur le protocole présenté dans la thèse de C. Santaro [139] qui explique le procédé pour de nombreux acides carboxyliques, en fonction des longueur et parité de chaîne des acides.

Les équations de la réaction de synthèse pour un acide carboxylique HC<sub>n</sub> sont les suivantes:

1.  $\text{HC}_n + \text{NaOH} \rightarrow \text{NaC}_n + \text{H}_2\text{O}$
2.  $2\text{NaC}_n + \text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{Cu}(\text{C}_n)_2$

La synthèse se fait en trois temps : i) préparation d'une solution de NaC<sub>n</sub> 1M par dissolution de l'acide dans une solution de NaOH (1M) ; ii) préparation d'une solution de CuSO<sub>4</sub>H<sub>2</sub>O à 0,1M et iii) ajout goutte à goutte de la solution de NaC<sub>n</sub> 1M à la solution de CuSO<sub>4</sub>H<sub>2</sub>O à 0,1M et formation du précipité de Cu(C<sub>n</sub>)<sub>2</sub>.

L'acide carboxylique (2 équivalents) est solubilisé à chaud (60°C) dans 50 mL d'une solution aqueuse d'hydroxyde de sodium (NaOH à 0.05 mol.L<sup>-1</sup>, 2 équivalents) pour obtenir une concentration finale en carboxylate de 0.05 mol.L<sup>-1</sup>. La solution est maintenue à 60 °C sous agitation pendant 1 heure, afin de bien déprotoner l'acide.

Ensuite le composé CuSO<sub>4</sub> 5H<sub>2</sub>O (1 équivalent) est ajouté à la solution, tout en continuant à chauffer à la même température pendant 20 minutes.

Les carboxylates de cuivre des acides HC<sub>n</sub> sont obtenus par précipitation sous forme de poudre, et récupérés ensuite par filtration et lavage à l'eau distillée (trois fois). Les produits finaux sont ensuite séchés à l'étuve à 60°C pendant 24h.

## 1.4. Synthèse des solutions traitantes à base d'acides carboxyliques

La synthèse des solutions traitantes en acides carboxyliques a été réalisée en suivant les protocoles expérimentaux des différentes études citées précédemment. Les conditions opératoires suivies sont les suivantes : l'acide carboxylique HCn est dissout dans un mélange eau (pure) : acétone (SigmaAldrich) à 50:50 v/v (soit de 0,553:0,447 en fraction molaire) avec des concentrations d'acides carboxyliques HC3, HC5, HC7 et HC8 de 90g/L, et de 30g/L pour le HC10, dictées par la concentration limite de dissolution dans le mélange eau:acétone 50:50 v/v. Compte-tenu des masses molaires des HCn, les concentrations molaires sont respectivement égales à 1,215, 0,881, 0,691, 0,624 et 0,174 mol.L<sup>-1</sup> pour HC3, HC4, HC5, HC8 et HC10. Le Tableau 4 présente les propriétés chimiques et masses molaires des acides HC3, HC5, HC7, HC8 et HC10, ainsi que leur condition de dilution respectives dans le mélange eau : acétone 50/50v, pour 50mL de solution. Les acides sont obtenus chez Sigma-Aldrich®.

Tableau 4: conditions d'expérience pour la préparation des solutions en HC3, HC5, HC7, HC8 et HC10, en milieu acide (eau : acétone 50:50 v/v), et leurs propriétés chimiques

	Données produit			Solubilité (mg/mL)		Concentration (g/L)	Concentration (mol/L)	Solvant	Quantité produit					
	masse molaire M (g/mol)	densité d (g/mL)	pKa	dans eau	dans acétone	acide [HCn]	acide [HCn]	eau-acétone % (en volume)	masse acide m(HCn) (g)	volume acide (mL)	vol. eau Veau(L)	vol.acétone Vac(L)	vol.total Vtot(L)	acétone % massique
HC3	74,079	0,995	4,88	100	soluble	90	1,215	50-50	4,5	4,523	0,025	0,025	0,05	44,7
HC5	102,133	0,939	4,84	24	soluble	90	0,881	50-50	4,5	4,792	0,025	0,025	0,05	44,7
HC7	130,187	0,9181	4,4	2,82	soluble	90	0,691	50-50	4,5	4,902	0,025	0,025	0,05	44,7
HC8	144,21	0,91	4,89	0,79	soluble	90	0,624	50-50	4,5	4,945	0,025	0,025	0,05	44,7
HC10	172,26	0,893	4,9	0,15	soluble	30	0,174	50-50	2,7	3,024	0,025	0,025	0,05	44,7

## 1.5. Synthèse sol-gel à base d'acides carboxyliques

### 1.5.1. Synthèse sol-gel TMOS et TMOS dopés en acides carboxyliques

La matrice silice choisie est l'orthosilicate de tétraméthyle (TMOS). Elle a été précédemment décrite dans le chapitre 1. Le sol-gel se compose d'un initiateur de réaction (l'eau), d'un solvant (l'acétone) et du réticulant (le TMOS). Les proportions de chacun de ces composants pour la synthèse du sol-gel TMOS sont indiquées dans le Tableau 5 ci-dessous. Toutes les synthèses sont réalisées pour un volume total de sol de 20 mL. Le TMOS et les acides proviennent de chez SigmaAldrich, avec une pureté ≥98% pour le TMOS, et de 99% pour les acides.

Tableau 5: quantités de produits nécessaires pour la formulation du sol-gel TMOS

TMOS					
milieu acide					
TMOS/Méthanol/H2O = 1/4/4					
Réactif	Vol (mL)	d (g/mL)	PM (g)	mole	ratio (N)
TMOS	7,770	1,023	152,22	0,0522	1
Méthanol	8,459	0,791	32,04	0,2088	4
H2O	3,763	1	18,02	0,2088	4

L'incorporation des acides carboxyliques HC7, HC8 et HC10, au sol-gel, se fait suivant la même formulation de base que pour la synthèse de sol-gel TMOS seul, à laquelle vient s'ajouter l'acide carboxylique. Le sol-gel se compose alors d'un initiateur de réaction (l'eau), d'un solvant (l'acétone), du réticulant (le TMOS) et d'un dopant inhibiteur de corrosion (l'acide carboxylique HCn). Les proportions de chacun de ces composants pour la synthèse des sol-gels TMOS dopés en acides HC7, HC8 et HC10, notés TC7, TC8 et TC10, sont indiquées dans le Tableau 6 ci-dessous. Toutes les synthèses sont réalisées pour un volume total de sol de 20 mL.

Tableau 6: quantités de produits nécessaires pour la formulation des sol-gels dopés en acide HC7, HC8 et HC10, les sol-gels TC7, TC8 et TC10

<b>TC7</b>						
milieu acide						
TMOS/Acétone/Acide/H2O = 1/4/0,34/8						
Réactif	Vol (mL)	d (g/mL)	PM (g/mol)	mole	ratio	[c] (g/L)
TMOS	4,854	1,023	152,22	0,0326	1	24,83
Acétone	9,593	0,79	58,08	0,1305	4	37,89
Ac. C7	1,573	0,918	130,19	0,0111	0,34	7,22
H2O	4,703	1	18,02	26,10 10 <sup>-2</sup>	8	23,43

<b>TC8</b>						
milieu acide						
TMOS/Acétone/Acide/H2O = 1/4/0,34/8						
Réactif	Vol (mL)	d (g/mL)	PM (g/mol)	mole	ratio	[c] (g/L)
TMOS	4,854	1,023	152,22	0,0326	1	24,83
Acétone	9,593	0,79	58,08	0,1305	4	37,89
Ac. C8	1,742	0,918	144,21	0,0111	0,34	8,00
H2O	4,703	1	18,02	26,10 10 <sup>-2</sup>	8	23,43

<b>TC10</b>							
milieu acide							
TMOS/Acétone/Acide/H2O = 1/4/0,34/8							
Réactif	Vol (mL)	masse (g)	d (g/mL)	PM (g/mol)	mole	ratio	[c] (g/L)
TMOS	4,854	—	1,023	152,22	0,0326	1	24,83
Acétone	9,593	—	0,79	58,08	0,1305	4	37,89
Ac. C10	1,573	1,912	0,918	172,26	0,0111	0,34	9,55
H2O	4,703	—	1	18,02	0,0261	8	23,43

Les synthèses sont réalisées sous agitation constante dans un ballon de 50 mL à bain marie, à 50°C.

Les synthèses sol-gel et les monolithes obtenus sont caractérisés par les techniques d'analyses couramment utilisées pour la détermination de leurs propriétés, à savoir : leur porosité, étudiée par l'adsorption et désorption de N<sub>2</sub>, leur viscosité, obtenue par des mesures



de rhéologie, la composition en masse par des études de thermogravimétrie ATG, et leur composition chimique par des analyses de spectroscopie Raman (cf partie III. suivante).

### 1.5.2. Synthèse des monolithes de sol-gel TMOS et TMOS dopés en acides carboxyliques

Les monolithes de sol-gel dopés sont des blocs de sol-gel que l'on obtient par séchage du sol dans des conditions contrôlées de température et d'humidité relative qui vont permettre la formation de matériaux aux porosités variables, adaptables aux molécules d'acides carboxyliques introduites.

Deux types de monolithe sont synthétisés : le sol-gel à base de TMOS seul, afin d'avoir une référence de la matrice sol-gel neutre, sans ajouts extérieurs, et les sol-gels dopés en composés carboxylés HC7, HC8 et HC10.

Une fois le sol-gel synthétisé d'après le protocole précédemment décrit, il est déversé dans des cuves spectroscopiques de 4 cm de haut x 1 cm de large x 0,4 cm d'épaisseur (soit un volume de 1,6 cm<sup>3</sup>), par quantité de 1,6 mL de sol par cuve, puis mis à sécher dans un dessiccateur sous flux d'azote avec une humidité contrôlée. Une deuxième série de monolithes est préparée dans des moules cylindriques de 3 cm de diamètre et un volume de 1,3 mL de sol. Le séchage s'effectue sous flux contrôlé d'azote et progressif, en abaissant par paliers l'humidité relative (HR). L'humidité relative (HR) est d'abord fixée à 90% dans le dessiccateur puis, lorsque cette valeur de consigne est atteinte, l'HR est abaissée à 70%, et ainsi de suite par paliers à 50%, 30%, puis 10% et enfin < 5% d'HR. Quand l'HR est inférieure à 5%, équivalent à une atmosphère sèche, le séchage est terminé. Ce séchage progressif prend entre 40 et 60 jours.

## **2. Protocole de préparation des échantillons**

### 2.1. Application des solutions traitantes à base d'acides carboxyliques aux coupons de cuivre par immersion

Les coupons types de cuivre historique sont immergés dans les solutions à base d'acides carboxyliques de sorte à recouvrir la totalité des coupons. Les bords des échantillons ne sont pas protégés. Après immersion, les coupons sont laissés à sécher à l'air ambiant.

Les coupons sont immergés suivant différentes durées (10 min, 30 min, 1h et 2h) afin d'évaluer l'influence du temps d'immersion sur la protection du traitement.

## 2.2. Application des traitements sol-gels dopés à base d'acides carboxyliques aux coupons de cuivre par dip-coating

Le dip-coating est une technique de trempage dans une solution, qui va permettre d'obtenir un revêtement très fin et homogène sur la surface traitée. Le dip-coating est réalisé en 1 et 2 trempages (-1d et -2d) d'après le procédé suivant : un trempage d'une minute dans le sol-gel liquide suivi d'un séchage dans la chambre de dip-coating de 10 minutes et pour les -2d, un second trempage après les 10 premières minutes de séchage, de 1 min, suivi d'un nouveau séchage de 10 min dans la chambre de dip-coating.

L'appareil utilisé est un dip-coater constitué d'un bras mécanique terminé par une pince qui permet de bloquer l'échantillon et, par un mouvement mécanique de montée-descente, de déplacer l'échantillon de haut en bas, permettant son trempage dans la solution de sol-gel disposée dans un bécher de 20 mL placé sous le bras (voir Figure 18). Le système est placé dans une chambre sous température et humidité relative (HR) contrôlées, ce qui permet de régler ces deux paramètres de sorte à obtenir le coating sol-gel souhaité, ici fixés à 40% d'HR et 20°C.



*Figure 18: photographie du dip-coater, avec le bras mécanique et le système de contrôle de la température et de l'humidité relative dans la chambre de dip-coating, et le bécher conteneur du sol-gel*

Les coupons de cuivre de 1,5 x1,5 cm<sup>2</sup> sont utilisés sans protéger les bords, comme dans le cas des applications par immersion en solution. Ils sont préparés suivant une méthodologie simple qui permet de placer le coupon à traiter dans la pince du dip-coater sans abîmer la surface de cuivre corrodé. Pour cela, une extrémité de feuille d'aluminium semi-rigide est scotchée au dos des coupons au moyen d'un scotch double face, et l'autre extrémité, dépassant du coupon peut alors être pincée entre les dents de la pince du dip-coater (voir Figure 19).



Figure 19: photographie d'un coupon préparé pour le dip-coating, avec système d'attache pour le pincage du coupon sans endommagement de la surface

Pour l'étape de trempage du coupon dans le sol-gel traitant, le sol-gel est synthétisé suivant le protocole expérimental décrit plus haut et réalisé au temps d'application déterminé.

### 2.3. Préparation de coupes transversales pour les caractérisations physico-chimiques

Le coupon est d'abord mis en résine Epofix, dans un moule tubulaire de 2,5 cm de diamètre par 1 cm de haut. Après 24h de séchage et la résine sèche, le bloc de résine contenant le coupon est ensuite découpé en son milieu au moyen d'une scie de précision, de sorte à exposer le coupon dans son épaisseur. Un schéma représentatif de ces étapes est présenté en Figure 20.

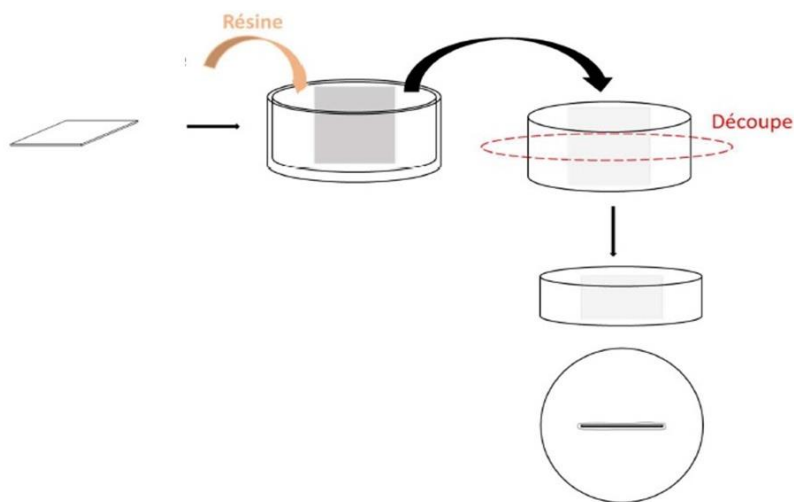


Figure 20: schéma représentatif de la préparation des coupes de cuivre en coupe transversale, avec la mise en résine suivie de la découpe du bloc de résine et du coupon dans l'épaisseur

La nouvelle surface obtenue, qui présente l'échantillon dans son épaisseur, est alors polie à l'eau (les traitements carboxylates étant solubles dans l'éthanol) au papier abrasif carbure de silicium (SiC, de 800 à 4000 $\mu\text{m}$ ) d'abord, puis sur disque velours avec deux solutions de suspensions diamantées (3 et 1  $\mu\text{m}$ ).

## 2.4. Dispositif d'étude de la migration des composés sol-gels dopés dans la brochantite de synthèse

Le montage de migration mis en place entre les pastilles de brochantite synthétique et les monolithes de sol-gel dopé en carboxylates a pour but l'évaluation de la cinétique du phénomène de migration des composés carboxylés depuis le sol-gel dopé en acide carboxylique vers la couche de produits de corrosion (CPC). Cette évaluation est faite par des analyses de diffraction des rayons X (DRX) qui vont permettre d'observer la formation de carboxylates de cuivre à la surface des pastilles de brochantite en fonction du temps (technique détaillée en partie III).

Cette expérience reposant sur l'analyse DRX des pastilles de brochantite, le support doit être adapté au faisceau de rayon X et au porte échantillon de l'appareil. C'est donc un support métallique de 3,5 cm de long par 2 mm de haut, avec des encoches circulaires de 10 mm de diamètre sur toute l'épaisseur du support qui est utilisé. Un film de scotch Kapton est appliqué sous le dessous du support métallique, ce qui permet de déposer les pastilles de brochantite de 10 mm de diamètre et de 2,1 à 2,3 mm d'épaisseur dans ces encoches. Les monolithes de sol-gel dopé en Cn sont ensuite déposés à la surface de ces pastilles de brochantite et maintenus en contact par du para-film. Un schéma représentatif du montage est présenté dans la Figure 21 ci-après.

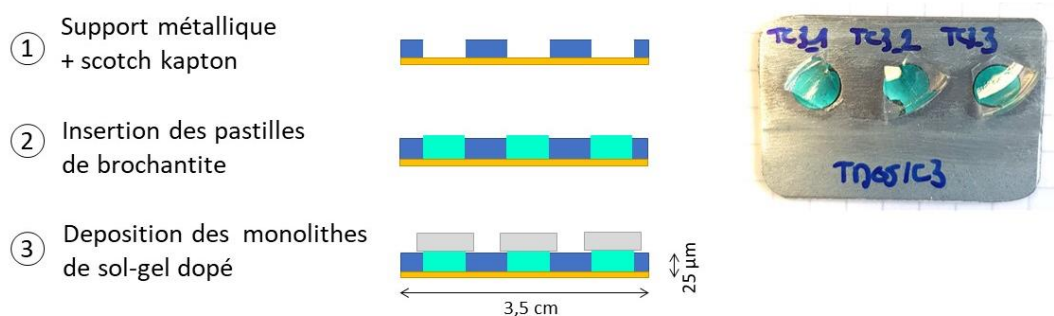


Figure 21: schéma du montage d'étude de la migration des composés sol-gel dopés en carboxylate dans une pastille de brochantite, avec une représentation en coupe du système « support métallique + scotch Kapton + pastilles brochantite de synthèse + monolithes de sol-gels dopés en acide » ; accompagné de la photographie de face du montage réalisé

L'épaisseur des pastilles de brochantite est dictée par la DRX en transmission, qui nécessite un matériau très fin (épaisseur moyenne = 22 μm) afin de laisser passer le faisceau d'énergie. Chaque expérience de mise en contact est effectuée sur une série de 3 pastilles, pour des raisons de reproductibilité des résultats.

## 2.5. Suivi de l'hydrophobicité des surfaces dans le temps

L'évolution de l'hydrophobicité des surfaces dans le temps est évaluée par des mesures d'angle de contact (technique décrite dans la partie suivante III.) avec la mise en place d'une série de coupons traités et conservés dans un dessiccateur sous flux d'air sec contrôlé, fixé à 60% d'humidité relative (HR) et à température ambiante ( $T_{amb}$ ). Cette expérience permet de conserver les coupons dans des conditions proches des conditions extérieures.

La série de coupons traités consiste en des coupons traités avec les 4 types de traitements sol-gels : TMOS, TC7, TC8 et TC10, -1d et -2d. Chaque traitement est effectué sur trois coupons pour des raisons de reproductibilité des analyses. L'ensemble de cette série de coupons dans son dessiccateur de conservation est présenté dans la Figure 22.



*Figure 22: photographie des coupons de cuivre traités et rangés dans le dessiccateur avec système de réglage du flux d'air humide, réglé à 60% d'HR*

Chacun de ces coupons est soumis à une mesure d'angle de contact une fois par mois pendant 6 mois.

## **III. Techniques analytiques**

### **1. Techniques d'analyses globales**

Dans un premier temps, les échantillons sont analysés en surface par un ensemble de techniques de mesures physiques et d'analyses chimiques qui sont présentées dans cette partie.

## 1.1. Angle de contact

L'angle de contact (CA) fait partie des mesures physiques conduites sur la surface des coupons traités. C'est une valeur qui permet d'apporter une information relative à l'hydrophobicité des surfaces, et qui repose sur le principe de la mesure de l'étalement d'un liquide sur une surface [140]. Sa valeur se calcule par la loi de Young-Dupré qui décrit l'angle de contact ( $\theta$ ) comme suit :

$$\cos \theta = \frac{\gamma_{SV} - \gamma_{SL}}{\gamma_{LV}}$$

Avec  $\gamma_{SV}$ ,  $\gamma_{SL}$  et  $\gamma_{LV}$  qui désignent respectivement les tensions superficielles des interfaces solide/vapeur, solide/liquide et liquide/vapeur.

La Figure 23 illustre cette méthode de détermination de l'angle de contact, avec la représentation d'une goutte de liquide à la surface d'un solide.

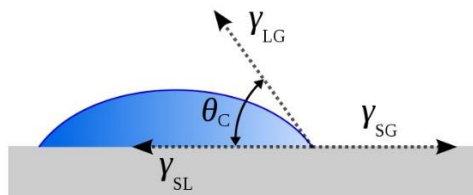


Figure 23: schéma représentatif des angles  $\gamma_{SV}$ ,  $\gamma_{SL}$  et  $\gamma_{LV}$  mesurés pour le calcul de  $\theta$ , l'angle de contact [140]

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

Pour ce test, plusieurs paramètres doivent être fixés et maintenus ensuite constants pour l'étude de tous les échantillons à venir [142] :

- La température, la pression et l'humidité relative : ce qui permettra de limiter des variations liées aux conditions ambiantes. Les tests seront donc faits sur les coupons par séries afin d'avoir, pour une même série, des mesures effectuées dans les mêmes conditions et donc une comparaison possible entre les différents coupons de cette même série.
- La quantité d'eau déposée : fixée à 2  $\mu\text{L}$ . valeur fixée afin de s'assurer de la reproductibilité et de la comparaison possible entre les différentes mesures, puisque l'angle de contact varie en fonction de la quantité d'eau déposée à la surface.

- La durée d'attente entre le dépôt de la goutte et l'acquisition de la mesure : fixée à 10 secondes. Ceci permet d'avoir un même temps d'étalement de la goutte à la surface de tous les échantillons.

L'acquisition des résultats est faite au moyen d'un goniomètre et du logiciel SCA20, avec la technique de la *goutte sessile* (Figure 24). Les valeurs d'angle de contact sont ensuite exploitées au moyen du logiciel *Origin*.

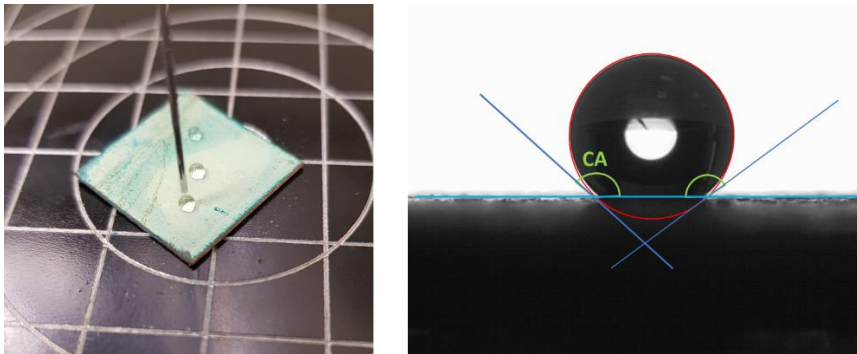


Figure 24: dépôt d'une goutte de  $2\mu\text{L}$  à la surface d'un coupon de cuivre traité par dip-coating de sol-gel TC8 (à gauche) et mesure de l'angle de contact avec le logiciel SCA20 (à droite)

## 1.2. Colorimétrie

La colorimétrie est une technique d'analyse spectrale qui repose sur un phénomène physique, celui de l'interaction de la lumière et de la matière. Pour une surface donnée, l'apparence colorée est due à la réflexion du flux lumineux de la source de lumière par l'objet observé. Cette source de lumière est composée de rayonnements électromagnétiques dont une gamme relativement étroite de longueur d'onde sensiblement comprise entre 380 et 780 nm, et est susceptible de stimuler l'œil (domaine du visible). En pratique, on utilise généralement une bande de 400 à 700 nm. Lors de l'interaction lumière/matière, différents phénomènes sont mis en jeu (Figure 25):

- le rayonnement incident (1) éclaire l'objet. Il provient d'une source lumineuse dont une caractéristique principale est son spectre qui correspond à la densité d'énergie en fonction de la longueur d'onde ;
- le rayonnement transmis (3) est la part de rayonnement lumineux passant à travers l'objet. Le spectre de transmission est aussi caractéristique de l'objet. Dans le cas d'un objet totalement opaque, il n'y a pas de transmission ;
- le rayonnement absorbé (4) correspond à la part d'énergie absorbée par l'objet et généralement transformée en chaleur ;
- le rayonnement réémis (2) par l'objet peut se décomposer en 2 lobes de diffusion (Figure 26): i) la composante diffuse qui correspond à la réflexion de type lambertien, l'énergie est

réémise également dans toutes les directions (cette réflexion contient l'information liée à la couleur de l'objet) et ii) la composante spéculaire qui, dans le cas d'un objet brillant, est principalement renvoyée symétriquement par rapport à la normale à la surface (il s'agit du reflet ou encore de la réflexion directe. Si l'objet est mat, cette réflexion se produit dans toutes les directions).

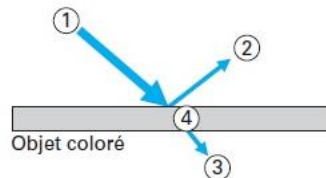


Figure 25: interaction lumière/matière [141]

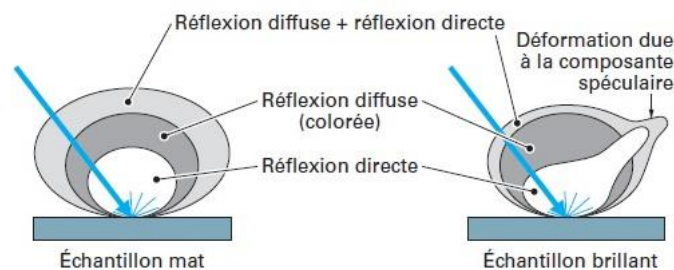


Figure 26: réflexion diffuse et composante spéculaire [141]

Certains appareils permettent de mesurer la couleur de l'objet avec ou sans la composante spéculaire. On nomme ces deux modes SCI (*Specular Component Included*, composante spéculaire incluse) et SCE (*Specular Component Excluded*, composante spéculaire exclue). Dans le cadre de la colorimétrie de surface, on ne s'intéresse qu'au rayonnement réfléchi, en supposant, généralement, que l'objet est opaque.

La CIE (Commission internationale de l'éclairage) a proposé un système qui repose sur le fait qu'une couleur est définie à partir de trois facteurs : source – objet – observateur, et qu'elle s'inscrit dans un espace défini, le système CIELAB, où une couleur est définie par un système de trois coordonnées : soit des coordonnées cartésiennes  $L^*$ ,  $a^*$ ,  $b^*$  ; soit des coordonnées cylindriques  $L^*$ ,  $C^*$ ,  $h$  ; avec  $L^*$  la clarté psychométrique (entre 0 et 100),  $a^*$  la position chromatique sur un axe vert-rouge (entre -100 et 100),  $b^*$  la position chromatique sur un axe bleu-jaune (entre -100 et 100),  $C^*$  la saturation (entre 0 et 100), et  $h$  l'angle de teinte (entre  $0^\circ$  et  $360^\circ$ ) [141]. On retrouve une représentation classique d'une couleur par trois valeurs, une liée à la clarté ( $L^*$ ) et deux associées à la chromaticité ( $a^*$ ,  $b^*$  pour les coordonnées cartésiennes et  $C^*$ ,  $h$  pour les coordonnées cylindriques).



Dans ce système CIELAB, il est ainsi possible de comparer deux couleurs, en déterminant un différentiel, de couleur, qui peut être caractérisé par la distance entre les deux points représentant les deux couleurs. Le différentiel s'exprime en unités NBS (*National Bureau of Standards*). Il se décompose comme suit :

$$\Delta E = \sqrt{dL^{*2} + da^{*2} + db^{*2}}$$

$\Delta E^*$  écart total ;  $dL^*$  écart de clarté psychométrique ;  $da^*$  écart dans le sens vert-rouge ;  $db^*$  écart dans le sens bleu-jaune.

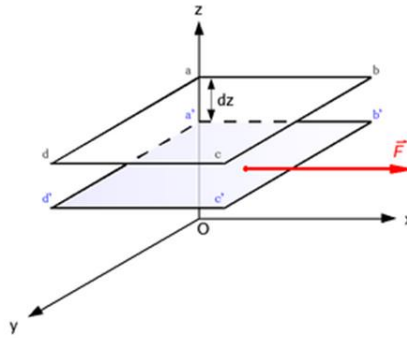
Dans le cadre de cette étude, c'est un spectrophotomètre CM2600D de la marque Konica Minolta qui est utilisé pour les mesures de colorimétrie, avec une bande spectrale de 400 à 700-nm, en configuration d/8, avec une ouverture de 8 mm et une calibration du blanc faite avec une plaque blanche CM-A415 de chez Minolta. Les acquisitions sont réalisées au moyen du logiciel Spectra Magic 3.5. Les mesures sont faites en mode SCI et SCE, et les deux types de mesures aboutissant sensiblement aux mêmes résultats ici, ce ne sont que les mesures SCE qui sont présentées dans ces travaux, car supposées plus appropriées pour des mesures de couleur sur des surfaces métalliques, avec 0% d'UV, une source de lumière D65 et un angle d'observateur de 10°. Pour chaque type de traitement évalué, les mesures de colorimétrie sont conduites sur 3 coupons, avec 5 mesures moyennées faites à la surface de chaque coupon. Les données sont traitées suivant le système CIELAB, dans *Origin*.

### 1.3. Rhéologie : mesures de viscosité

La viscosité peut être définie comme l'ensemble des phénomènes de résistance au mouvement d'un fluide pour un écoulement avec ou sans turbulence. La viscosité diminue la liberté d'écoulement du fluide et dissipe son énergie. Généralement la viscosité est caractérisée par la viscosité dynamique, grandeur physique la plus communément utilisée qui représente, à l'échelle macroscopique des chocs moléculaires, les chocs élastiques.

Dans le cas unidimensionnel, par exemple un écoulement de Couette de fluide incompressible, la viscosité dynamique peut être définie en considérant deux couches d'un fluide notées abcd et a'b'c'd', la couche abcd étant animée d'une vitesse relative à a'b'c'd' notée  $dv$  et dérivée suivant  $x$ . Une force de frottement  $F$  s'exerce sur la couche a'b'c'd' séparée de  $dz$  et d'une surface  $S$ . Le rapport de cette force  $F$  sur la surface  $S$  est la contrainte ( $\tau$ ). La viscosité dynamique  $\eta$  intervient dans la relation entre la norme de cette force  $F$  et le taux de cisaillement  $dv/dz$  ( $\gamma'$ ), et  $S$  la surface de chaque couche :

$$F = \eta \cdot S \cdot \left( \frac{dv}{dz} \right)$$



Dans le Système international d'unités (SI), la viscosité dynamique  $\eta$  se mesure donc en pascals secondes (Pa.s).

Le suivi de viscosité a été fait au moyen d'un viscosimètre rotationnel de laboratoire ANTON PAAR-PHYSICA MCR 301C modèle P50-1 à géométrie conique. La plage du micro couple est comprise entre 0,1  $\mu\text{Nm}$  et 200 mNm avec une résolution de 0,001  $\mu\text{Nm}$ , la plage du déplacement angulaire est comprise entre 0,01  $\mu\text{rad}$  à l' $\infty$ , avec une résolution de 0,01  $\mu\text{rad}$  et une vitesse mesurable de  $10^{-7}$  à 300  $\text{rad}\cdot\text{s}^{-1}$  pour un temps d'asservissement de 20-30 ms. La reconnaissance des géométries de mesures est contrôlée par TOOLMASTER™. Les mesures ont été faites en travaillant à déformation imposée réelle (taux de cisaillement  $\dot{\gamma}$ ) fixé à 99,999  $\text{s}^{-1}$ . Les mesures sont effectuées sur les sols en cours de synthèse à 50°C sur des prélèvements de 600  $\mu\text{L}$  de sol, prélevés toutes les 10-15 min puis analysés sur le banc de mesure du rhéomètre à température ambiante. Chaque analyse pour chaque prélèvement est constituée d'une série de 20 mesures espacées de 20 s, soit un total d'analyse par prélèvement de 400 s. Le suivi de viscosité permet d'obtenir une courbe de l'évolution de la viscosité en fonction du temps.

Dans ce travail, un suivi de viscosité a été conduit sur les différentes formulations sol-gel synthétisées afin de déterminer leur temps de gel, temps correspondant au point de gel qui, en chimie des polymères, correspond à un changement abrupt de la viscosité de la solution contenant les composés polymères et à la gélification de cette solution polymérique, traduite par une perte de fluidité. Lors d'un suivi de viscosité d'une solution à base de composés silicés la viscosité en fonction du temps va avoir une augmentation lente puis en quelques minutes une augmentation brutale qui va être indicative du temps de gel [143]. Le temps de gel est donc déterminé graphiquement en se plaçant au milieu de la série de points qui présente une augmentation brutale des valeurs de la viscosité.

#### 1.4. Porosité et théorie Brunauer-Emmett-Teller (BET)

La porosité correspond aux vides, dits pores, dans un matériau solide. Elle peut être estimée par une valeur numérique ( $\varphi$ ) correspondant au rapport entre le volume des vides ( $V_{pores}$ ) et le volume total ( $V_{total}$ ) du matériau :

$$\varphi = \frac{V_{pores}}{V_{total}}$$

C'est une notion très importante dans le cadre de ce projet de recherche puisque, d'une part, le matériau support de l'étude, la couche externe de produits de corrosion du cuivre composée de brochantite, est une couche poreuse, et d'autre part, le sol-gel, qui va servir de revêtement de traitement de protection est lui aussi extrêmement poreux.

Cette porosité va donc être évaluée sur les nouveaux systèmes développés composés du traitement sol-gel dopé en acide carboxylique et des produits de corrosion du cuivre. Elle est étudiée avec l'établissement d'isothermes d'adsorption et de désorption de N<sub>2</sub> à la température de N<sub>2</sub> liquide. L'analyse de l'isotherme est réalisée grâce à différents modèles analytiques :

- la méthode analytique de Brunauer, Emmet et Teller, connue sous le nom de méthode BET, où il est possible de mesurer une surface spécifique d'adsorption correspondant à la couverture des pores d'une couche monomoléculaire de molécules de N<sub>2</sub>. Les pores sont considérés sphériques et de même taille ;

- la méthode analytique de la Théorie de la Fonctionnelle de Densité (DFT), qui repose sur la mécanique statistique et relie les propriétés macroscopiques au comportement moléculaire. Cette théorie utilise un modèle plus réaliste quant au comportement des molécules adsorbées et permet de déterminer le profil de densité à l'équilibre en minimisant le potentiel d'énergie libre, et cela quelle que soit la position de la molécule sur la surface ou dans un pore. À partir de ce profil, il est ainsi possible de donner une structure précise à un fluide confiné dans un pore.

Des isothermes associées à une forme de pore et à une taille de pore sont obtenues pour chaque système adsorbant/adsorbant donné. L'isotherme globale est reconstruite à partir de la somme de ces isothermes individuelles multipliée par leur distribution relative sur une gamme de taille de pores donnée. On a alors accès à la surface spécifique d'adsorption, au volume poreux et aux distributions de tailles de pores.

Les modèles utilisés sont une extension de la théorie de Langmuir sur l'adsorption physique des molécules de gaz sur une surface solide, avec le modèle d'une adsorption multicouches qui permet d'obtenir le volume de gaz adsorbé par gramme d'adsorbant ( $v$ ).

$$v = V_{mono} \cdot c \cdot \frac{\frac{P_A}{P_{A,sat}}}{\left(1 - \frac{P_A}{P_{A,sat}}\right) \left(1 - \frac{P_A}{P_{A,sat}} + c \cdot \frac{P_A}{P_{A,sat}}\right)}$$

Avec  $V_{mono}$ , le volume correspondant à une monocouche de molécules adsorbées,  $P_A$  la pression partielle d'adsorbant à l'équilibre et  $P_{A,sat}$  la pression de vapeur saturante de l'adsorbant à la température de l'expérience.

Ceci va permettre de calculer la surface spécifique des différents matériaux étudiés, puisque dans le cas des matériaux poreux, pores et surface spécifiques sont deux valeurs intrinsèquement liées. Les pores, peuvent être de deux types : i) fermés et donc qui ne communiquent pas avec l'extérieur, ou ii) ouverts et, de fait, reliés à l'extérieur soit directement, soit via d'autres pores ou un réseau de fissures, participant ainsi à la surface réelle du matériau. Cette surface spécifique correspond au rapport entre la superficie réelle (et non apparente) et la quantité de matière du matériau examiné. Elle s'exprime souvent en unité de surface par unité de masse  $m^2 \cdot g^{-1}$  ou en unité de surface par unité de volume  $m^{-1}$ .

Dans le cas des analyses présentées dans le chapitre 3 Résultats, toutes les analyses sont faites au moyen d'un appareil Autosorb-1-LP-MP de la marque Quantachrome. Les pores de l'échantillon sont vidés en chauffant sous vide grâce à l'association d'une pompe primaire et d'une pompe turbo moléculaire puis sont graduellement remplis par de petites quantités d'azote à la température de l'azote liquide (Figure 27).

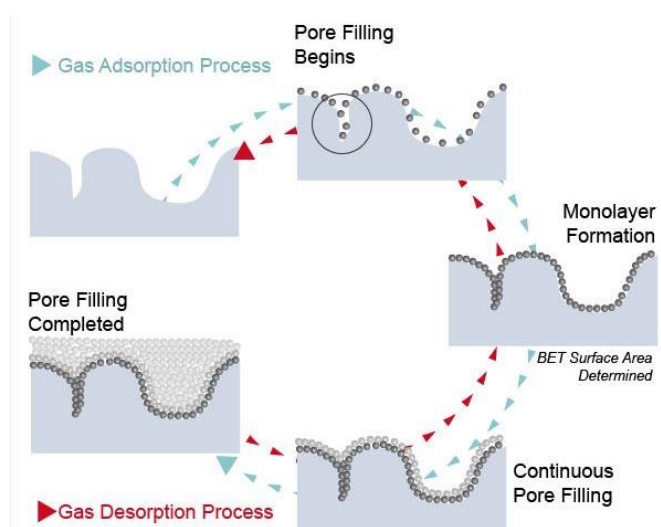


Figure 27: schéma de remplissage des pores par le gaz analytique en BET, avec les processus d'adsorption et de désorption (Particule Technologie Labs)

Les échantillons étudiés sont les monolithes de sol-gel, TMOS dopé en acide carboxylique et TMOS seul. Les monolithes sont broyés en poudre avant analyse.

Le taux de dégazage utilisé est fixé à 20  $\mu\text{mHg}/\text{mn}$  pour tous les échantillons. Les masses d'échantillon analysé sont ajustées à leur surface spécifique estimée, de sorte à obtenir une surface totale mesurée de 5 à 20  $\text{m}^2$  (même si, pour des raisons de précision, la limite basse est fixée à 12  $\text{m}^2$ ), soit pour les monolithes de sol-gel TMOS, une surface spécifique estimée à 450  $\text{m}^2/\text{g}$  et à 350  $\text{m}^2/\text{g}$  pour les monolithes TMOS dopés en acides carboxyliques (valeur ensuite ajustée si nécessaire selon l'acide après la première mesure). Le dégazage est effectué à 50°C et à 150°C. Dans certains cas, un liquide provenant de l'échantillon s'est déposé sur les parois de la cellule à la sortie des poches chauffantes. D'après la mesure avec du papier pH, cette solution était acide. Dans ce cas, le dégazage est arrêté, la cellule nettoyée et seulement ensuite le dégazage est relancé.

Pour ce qui est des acquisitions de mesure, les isothermes sont réalisées avec 80 points répartis de manière à obtenir une courbe lisse. Les premiers points de l'isotherme représentent l'adsorption dans les micropores (pores inférieurs à 20 Å), suivis de l'adsorption dans les mésopores (de 20 à 500 Å). Le saut sur la courbe au niveau du dernier point mesuré représente l'adsorption sur la surface extérieure des grains de la poudre analysée.

La surface BET est calculée en déterminant la quantité d'azote ajoutée lorsque les pores sont remplis par une monocouche de molécules d'azote.

Les répartitions en tailles de pores sont calculées à partir de deux modèles différents : la méthode NLDFT « non linear density functional theory », qui se base sur un modèle d'azote sur silice avec des pores cylindriques, et le modèle « Equilibrium », qui permet de prendre en considération à la fois les courbes d'adsorption et de désorption, avec une valeur moyennée sur ces deux courbes. Dans le cas des monolithes, le modèle appliqué est le NLDFT puisque les matériaux sont majoritairement à base de silice.

### 1.5. Analyses thermogravimétriques (ATG)

La thermogravimétrie est une technique d'analyse thermique qui mesure une variation de masse en fonction du temps pour une température ou une rampe de températures données.

L'appareil utilisé est un TGA55 de la marque TA Instruments utilisé dans les conditions décrites dans la littérature. Pour la décomposition thermique des monolithes de sol-gel TMOS, les conditions d'analyse sont fondées sur l'étude de Criado [144], avec une rampe de température de 25°C à 750°C à 10°C/min, avec un palier à 100°C de 30min pour l'évacuation de toute trace

d'eau résiduelle dans les monolithes. Dans le cas des monolithes de sol-gel dopé en carboxylates C7, C8 et C10, la rampe de température est basée sur l'étude de Filder et al. [145] sur la décomposition thermique des acides carboxyliques, avec une rampe de 25°C à 100°C de 10°C/min suivie d'un palier de 30 min à 100°C puis une nouvelle rampe de température de 100°C à 750°C à 6°C/min. Les poudres, grattées en surface des coupons de cuivre historique traités par dip-coating avec les différents sol-gels, sont analysées suivant les mêmes paramètres que ceux appliqués à la poudre de brochantite de synthèse, suivant le protocole décrit par Rao [146], avec une rampe de température de 25°C à 1000°C à 10°C/min. Comme le traitement est un composé sol-gel, il est choisi ici de faire un palier de 30 min à 100°C en plus, afin d'éliminer toute trace d'eau résiduelle. La masse des composés employés varie entre 10-15 mg pour les poudres et 25-40 mg pour les monolithes et le flux d'air est réglé à 90 mL/min dans le four d'analyse et à 10 mL/min dans le système de pesée.

Pour ce qui est de l'obtention des poudres des surfaces traitées obtenues par grattage, les coupons de cuivre historique sont traités par dip-coating puis séchés 10 min dans la chambre de dip-coating sous conditions contrôlées puis 15 jours aux conditions ambiantes dans le laboratoire. Ces surfaces sont ensuite grattées au scalpel afin de récupérer la poudre de surface composée à la fois du traitement sol-gel déposé à la surface et de la couche de produits de corrosion, en majorité de la brochantite.

## **2. Méthodes d'analyse à l'échelle micrométrique**

### 2.1. Microscopie optique

La microscopie optique est la première étape d'observation des systèmes étudiés, qui permet une reconnaissance de la couche de produits de corrosion historique et celle de la couche de produits de corrosion traitée ensuite. Elle permet une visualisation des surfaces et des coupes transversales qui correspond à la première étape de compréhension du découpage des systèmes et de leur morphologie (notamment la présence de fissures), avant les analyses de caractérisation. Les échantillons sont observés en mode réflexion, en champ clair et en champ sombre au moyen d'un ZEISS Imager A2 Vario Axio couplé à une caméra AxioCam 305 color doté des objectifs x5, x10 x20, x50 et x100. Les acquisitions sont faites au moyen du logiciel Zencore.

## 2.2. Microscopie électronique à balayage-Spectrométrie à énergie dispersive (MEB-EDX)

La microscopie électronique à balayage est une technique qui permet d'apporter une information complémentaire à l'observation par microscopie optique, notamment en termes de morphologie, mais qui surtout, couplée à la spectrométrie à énergie dispersive permet d'obtenir une information sur la composition élémentaire des systèmes étudiés. Principe basé sur la détection de rayons X émis par effet de fluorescence après l'interaction entre les électrons émis par la source de rayonnement et les atomes du matériau étudié. Le fonctionnement de cette technique est largement expliqué dans plusieurs ouvrages [147].

Le microscope électronique à balayage utilisé dans cette étude est un MEB-FEG JEOL-LSM-7001F dont la source d'électrons est un canon à effet de champ. Le faisceau d'électrons est généré par émission thermo-ionique à partir d'une pointe de tungstène et accéléré par une tension de 5 keV à 15 keV. La tension d'accélération utilisée pour l'analyse des coupons de cuivre, traités ou non, est fixée à 15 keV pour un courant de sonde de 5 nA, afin d'exciter les raies  $K_{\alpha}$  et  $K_{\beta}$  caractéristiques des éléments généralement présents dans la couche de produits de corrosion naturelle du cuivre. L'élément cuivre est généralement analysé avec une tension d'accélération de 20 keV pour l'observation des raies  $K_{\alpha}$  et  $K_{\beta}$ . Cependant la grande quantité de cuivre dans les échantillons analysés ici permet une détection de ces raies même à une tension plus faible de 15 keV. L'intérêt de travailler à tension plus basse est lié à l'emploi de composés organiques dans les traitements développés et testés. Ces composés sont plus facilement dégradés sous forte tension. D'où l'apport bénéfique d'une tension de 15keV, ici dans le cas des coupons de cuivre traités avec des carboxylates.

L'appareil est doté de trois détecteurs, i) un détecteur d'électrons rétrodiffusés qui permet d'obtenir des images en contraste chimique, ii) un détecteur d'électrons secondaires qui permet d'obtenir des informations sur la topographie de l'échantillon et iii) un détecteur SDD (Silicon Drift Detector) doublé d'un spectromètre EDS qui, couplés au microscope, permettent d'obtenir la composition élémentaire des échantillons.

Pour tous les échantillons, les analyses sont effectuées sous forme de pointés avec des temps d'acquisition de 30s, pour un nombre de coups d'environ 30 000 coups/s par spectre, et sous forme de cartographies de taille 256 x 256 pixels avec un temps d'acquisition de 20 ms par pixel. Des *lignes de profils* sont mesurées sur chacune des cartographies, qui correspondent à des zones rectangulaires perpendiculaires à l'interface métal/CPC, prises sur la totalité de l'épaisseur du matériau, en trois zones différentes de la coupe transversale. Elles permettent d'apporter une information sur le nombre de coups pour chaque élément constitutif du matériau étudié, c'est-à-dire ici de la coupe transversale d'un coupon traité, avec une

information sur la composition élémentaire en fonction de la profondeur dans la couche de produits de corrosion.

Les images et spectres EDS sont ensuite traités à l'aide du logiciel Aztec™ de Oxford Instruments®. La déconvolution des pics sur Aztec se fait en utilisant un filtre de type « Top-Hat » pour ensuite pouvoir appliquer la méthode PhiRoZ, ce qui permet de calculer les pourcentages élémentaires massiques et normalisés à 100%, en considérant tous les éléments présents afin d'obtenir une semi-quantification. La précision de ces pourcentages massiques est de l'ordre de 1% pour les teneurs supérieures à 1%, et de 10 % pour les teneurs comprises entre 0,5 % (limite de détection) et 1 %.

Il faut également noter que tous les échantillons sont, au préalable, métallisés avant les analyses MEB-EDX. Métallisation faite par pulvérisation d'une couche de carbone nanométrique (15-20 nm) afin de rendre la surface conductrice et de permettre l'évacuation des charges.

### 2.3. Spectroscopie $\mu$ -Raman

La spectroscopie Raman est une technique d'analyse structurale basée sur la réponse vibrationnelle du système à une énergie monochromatique. Elle apporte une information sur la structure moléculaire du matériau, obtenues grâce à l'étude des photons émis par le matériau lors de l'interaction avec le rayonnement monochromatique de la source. Son principe de fonctionnement est expliqué dans plusieurs ouvrages [148], [149].

Le spectromètre utilisé ici est un spectromètre Raman Invia Reflex de Renishaw équipé d'un laser Nd-YAG doublé, de longueur d'onde 532 nm (laser vert). Le laser est focalisé sur l'échantillon à l'aide d'un microscope optique Leica DMLM doté de 5 objectifs (x5, x20, x50, x50 longue distance et x100). Une référence de silicium est préalablement analysée pour calibrer le spectromètre en énergie, avec un pic de référence à  $520 \text{ cm}^{-1}$ . Les microanalyses sont effectuées avec l'objectif x50 qui permet de travailler avec un diamètre de faisceau de l'ordre de  $1,5 \mu\text{m}$ . La résolution spectrale est de l'ordre de  $2 \text{ cm}^{-1}$  et la puissance du laser utilisé ne dépasse pas la centaine de microwatts (réglage des filtres à 0,5% - 1% de puissance transmise), afin d'éviter la transformation des phases analysées par échauffement sous le faisceau. Les acquisitions de spectre Raman sont faites sous forme de pointés, avec une répétition de 5 acquisitions de 30 secondes par pointé, et sous forme de cartographies avec une acquisition de 10 secondes par spectre avec un pas de  $0,75 \mu\text{m}$  pour permettre un recouvrement des spectres. Les acquisitions sont faites au moyen du logiciel WIRE, puis traitées avec le logiciel Origin Pro 2016. Le traitement des données inclut une élimination des pics cosmiques et une



mise à niveau de la ligne de base avec le logiciel Cosmic Ray Remover inclus dans le logiciel WIRE.

Afin d'interpréter les données expérimentales, des spectres de référence sont acquis sous forme de pointé de 150 secondes. Ces spectres de référence incluent les deux phases principales de la couche de produits de corrosion du cuivre, la brochantite et la cuprite, les acides carboxyliques utilisés comme agents traitants (HC3, HC5, HC7, HC8 et HC10), les monolithes de sol-gels dopés en carboxylates (TC7, TC8 et TC10) et non dopé (TMOS), et les carboxylates de cuivre de synthèse utilisés dans la seconde partie de cette étude (CuC7, CuC8 et CuC10). L'interprétation des pics caractéristiques de chacun de ces spectres de référence est présentée à la suite. Les spectres présentés sont des spectres moyens obtenus pour l'acquisition de 5 mesures de 30s.

### 2.3.1. Les produits de corrosion du cuivre : la brochantite et la cuprite

Le spectre Raman de la brochantite de synthèse est présenté en Figure 28. Les pics caractéristiques sont indexés dans le Tableau 7 ci-après, avec leur attribution respective d'après les travaux de Frost et al. et de Martens et al. [150], [151]. On retrouve en particulier le pic à  $973\text{ cm}^{-1}$ , correspondant à la vibration symétrique des groupes  $\text{SO}_4^{2-}$ .

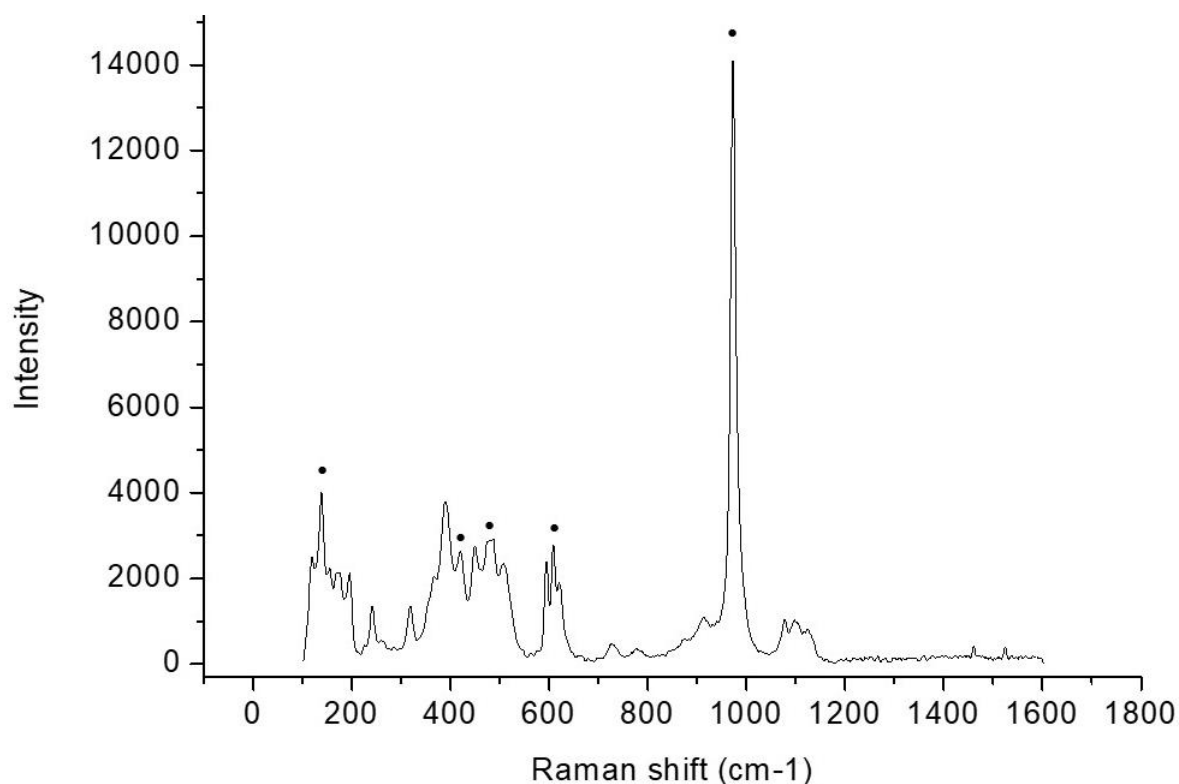


Figure 28: spectre Raman de référence de la brochantite, avec marquage des pics caractéristiques (●)

Brochantite de synthèse $\text{Cu}_4(\text{SO}_4)(\text{OH})_6$	Attribution*
118 (mw)	
138 (m)	
195 (mw)	
242 (mw)	
316 (mw)	
389 (m)	
419 (m)	v2 mode $\text{SO}_4^{2-}$ symetric streching
448 (m)	
482 (m)	CuO streching vibration
505 (m)	
594 (m)	CuO streching vibration
608 (m)	v4 mode $\text{SO}_4^{2-}$ symetric streching
621 (m)	
726 (w)	OH deformation modes
749 (vw)	OH deformation modes
776 (w)	OH deformation modes
911 (w)	
<b>973 (s)</b>	$\text{SO}_4^{2-}$ symetric streching
990 (vw)	
1077 (mw)	
1097 (mw)	
1125 (mw)	
1265 (vw)	$\text{SO}_4^{2-}$ symetric streching

Tableau 7: pics caractéristiques de la brochantite, en nombre d'onde ( $\text{cm}^{-1}$ ) et leur attribution, quand possible\* (attribution basée sur les travaux de RL.Frost et al., et Martens et al.) avec indication de l'intensité des pics : w = faible, mw = moyennement faible, m = moyennement intense, et s = intense

Le spectre de la cuprite synthétique est présenté à la suite en Figure 29. Les pics caractéristiques de la cuprite sont indexés dans le Tableau 8 suivant, avec les attributions faites d'après les travaux de Ospitali et al., de 2012 [152]. Le pic de plus forte intensité est retrouvé à  $217 \text{ cm}^{-1}$ , et correspond à un des nombreux modes de vibration de la liaison Cu-O.

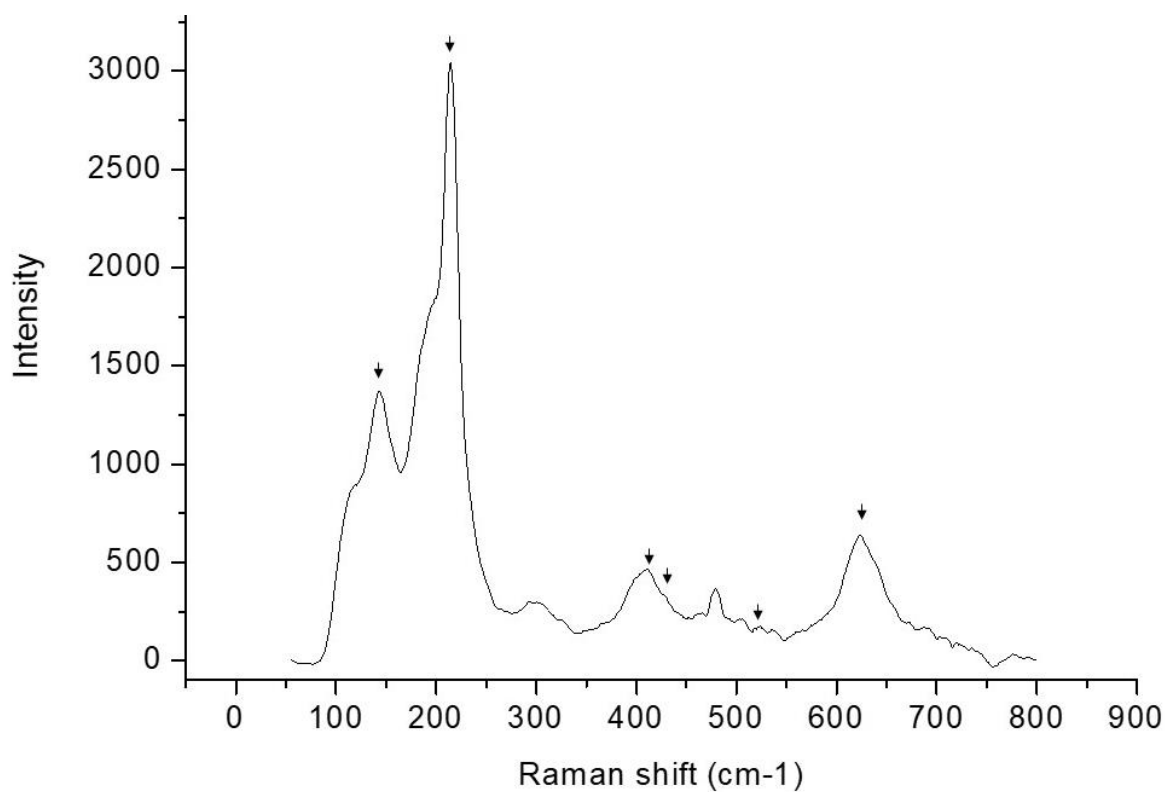


Figure 29 : spectre Raman de référence de la cuprite, avec marquage des pics caractéristiques (↓)

Tableau 8: pics caractéristiques de la cuprite, en nombre d'onde ( $\text{cm}^{-1}$ ) et leur attribution, quand possible\* (attribution basée sur les travaux de Ospitali et al) avec indication de l'intensité des pics : w = faible, mw = moyennement faible, m = moyennement intense, et s = intense

Cuprite de synthèse $\text{Cu}_2\text{O}$	Attribution*
147 (m)	overtone and combination lines $\text{Cu}_2\text{O}$ ; Raman symmetry allowed
<b>217 (s)</b>	overtone and combination lines $\text{Cu}_2\text{O}$ ; Raman symmetry forbidden
411 (mw)	
425 (w)	overtone and combination lines $\text{Cu}_2\text{O}$ ; Raman symmetry allowed
479 (mw)	
515 (w)	overtone and combination lines $\text{Cu}_2\text{O}$ ; Raman symmetry allowed
537 (mw)	
637 (mw)	overtone and combination lines $\text{Cu}_2\text{O}$ ; Raman symmetry allowed

### 2.3.2. Les acides carboxyliques

Les acides carboxyliques de référence sont obtenus de chez Sigma Aldrich et sont sous forme liquide pour les HC3, HC5, HC7 et HC8 et sous forme solide pour le HC10. Les spectres Raman de ces derniers sont obtenus en utilisant une puissance laser bien plus importante que pour les poudres de synthèses (avec dans le cas des acides sous forme liquide un réglage du filtre à 10% de puissance transmise le cas du HC10 solide permet lui de garder un filtre de puissance à 0,5%). Les spectres des acides carboxyliques étudiés, HC3, HC5, HC7, HC8 et HC10 sont représentés dans les Figure 30, Figure 31, Figure 32, Figure 33 et Figure 34. Leurs pics caractéristiques sont répertoriés dans le Tableau 9, dont les attributions sont faites d'après les travaux de F.Génin (2001), de A.Doyle et al. (2000) et de D.C.Pereira et al. (2006) [153]–[155]. Les pics les plus intenses sont ceux des groupes carboxyles, à 598 et 609  $\text{cm}^{-1}$  pour les élongations symétrique et asymétrique de la liaison  $\text{COO}^-$ , à 896  $\text{cm}^{-1}$  pour l'élongation de la liaison C-C, à 1061  $\text{cm}^{-1}$  pour la déformation hors plan de la liaison  $\text{CH}_3$  et à 1436 et 1445  $\text{cm}^{-1}$  pour ces élongations symétrique et asymétrique, puis à 1297 pour l'élongation de la liaison C-O et le massif à 2850-3000  $\text{cm}^{-1}$  pour les liaisons  $\text{CH}_3$  et  $\text{CH}_2$ .

Il est important de noter que les acides HC5, HC7 et HC8 présentent un pic à 974  $\text{cm}^{-1}$  pour les deux premiers et à 971  $\text{cm}^{-1}$  pour le dernier, d'intensité faible pour HC5 et HC7 et très faible pour HC8 mais qui donc se superpose au pic à 973  $\text{cm}^{-1}$  caractéristique de la brochantite, qui lui est très intense, ce dont il faudra tenir compte lors des comparaisons de spectres dans l'étude.

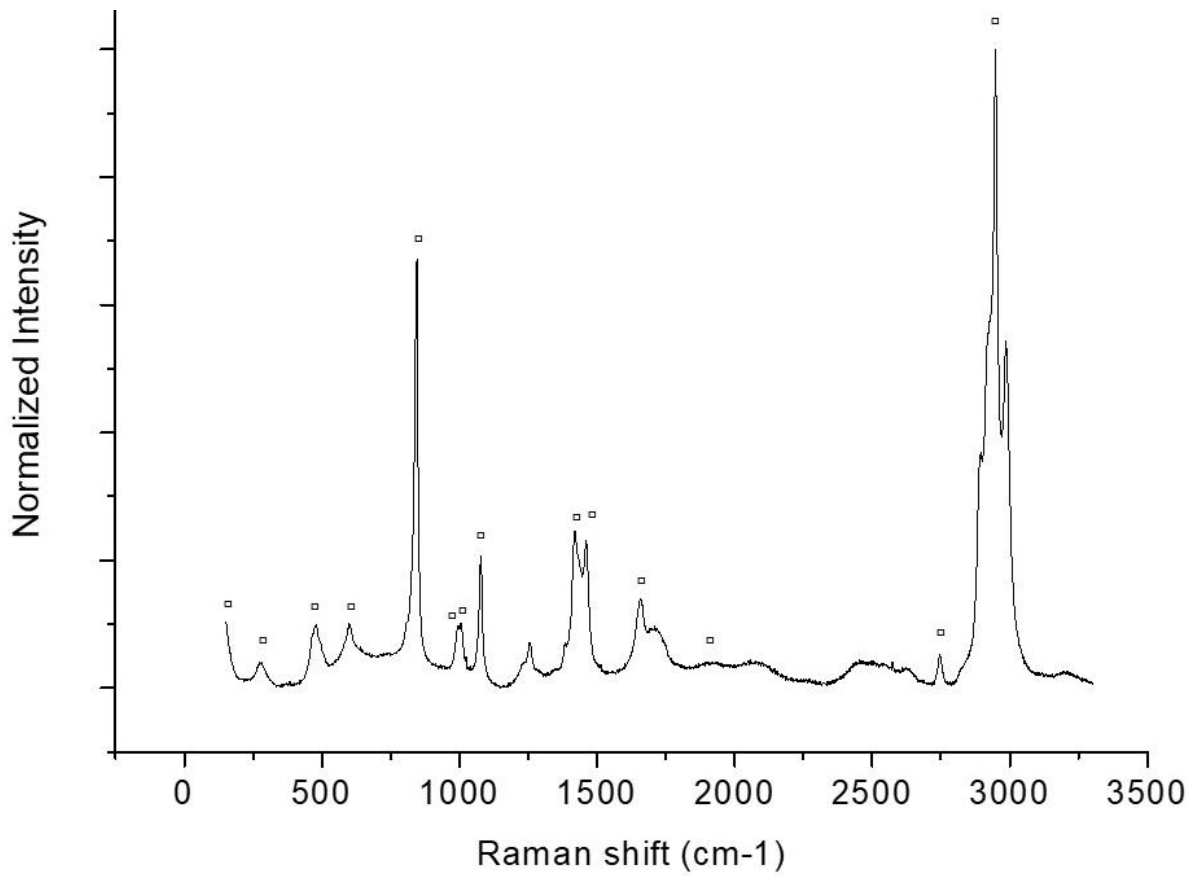


Figure 30 : spectre Raman de l'acide carboxylique HC3, avec marquage des pics caractéristiques (°)

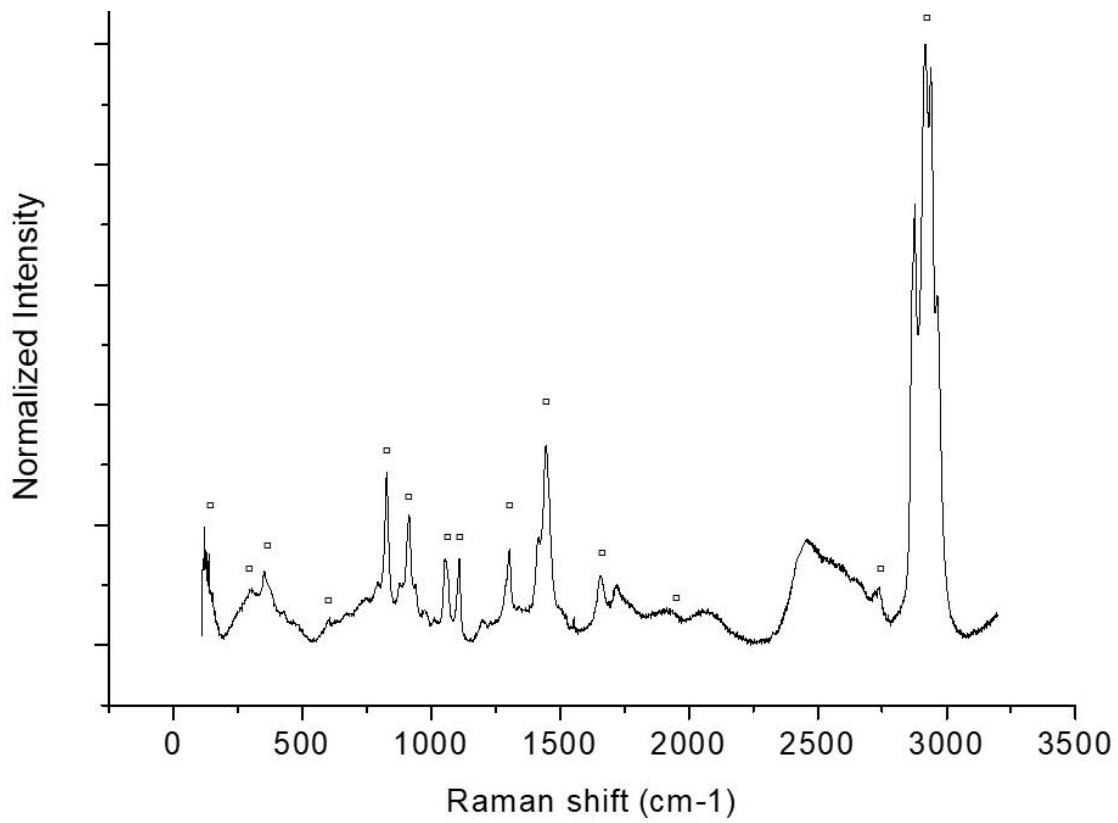


Figure 31 : spectre Raman de l'acide carboxylique HC5, avec marquage des pics caractéristiques (°)

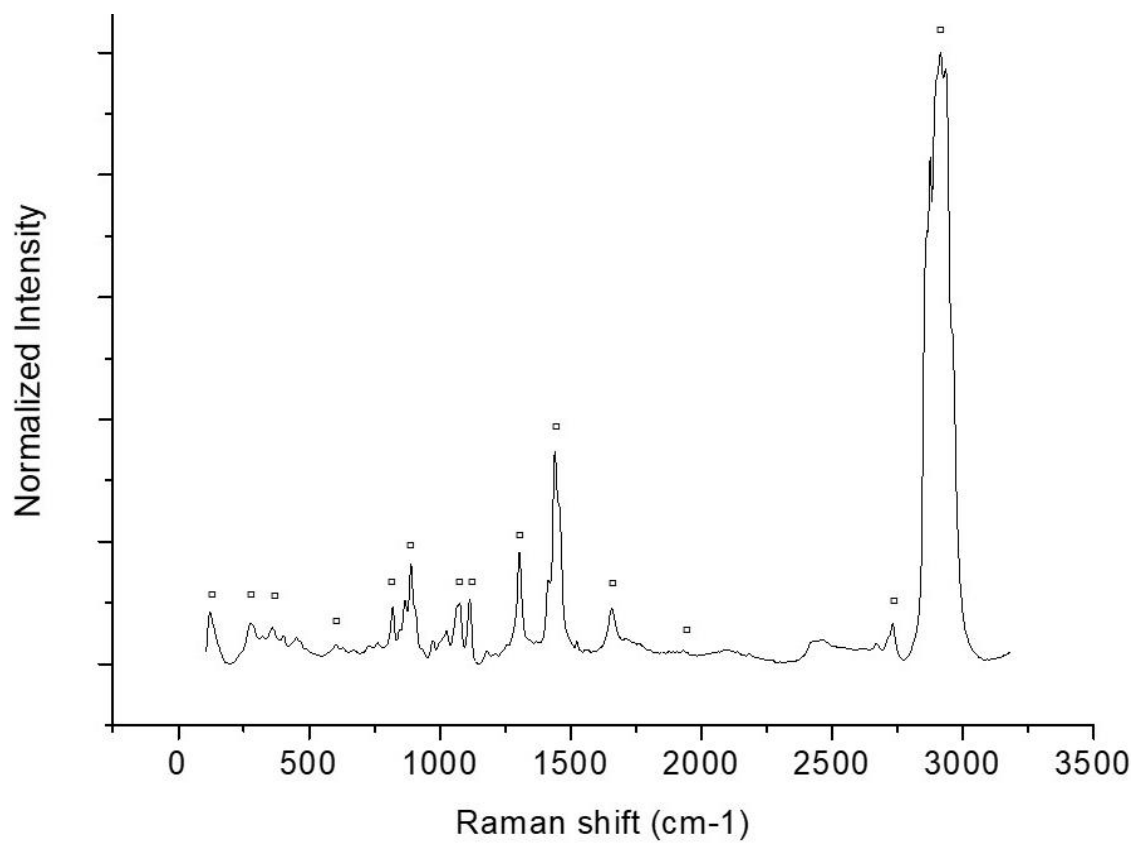


Figure 32 : spectre Raman de l'acide carboxylique HC7, avec marquage des pics caractéristiques (°)

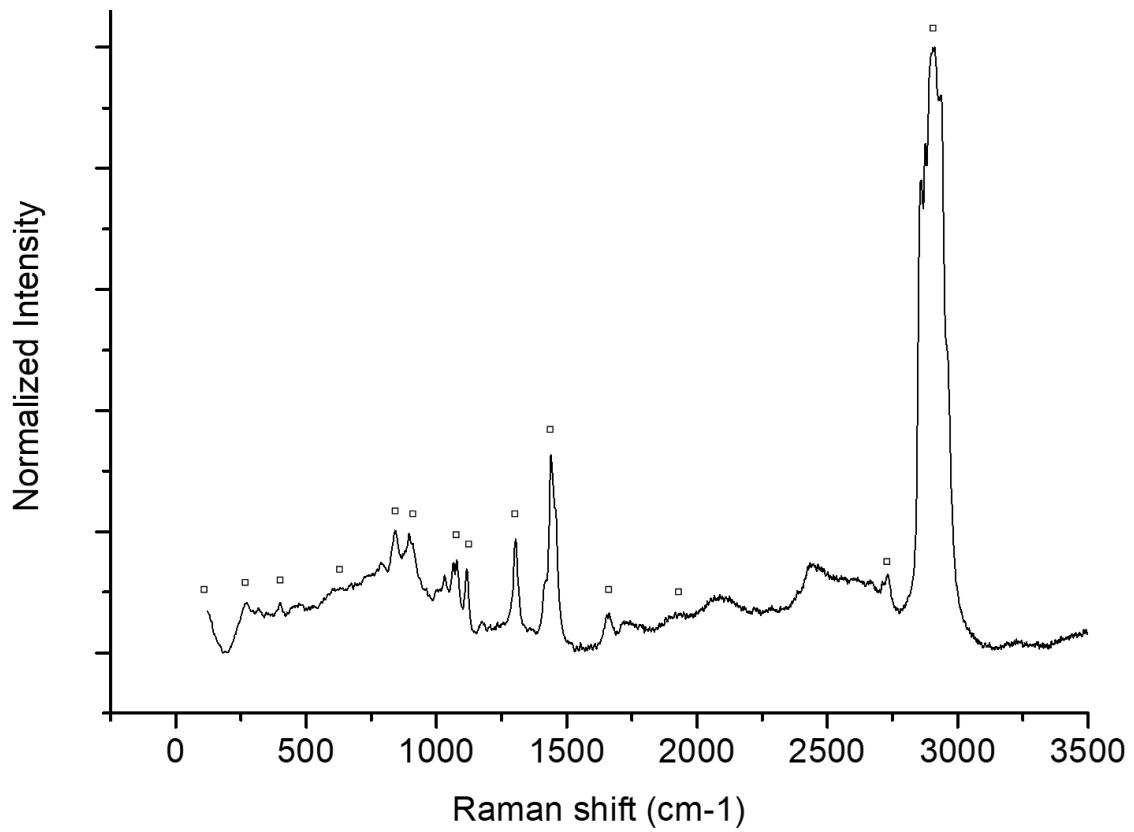


Figure 33 : spectre Raman de l'acide carboxylique HC8, avec marquage des pics caractéristiques (°)

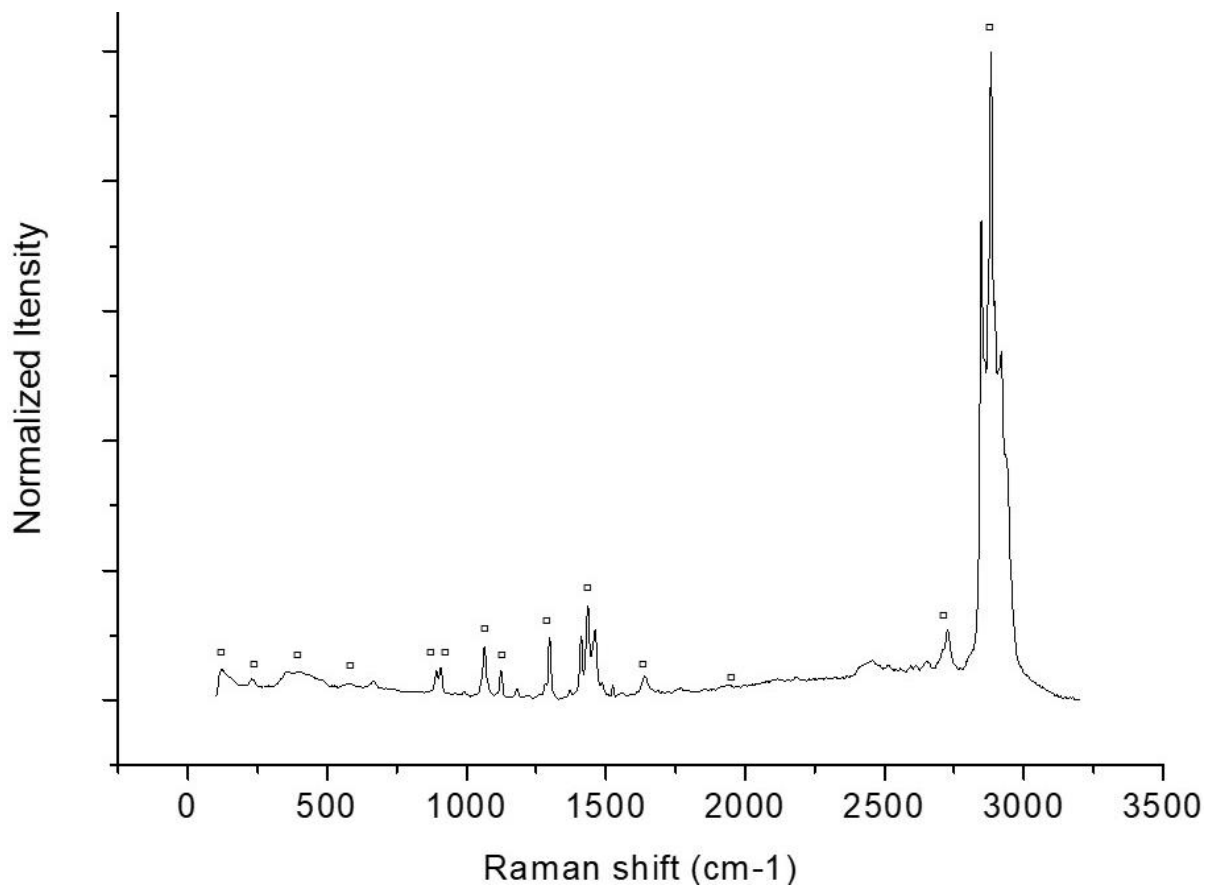


Figure 34 : spectre Raman de l'acide carboxylique HC10, avec marquage des pics caractéristiques (°)

Tableau 9: pics caractéristiques des acides carboxyliques HC3, HC5, HC7, HC8 et HC10, nombre d'onde( $\text{cm}^{-1}$ ) et leur attribution, quand possible\* (attribution basée sur les travaux de F.Génin,[153]), avec indication de l'intensité des pics : w = faible, mw = moyennement faible, m = moyennement intense, et s = intense

HC3	HC5	HC7	HC8	HC10	Attribution*
153 (m)	121 (m)	122 (m)	–	120 (m)	
	–	–	–	–	
	–	–	–	230 (w)	
273 et 280 (m)		276 (w)	271 (vw)	–	
–	299 (w)				
–	352 (m)	362 (w)	347 (vw)	357 (w)	
383 (vw)	395 (w)	401 (w)	403 (w)	397 (w)	
475 et 479 (s)	466 (vw)	452 (w)	450 (vw)	478 (vw)	$\rho_{//}$ CO <sub>2</sub>
597 et 603 (m)	605 et 624 (vw)	602 et 627 (w)	600 et 608 (vw)	572 et 615 (vw)	$\delta_s$ CO <sub>2</sub> and $\delta_a$ CO <sub>2</sub>
672 (vw)	671 (vw)	672 (vw)	673 (vw)	691 et 695 (vw)	$\rho_{\perp}$ CO <sub>2</sub>
–	–	729 (vw)	725 (vww)	727 (vw)	
764 (vw)	792 (mw)	785 (vw)	787 (vw)	–	
843 (vs)	827 (s)	820 (m)	–	–	
–	878 (w) et 892 (vw)	845 (w) et 865 (m)	842 (s) et 870 (vww)	858 (vw)	$\nu$ CC
–	915 (s) et 938 (mw)	890 (s) et 907 (w)	896 et 910 (s)	891 et 907 (m)	$\nu'$ CC
–	–	–	962 (vw)	958 (vw)	
–	974 (w)	974 (w)	971 (vww)	–	
996 1006 (m) et 1027 (w)	1007 1012 et 1017 (vw)	998 1010 et 1027 (w)	1003 1014 et 1032 (w)	990 et 1003 (w)	$\rho_{//}$ CH <sub>3</sub>
1076 (s)	(doublet) 1053 1058 (m)	(doublet) 1065 1075 (m)	(doublet) 1065 1077 (m)	(doublet) 1063 1076 (m)	$\rho_{\perp}$ CH <sub>3</sub>
1111 (vw)	1109 (m)	1115 (w)	1116 (m)	1123 (m)	
1199 (vw)	1199 (w)	1180 (w)	1180 (w)	1180 (w)	
1232 (vw)	1230 (w)	1212 (vw)	1210 (vw)	1217 (vw)	
1256 (m)	1303 (ms)	1304 (ms)	1304 (ms)	1298 (s)	( $\nu$ C-O, $\delta_s$ CH <sub>3</sub> )
–	–	–	–	1353 et 1371 (w)	
(doublet) 1419 1460 (s)	(doublet)1417 14464 (s)	(triplet)1415 1440 1458 (s)	(triplet)1420 1439 1458 (s)	(triplet)1410 1435 1462 (s)	$\delta_s$ CH <sub>3</sub> and $\delta_a$ CH <sub>3</sub>
–	–	–	–	1485 (w)	
1512 (w)	1524 (w)	1524 (w)	1516 (vw)	1524 (w)	
–	1554 (w)	1555 (vw)	–	1554 et 1561 (vw)	
1659 (ms)	1659 (m)	1659 (m)	(doublet) 1654 1663 (mw)	(doublet) 1611 1640 (mw)	$\nu$ CC+ $\nu$ CC
1711 (m)	1720 (m)	1710 et 1765 (vw)	1694 et 1742 (vww)	1687 1722 1767 (vw)	$\nu$ C=O
1900 et 1934 (w)	1910 (w)	1931 (vw)	1917 (vww)	1909 (vw)	
2057 (w)	2058 (w)	2085 (vw)	2085 (vw)	–	
–	–	–	–	2179 (vw)	
2328 (w)	2324 (vw)	2328 (vw)	2318 (vww)	–	
2624 et 2630 (w)	2654 (w)	–	–	2649 et 2659 (vw)	
2745 (m)	(doublet) 2721 2731 (mw)	(doublet) 2716 2731 (w)	(doublet) 2708 2731 (m)	(doublet) 2709 2725 (m)	
2867 2893 (vs)	2866 2875 (vs)	2862 2874 2897 (vs)	2862 2874 2897 (vs)	2845 2858 2874 2883 2895 (vs)	$\nu$ CH <sub>3</sub>
2921 2948 2987 (vs)	2916 2939 2963 (vs)	2916 2937 2961 (vs)	2912 2937 2961 (vs)	2920 2940 (vs)	$\nu$ CH <sub>2</sub>



### 2.3.3. Les carboxylates de cuivre

Les spectres des carboxylates de cuivre de synthèse (poudres de référence), les CuC7, CuC8 et CuC10 sont présentés dans les Figure 35, Figure 36 et Figure 37 ci-dessous. Leurs pics caractéristiques sont répertoriés dans le Tableau 10 à la suite, dont les attributions sont faites d'après la littérature [153]–[155]. La plupart des pics correspondent aux mêmes vibrations que celles retrouvées pour les acides carboxyliques pour les liaisons type des composés carboxylés présentées en 2.3.2. Mais on observe aussi des pics caractéristiques des carboxylates de cuivre. Pour CuC7 on observe des pics à 203, 242 et 271  $\text{cm}^{-1}$  (respectivement 200, 239 et 280  $\text{cm}^{-1}$  pour le CuC8 et 208, 236 et 290  $\text{cm}^{-1}$  pour le CuC10) pour la déformation de la liaison O-Cu-O, et à 359  $\text{cm}^{-1}$  (respectivement 368  $\text{cm}^{-1}$  pour le CuC8 et 369  $\text{cm}^{-1}$  pour le CuC10) pour l'élongation O-Cu-O, ainsi que des pics non attribués à 162, 271, 383 et 469  $\text{cm}^{-1}$  spécifiques du CuC7, à 107, 258, 280, 320 et 454  $\text{cm}^{-1}$  pour le CuC8 et à 119 et 290  $\text{cm}^{-1}$  pour le CuC10.

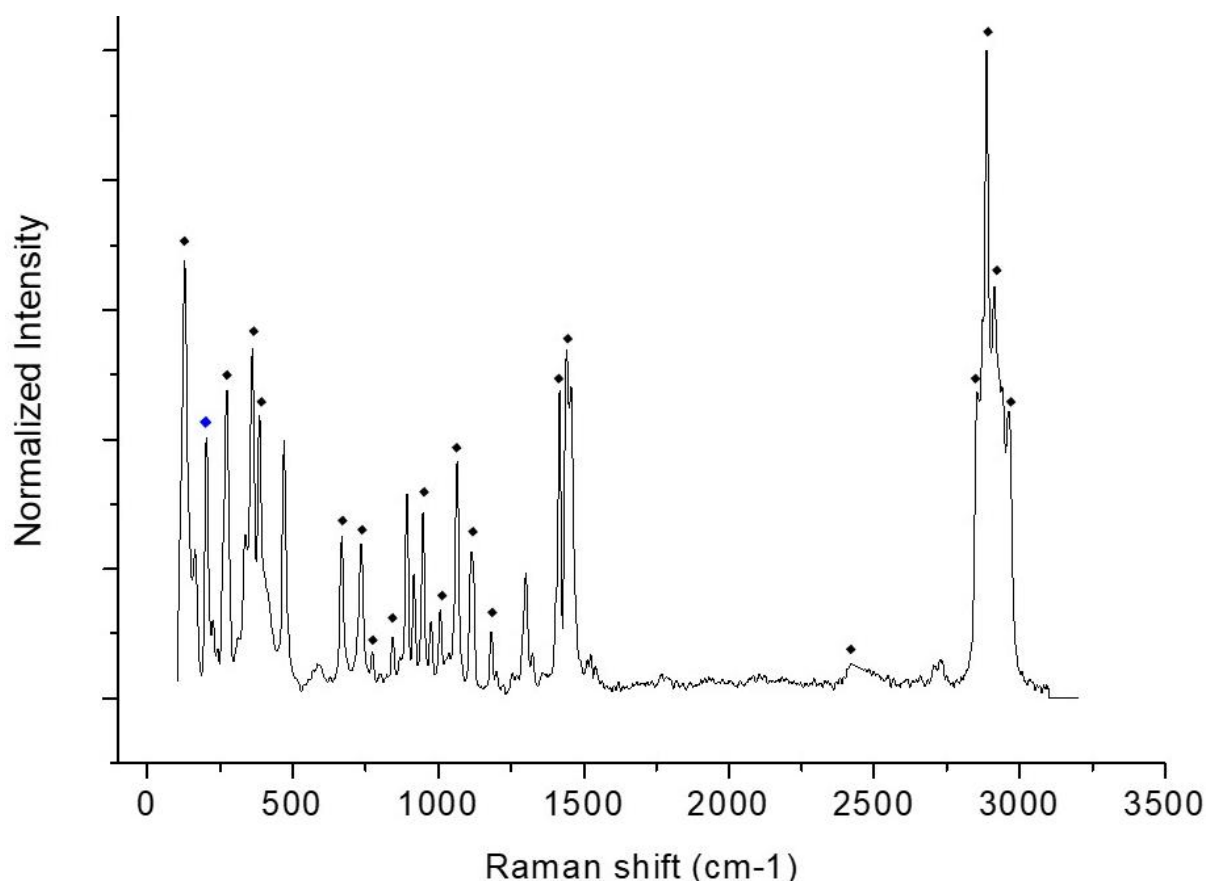


Figure 35 : spectre Raman de l'heptanoate de cuivre CuC7, avec marquage des pics caractéristiques des carboxylates de cuivre (•) et du CuC7 spécifiquement (◆)

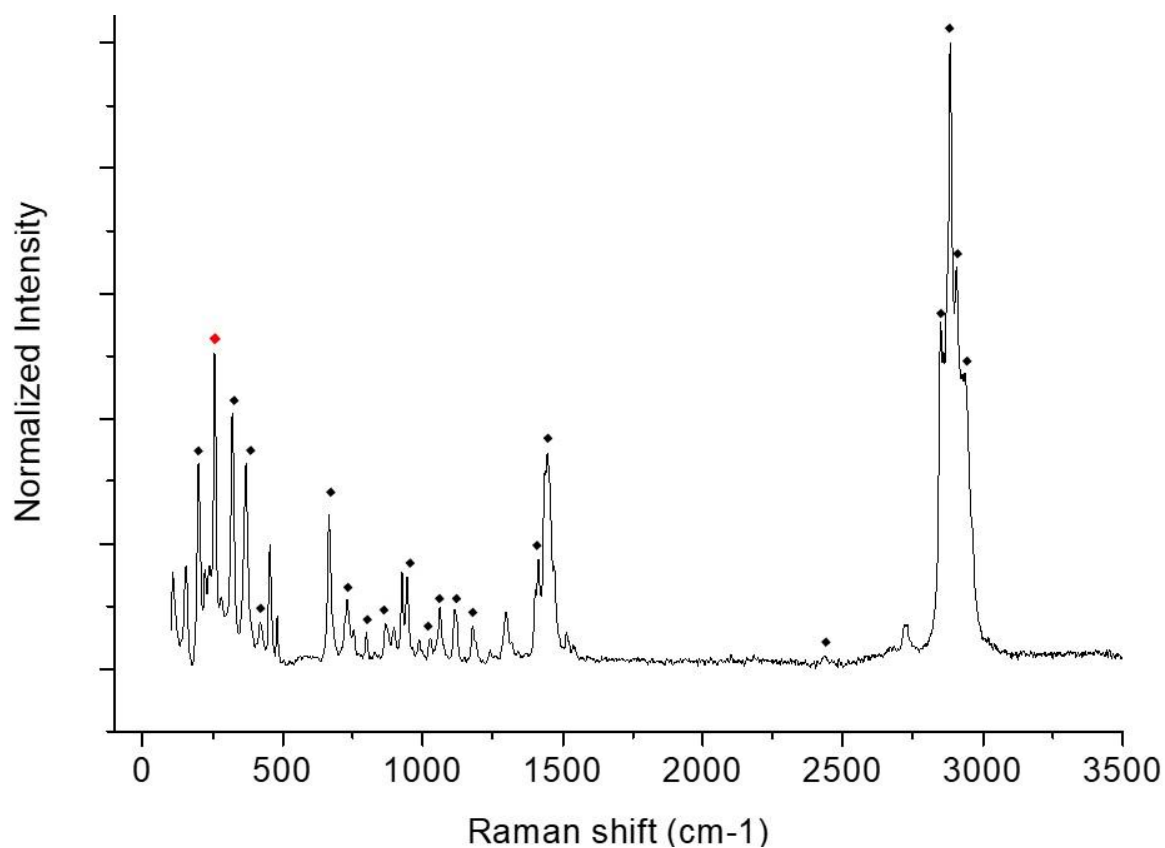


Figure 36 : spectre Raman de l'octanoate de cuivre CuC8, avec marquage des pics caractéristiques des carboxylates de cuivre (♦) et du CuC8 spécifiquement (♦)

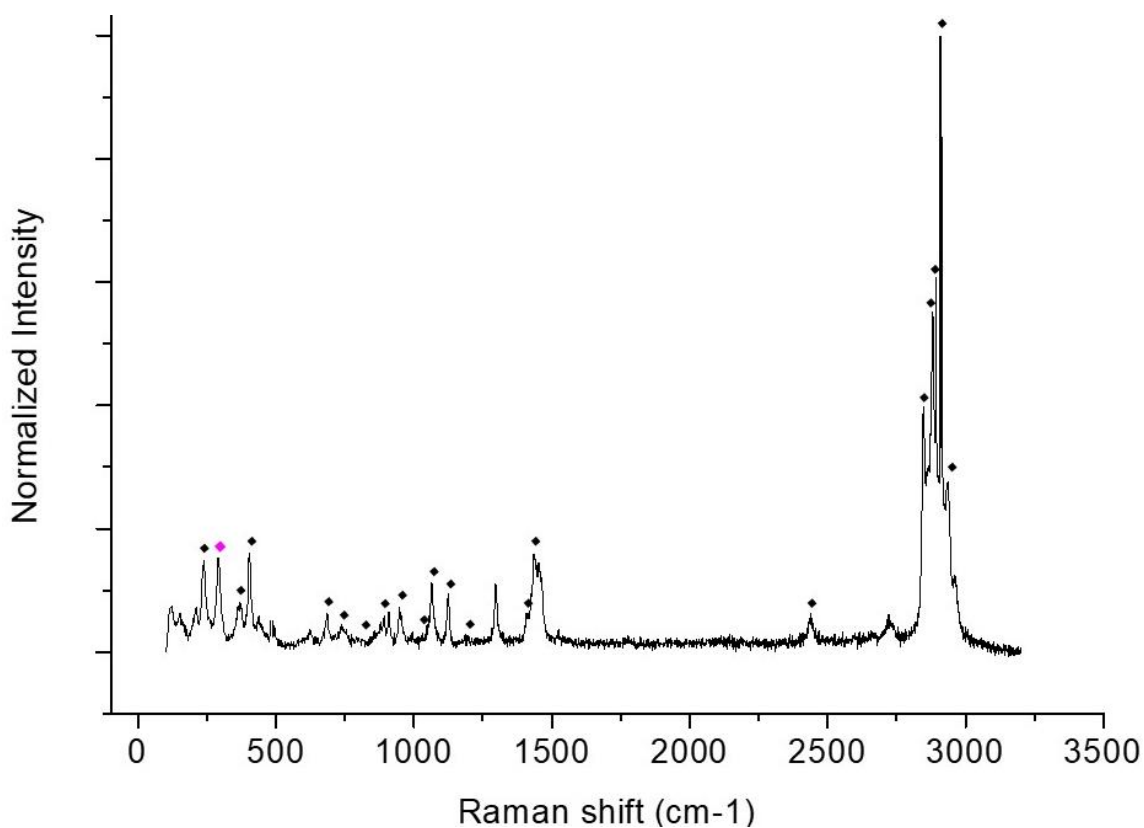


Figure 37: spectre Raman du décanoate de cuivre CuC10, avec marquage des pics caractéristiques des carboxylates de cuivre (♦) et du CuC10 spécifiquement (♦)

Tableau 10: pics caractéristiques des carboxylates de cuivre CuC7, CuC8 et CuC10, en nombre d'onde (cm<sup>-1</sup>) et leur attribution, quand possible\* (attribution basée sur les travaux de A.Doyle et de D.C.Pereira, [154][155]), avec indication de l'intensité des pics : w = faible, mw = moyennement faible, m = moyennement intense, et s = intense et en gras les pics distinctifs de chaque CuCn

CuC7	CuC8	CuC10	Attribution*
–	<b>107 (m)</b>	–	
–	–	<b>119 (w)</b>	
–	154 (m)	150 (w)	
<b>162 (m)</b>	–	–	
203 (ms)	200 (s)	208 (w)	δ O-Cu-O
223 (vw)	223 (w)	–	
242 (vw)	239 (w)	236 (m)	δ O-Cu-O
–	<b>258 (s)</b>	–	
<b>271 (ms)</b>	–	–	δ O-Cu-O
–	<b>280 (w)</b>	–	δ O-Cu-O
–	–	<b>290 (m)</b>	δ O-Cu-O
–	<b>320 (s)</b>	–	
336 (m)	338 (m)	–	
359 (ms)	368 (s)	369 (m)	v Cu-O
<b>383 (ms)</b>	–	–	
–	406 (vw)	403 (m)	
–	<b>454 (m)</b>	–	
<b>469 (ms)</b>	–	–	
597 et 627 (vw)	598 et 609 (vw)	623 et 647 (vw)	δs CO <sub>2</sub> and δa CO <sub>2</sub>
666 (m)	666 (ms)	684 (mw)	v Cu-O
732 (m)	729 (m)	–	
892 (m)	896 (w)	890 et 909 (mw)	v CC ; vCC'
–	926 (m)	–	
947 (m)	944 (m)	949 (m)	
1006 (w) et 1024 (vw)	986 et 1027 (w)	991 et 1009 (vw)	ρ <sub>//</sub> CH <sub>3</sub>
1060 (s)	1061 (m)	1065 et 1123 (m)	ρ <sub>⊥</sub> CH <sub>3</sub>
1114 (m)	1115 (m)	–	
1223 (vw)	1214 (vw)	1228 (vw)	
1255 (vw)	1241 (w)	1241 (vw)	
1301 (m)	1297 (ms)	1296 (m)	(vC-O, δsCH <sub>3</sub> )
<b>1324 (w)</b>	–	–	
–	–	<b>1348 et 1367 (vw)</b>	
–	<b>1401 1412 (m)</b>	–	
1416 1441 et 1456 (s)	1436 1445 1469 (s)	1409 1438 1454 (s)	δs CH <sub>3</sub> and δa CH <sub>3</sub>
2720 (w)	2719 2729 (w)	2721 2733 (w)	
2856 2882 2912 (vs)	2846 2882 2905 (vs)	2846 2882 2912 (vs)	vCH <sub>3</sub>
2935 2962 (vs)	2941 2962 (vs)	2935 2962 (vs)	vCH <sub>2</sub>

### 2.3.4. Le sol-gel TMOS

Le spectre du monolithe de sol-gel TMOS est présenté en Figure 38. La puissance laser est filtrée à 50%. Les pics caractéristiques sont indexés et répertoriés dans le Tableau 11 ci-après, avec une attribution des différents pics faite d'après les travaux de Z.Sassi et la thèse de L.Robinet [156], [157]. Les principaux pics du sol-gel TMOS sont ceux à  $490\text{ cm}^{-1}$ ,  $810\text{ cm}^{-1}$ ,  $978\text{ cm}^{-1}$  et  $1012\text{ cm}^{-1}$ , puis le doublet à  $1451\text{ cm}^{-1}$  et  $1462\text{ cm}^{-1}$  et les massifs à  $2850\text{ cm}^{-1}$  et  $2954\text{-}2995\text{ cm}^{-1}$  à qui correspondent, respectivement, aux vibrations des liaisons Si-O-Si, au déplacement du Si dans sa cage tétraédrique, aux liaisons Si-OH puis Si-CH<sub>2</sub> et enfin aux liaisons CH<sub>3</sub> et CH<sub>2</sub>.

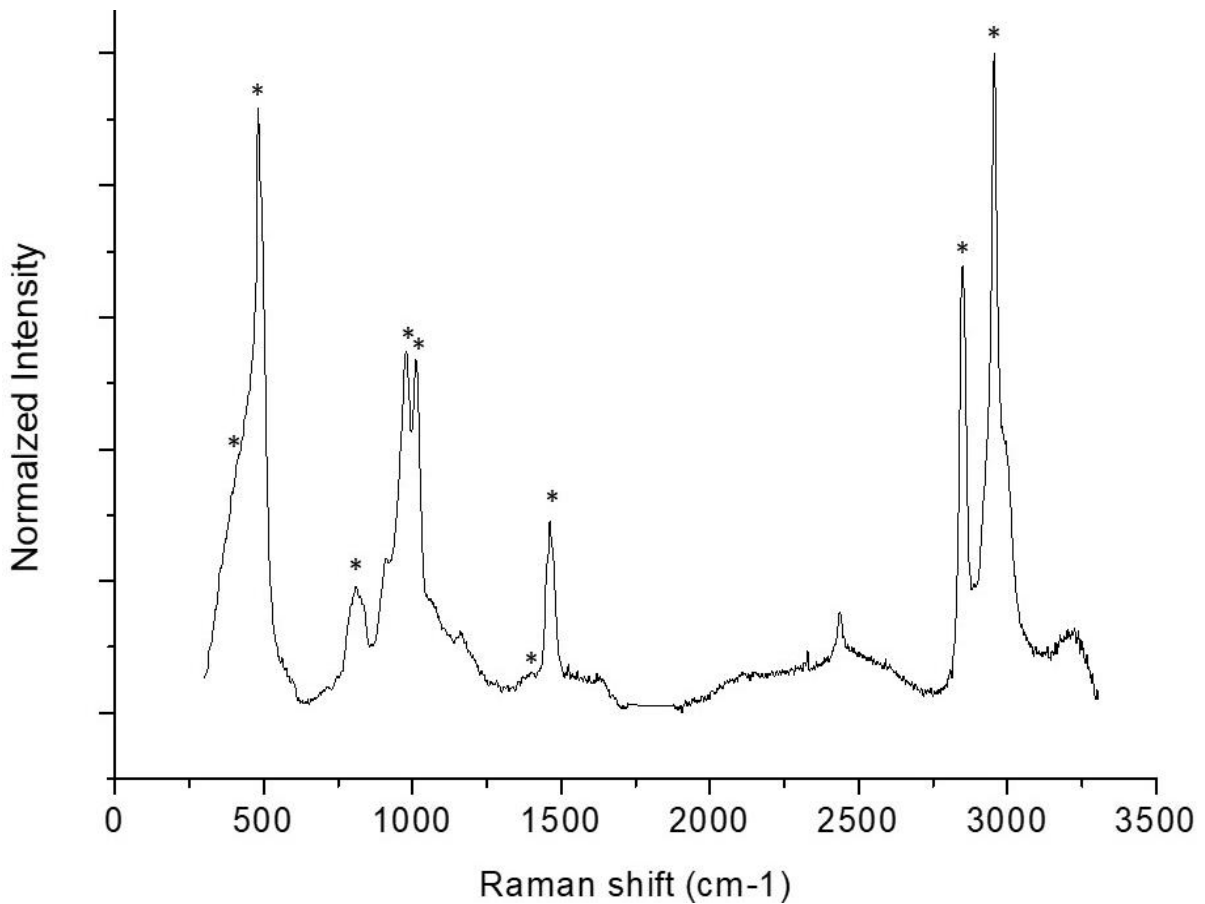


Figure 38 : spectre Raman du monolithe de sol-gel TMOS, avec marquage des pics caractéristiques (\*)

Tableau 11: pics caractéristiques du monolithe TMOS de référence en nombre d'onde ( $\text{cm}^{-1}$ ) et leur attribution, quand possible\* (attribution basée sur les travaux de Z.Sassi et la thèse de L.Robinet, [156][157]), avec indication de l'intensité des pics : w = faible, mw = moyennement faible, m = moyennement intense, et s = intense

TMOS référence	Attribution*
403 (w)	$\delta$ Si-O-Si
490 (vs)	$\delta$ Si-O-Si
810 (m)	déplacement du Si dans sa cage tétraédrique
909 (m)	$\nu'$ CC
978 et 1012 (s)	$\nu$ Si-OH
1451 and 1462 (ms)	$\nu$ Si-CH <sub>2</sub>
2850 (vs)	$\nu$ CH <sub>3</sub>
2954 (vs)	$\nu$ CH <sub>2</sub>
2995 (m)	$\nu$ CH <sub>2</sub>

2.3.5. Tableaux récapitulatifs des pics caractéristiques et distinctifs pour les différentes phases de références en fonction du composé carboxylé

Les analyses Raman ont montré que les spectres des différentes phases HC<sub>n</sub> et CuC<sub>n</sub> se ressemblaient grandement, à la différence de quelques rares pics. Les Tableau 12, Tableau 13 et Tableau 14 ci-dessous présentent les pics de ces phases mis en regard pour chaque acide carboxylique HC<sub>7</sub>, HC<sub>8</sub> et HC<sub>10</sub> et comparés aux pics du monolithe de TMOS vierge de référence. Ceci permet une meilleure lisibilité des différences entre les HC<sub>n</sub> et les CuC<sub>n</sub>.

Tableau 12: pics caractéristiques des HC7, CuC7 et monolithe TMOS de référence en nombre d'onde ( $cm^{-1}$ ) et leur attribution\* (attribution basées sur les travaux de de F.Génin pour les HCn [153] ; A.Doyle et de D.C.Pereira, pour les CuCn [154][155] ; et de Z.Sassi et la thèse de L.Robinet pour le TMOS [156][157]) avec indication de l'intensité des pics : w = faible, mw = moyennement faible, ms = moyennement intense, et s = intense ; en bleu sont marqués les pics distinctifs du CuC7 par rapport au HC7 et en gras ceux qui distinguent HC7/CuC7/TMOS

HC7	CuC7	TMOS référence	Attribution*
<b>122 (m)</b>			
	<b>162 (mw)</b>		
	203 (ms)		$\delta$ O-Cu-O
	223 (vw)		
	242 (vw)		$\delta$ O-Cu-O
276 (w)	271 (ms)		$\delta$ O-Cu-O
	336 (m)		
362 (w)	359 (ms)		$\nu$ Cu-O
	<b>383 (ms)</b>		
401 (w)			
		403 (w)	$\delta$ Si-O-Si
452 (w)			$\rho_{//}$ CO <sub>2</sub>
	<b>469 (ms)</b>		
		<b>490 (vs)</b>	$\delta$ Si-O-Si
602 et 627 (w)	597 et 627 (vww)		$\delta_s$ CO <sub>2</sub> and $\delta_a$ CO <sub>2</sub>
	<b>666 (m)</b>		$\nu$ Cu-O
672 (vw)			$\rho_{\perp}$ CO <sub>2</sub>
729 (vw)	732 (m)		
759 (w)			
	<b>773 (vw)</b>		
785 (vw)			
		810 (m)	déplacement du Si dans sa cage tétraédrique
<b>820 (m)</b>			
845 (w) et 865 (m)	842 (m)		$\nu$ CC
890 (s) et 907 (w)	892 (m)	909 (m)	$\nu'$ CC
	916 (m)		
	947 (m)		
974 (w)	972 (w)		
		978 et 1012 (s)	$\nu$ Si-OH
998 et 1027 (w)	1006 (w) et 1024 (vw)		$\rho_{//}$ CH <sub>3</sub>
(doublet) 1065 1075 (m)	1060 (s)		$\rho_{\perp}$ CH <sub>3</sub>
1115 (m)	1114 (m)		
1180 (w)	1180 (w)		
	<b>1200 (vw)</b>		
1212 (vw)			
	<b>1223 (vw)</b>		
1304 (ms)	1301 (m)		( $\nu$ C-O, $\delta_s$ CH <sub>3</sub> )
	<b>1324 (w)</b>		
(triplet)1415 1440 1458 (s)	1416 1441 et 1456 (s)	1451 and <b>1462 (ms)</b>	$\delta_s$ CH <sub>3</sub> and $\delta_a$ CH <sub>3</sub>
			$\nu$ Si-CH <sub>2</sub>
1524 (w)	1525 (vw)		
1555 (vw)			
<b>1659 (m)</b>			$\nu$ CC+ $\nu$ CC
1710 et 1765 (vw)			$\nu$ C=O
1930 (vww)			
2085 (vw)			
2328 (vw)			
		<b>2340 (vw)</b>	
(doublet) 2716 2731 (m)	2720 (w)		
2862 2874 2897 (vs)	2856 2882 2912 (vs)	2850 (vs)	$\nu$ CH <sub>3</sub>
2916 2937 2961 (vs)	2935 2962 (vs)	2954 (vs) et 2995 (ms)	$\nu$ CH <sub>2</sub>

Tableau 13: pics caractéristiques des HC8, CuC8 et monolithe TMOS de référence en nombre d'onde ( $\text{cm}^{-1}$ ) et leur attribution\* (attribution basées sur les travaux de de F.Génin pour les HCn [153] ; A.Doyle et de D.C.Pereira, pour les CuCn [154][155] ; et de Z.Sassi et la thèse de L.Robinet pour le TMOS [156][157]) avec indication de l'intensité des pics : w = faible, mw = moyennement faible, m = moyennement intense, et s = intense ; en rouge sont marqués les pics distinctifs du CuC8 par rapport au HC8 et en gras ceux qui distinguent HC8/CuC8/TMOS

HC8	CuC8	TMOS référence	Attribution*
	<b>107 (m)</b>		
	<b>154 (m)</b>		
	<b>200 (s)</b>		$\delta$ O-Cu-O
	<b>223 (w)</b>		
	<b>239 (w)</b>		$\delta$ O-Cu-O
	<b>258 (s)</b>		
271 (vw)			
	<b>280 (w)</b>		$\delta$ O-Cu-O
295 (vw)			
317 (vw)			
	<b>320 (s)</b>		
	<b>338 (m)</b>		
347 (vw)			
	<b>368 (s)</b>		$\nu$ Cu-O
		403 (w)	$\delta$ Si-O-Si
403 (w)	406 (vw)		
	<b>421 (w)</b>		
	<b>454 (m)</b>		$\rho_{//}$ CO <sub>2</sub>
	<b>480 (w)</b>		
		<b>490 (vs)</b>	$\delta$ Si-O-Si
	<b>505 (vw)</b>		
600 et 608 (vw)	598 et 609 (vww)		$\delta_s$ CO <sub>2</sub> and $\delta_a$ CO <sub>2</sub>
	<b>666 (ms)</b>		$\nu$ Cu-O
673 (vw)			$\rho_{\perp}$ CO <sub>2</sub>
725 (vww)	729 (m)		
	<b>754 (w)</b>		
787 (vw)			
	<b>799 (w)</b>		
		810 (m)	déplacement du Si dans sa cage tétraédrique
	<b>830 (vww)</b>		
842 (s) et 870 (vww)	844 (vw)		$\nu$ CC
	868 (w)		
896 et 910 (s)	896 (w)	909 (m)	$\nu'$ CC
	<b>926 (m)</b>		
	<b>944 (m)</b>		
971 (vww)			
		978 et 1012 (s)	$\nu$ Si-OH
1003 et 1032 (w)	986 et 1027 (w)		$\rho_{//}$ CH <sub>3</sub>
(doublet) 1065 1077 (m)	1061 (m)		$\rho_{\perp}$ CH <sub>3</sub>
1116 (m)	1115 (m)		
1180 (w)	1178 (mw)		
1210 (vw)	1210 (vw)		
	<b>1240 (w)</b>		
1304 (ms)	1297 (ms)		( $\nu$ C-O, $\delta_s$ CH <sub>3</sub> )
	<b>1401 1412 (m)</b>		
(triplet) 1420 1439 1458 (s)	1436 1445 1469 (s)	1451 and <b>1462 (ms)</b>	$\delta_s$ CH <sub>3</sub> and $\delta_a$ CH <sub>3</sub>
			$\nu$ Si-CH <sub>2</sub>
1516 (vw)	1514 (vw)		
(doublet) 1654 1663 (mw)			$\nu$ CC+ $\nu$ CC
1694 et 1742 (vww)			$\nu$ C=O
1917 (vww)			
2085 (vw)			
2318 (vww)			
		<b>2340 (vw)</b>	
(doublet) 2708 2731 (m)	2719 2729 (w)		
2862 2874 2897 (vs)	2846 2882 2905 (vs)	2850 (vs)	$\nu$ CH <sub>3</sub>
2912 2937 2961 (vs)	2941 2962 (vs)	2954 (vs) et 2995 (m)	$\nu$ CH <sub>2</sub>

Tableau 14: pics caractéristiques des HC10, CuC10 et monolithe TMOS de référence en nombre d'onde (cm<sup>-1</sup>) et leur attribution\*(attribution basées sur les travaux de de F.Génin pour les HCn [153] ; A.Doyle et de D.C.Pereira, pour les CuCn [154][155] ; et de Z.Sassi et la thèse de L.Robinet pour le TMOS [156][157]) avec indication de l'intensité des pics : w = faible, mw = moyennement faible, m = moyennement intense, et s = intense ; en magenta sont marqués les pics distinctifs du CuC10 par rapport au HC10 et en gras ceux qui distinguent HC10/CuC10/TMOS

HC10	CuC10	TMOS référence	Attribution*
120 (m)	119 (w) 150 (w) 208 (w)		$\delta$ O-Cu-O
230 (w)	236 (m) 290 (m)		$\delta$ O-Cu-O $\delta$ O-Cu-O
357 (w)	369 (m)		$\nu$ Cu-O
397 (w)	403 (m) 436 (w)	403 (w)	$\delta$ Si-O-Si
478 (vw)		490 (vs)	$\rho_{//}$ CO <sub>2</sub> $\delta$ Si-O-Si
572 et 615 (vw)	623 et 647 (vw)		$\delta_s$ CO <sub>2</sub> and $\delta_a$ CO <sub>2</sub>
666 (w)	684 (mw)		$\nu$ Cu-O
691 et 695 (vw)			$\rho_{\perp}$ CO <sub>2</sub>
727 (vw)	739 (vw)		
741 (vw)	754 (vw) 775 et 795 (vw)		
		810 (m)	déplacement du Si dans sa cage tétraédrique
836 (w)	839 (vww)		
858 (vww)	857 (vw) 878 (vw)		$\nu$ CC
891 et 907 (m)	890 et 909 (mw) 949 (m)	909 (m)	$\nu'$ CC
958 (vw)			
990 et 1003 (w)	991 et 1009 (vw) 1029 (w)	978 et 1012 (s)	$\nu$ Si-OH $\rho_{//}$ CH <sub>3</sub>
(doublet) 1063 1076 (m)	1065 et 1123 (m)		$\rho_{\perp}$ CH <sub>3</sub>
1123 (m)			
1180 (w)	1180 et 1196 (vw)		
1217 (vw)	1228 (vw)		
1282 (w)			
1298 (s)	1296 (m)		( $\nu$ C-O, $\delta_s$ CH <sub>3</sub> )
1353 et 1371 (w)	1348 et 1367 (vw)		
(triplet)1410 1435 1462 (s)	1409 1438 1454 (s)	1451 and 1462 (ms)	$\delta_s$ CH <sub>3</sub> and $\delta_a$ CH <sub>3</sub> $\nu$ Si-CH <sub>2</sub>
1485 (w)	1488 (vw)		
1524 (w)	1522 (vw) 1540 (vw)		
1554 et 1561 (vw)	1561 (vw)		
(doublet) 1611 1640 (mw)			$\nu$ CC+ $\nu$ CC
1687 1722 1767 (vw)	1719 1777 (vw)		$\nu$ C=O
1909 (vww)	1913 (vw)		
2179 (vw)	2185 (vw)		
		2340 (vw)	
2363 (vw)	2362 (vww)		
2592 et 2611 (vw)	2592 et 2611 (vw)		
2649 et 2659 (vw)			
(doublet) 2709 2725 (m)	2721 2733 (w) 2755 (vw)		
2845 2858 2874	2846 2882 2912 (vs)	2850 (vs)	$\nu$ CH <sub>3</sub>
2883 2895 (vs)			
2920 2940 (vs)	2935 2962 (vs)	2954 (vs) et 2995 (m)	$\nu$ CH <sub>2</sub>



### 2.3.6. Les cartographies Raman

En ce qui concerne les cartographies Raman, l'identification de la distribution des différentes phases correspondant aux produits de corrosion du cuivre, la brochantite et la cuprite, aux acides carboxyliques HCn, à la matrice silice et aux carboxylates de cuivre CuCn, a été faite par comparaison des spectres des cartographies avec les spectres de référence de ces phases. Le traitement des spectres acquis lors des cartographies est fait en utilisant le logiciel Wire (Renishaw®). Tout d'abord les cosmiques sont supprimés, puis les spectres normalisés et les spectres ne contenant pas d'information sur les phases, comme le métal par exemple, sont éliminés. La comparaison entre les spectres des cartographies et les spectres de référence est faite en utilisant la fonction Direct Classical Least Squares (DCLS) du logiciel de traitement Wire (Renishaw®), qui permet le fit des données du spectre acquis à une combinaison linéaire des données du spectre spécifique choisi. Le Tableau 15 ci-dessous récapitule les pics principaux caractéristiques de ces différentes phases.

Un code couleur a ensuite été appliqué sur l'ensemble des cartographies pour les différentes coupes transversales des coupons traités TC7, TC8 et TC10 : le vert pour la brochantite, le rouge pour la cuprite, le cyan pour la matrice silice TMOS et le magenta pour le mélange d'acide carboxylique HCn et de carboxylate de cuivre CuCn.

Tableau 15 : principaux pics Raman (en  $cm^{-1}$ ) caractéristiques des différentes phases présentes dans les CPC des coupons traités TC7, TC8 et TC10 et leur attribution quand possible

		Pics de caractérisation pour les cartographies Raman	
		nombre d'onde ( $cm^{-1}$ )	attribution
<b>Brochantite</b>		973	-
<b>Cuprite</b>		148 et 217	-
<b>Matrice silice (TMOS)</b>		810	ν Si-O
		978 et 1012	Si-O-Si
		598 et 609	ν COO
		896	ν CC
		1297	ν CO
		1430 et 1445	$\delta_s$ et $\delta_a$ CH3
<b>Mélange acide carboxylique de cuivre (HCn/CuCn)</b>	<b>carboxyalte</b>		
	<b>groupes carboxyles</b>		
	<b>CuC7</b>	162, 271, 383 et 469	$\delta$ O-Cu-O et ν Cu-O
	<b>CuC8</b>	107, 258, 280, 320 et 454	$\delta$ O-Cu-O et ν Cu-O
	<b>CuC10</b>	290	$\delta$ O-Cu-O

### 2.4. Diffraction de Rayons-X (DRX)

La diffraction de rayons X permet de déterminer la structure cristalline d'un matériau. Elle repose sur l'interaction des rayons X avec les phases cristallines d'un matériau. Le faisceau de rayons X qui, au contact du cristal, est renvoyé dans des directions spécifiques déterminées par la longueur d'onde des rayons X et par les dimensions et l'orientation du réseau cristallin.

Les directions dans lesquelles les interférences sont constructives, appelées « pics de diffraction », peuvent être déterminées très simplement d'après la loi de Bragg :

$$2d \cdot \sin \theta = n\lambda$$

Avec  $d$  la distance inter réticulaire,  $\theta$  le demi-angle de déviation,  $n$  l'ordre de réflexion, et  $\lambda$  la longueur d'onde des rayons X.

Le dispositif utilisé est un générateur X à anode tournante au Molybdène qui permet de produire des rayons X avec une énergie moyenne  $E_{k\alpha} = 17,480$  keV et une longueur d'onde associée de  $0,70932$  Å. Le montage est équipé de deux sorties distinctes ce qui permet de travailler avec deux tailles de faisceau. C'est le dispositif macro-faisceau, avec une taille de faisceau d'environ  $100 \mu\text{m}$  de diamètre qui est utilisé dans le cadre de cette étude avec l'analyse des pastilles de brochantite de synthèse, en mode transmission.

Les rayons X diffractés sont collectés à l'aide d'un détecteur 2D « Image Plate » et l'image de diffraction obtenue est numérisée grâce à un scanner Molecular Dynamic. Le logiciel FIT2D permet ensuite d'intégrer les anneaux de diffraction et d'obtenir un diagramme de diffraction  $I=f(2\theta)$ . Les diagrammes de diffraction obtenus sont toujours comparés aux références de la base de données JCPDS (Joint Committee on Powder Diffraction Standards édité par l'International Center for Diffraction Data) pour la brochantite, et COD (Crystallography Open Database).

Afin d'interpréter les données expérimentales sur les pastilles de brochantite synthétique dans l'étude de migration simulée, les diffractogrammes de référence de la brochantite et des carboxylates de cuivre CuC7 et CuC10 sont présentés à la suite, avec l'indexation de leurs pics caractéristiques issus des bases de données JCPDS et COD.

#### 2.4.1. La brochantite

La brochantite de synthèse analysée retranscrit bien le diffractogramme de la brochantite dans la base de données JCPDS, comme représenté en Figure 39 avec le fichage des différents pics caractéristiques du minéral, avec notamment, le pic à  $5,9$  en  $2\theta$  (soit  $2,49\text{Å}$ ) possiblement attribué à du  $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$  non réagi.

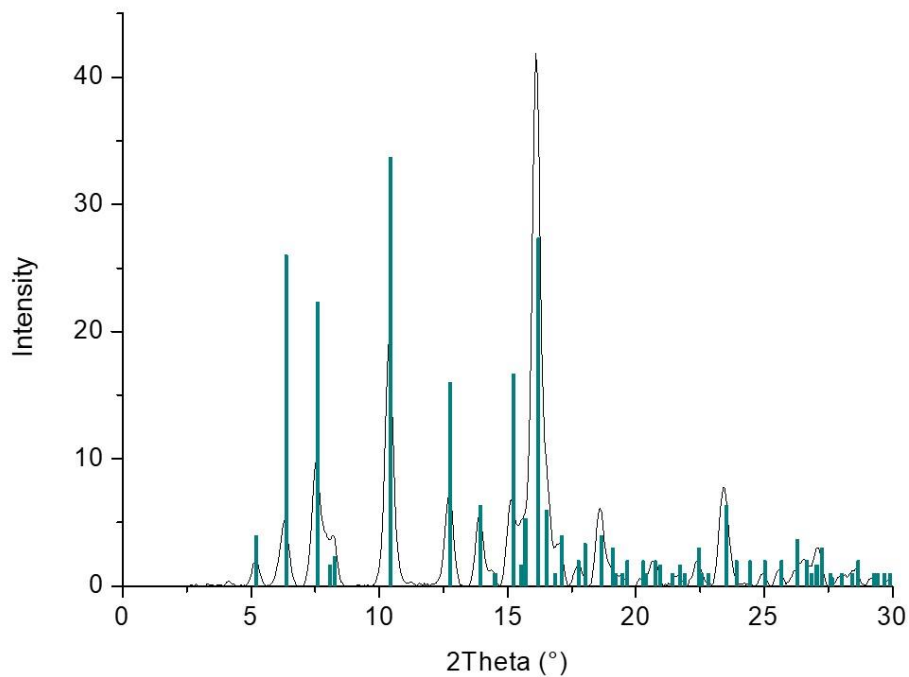


Figure 39 : diffractogramme de la brochantite de synthèse, avec la fiche des pics de référence de la brochantite de la base de données JCPDS n°087-0454 (en vert)

#### 2.4.2. Les carboxylates de cuivre

Les carboxylates de cuivre synthétisés, récupérés sous forme de poudre, permettent une analyse DRX et une comparaison avec les diffractogrammes attendus des carboxylates de cuivre CuC7 et CuC10, comme présentés dans les Figure 40 et Figure 41. Pour chacun, on retrouve l'ensemble des pics représentatifs des carboxylates de cuivre à des valeurs de  $2\theta$  de  $4,26^\circ$ ,  $5^\circ$ ,  $5,35^\circ$  et  $8,75^\circ$  pour le CuC7 et  $3,1^\circ$ ,  $4,26^\circ$ ,  $5^\circ$  et  $5,35^\circ$  pour le CuC10, mais surtout les pics à bas thêta caractéristiques des carboxylates à  $2,1$  (soit,  $0,89A^\circ$ ), et  $4,26$ . Les attributions sont faites en se basant sur les travaux de Ghermani et Lecompte de 1994 pour le CuC7 [49] et ceux de Riesco et al. de 2015 pour le CuC10 [158], en utilisant la base de données COD.

Le CuC8 n'est pas présenté ici puisque non utilisé dans les expériences de mise en contact des monolithes sol-gels dopés en acides et des pastilles de brochantite de synthèse (seule expérience qui requiert les références des diffractogrammes DRX).

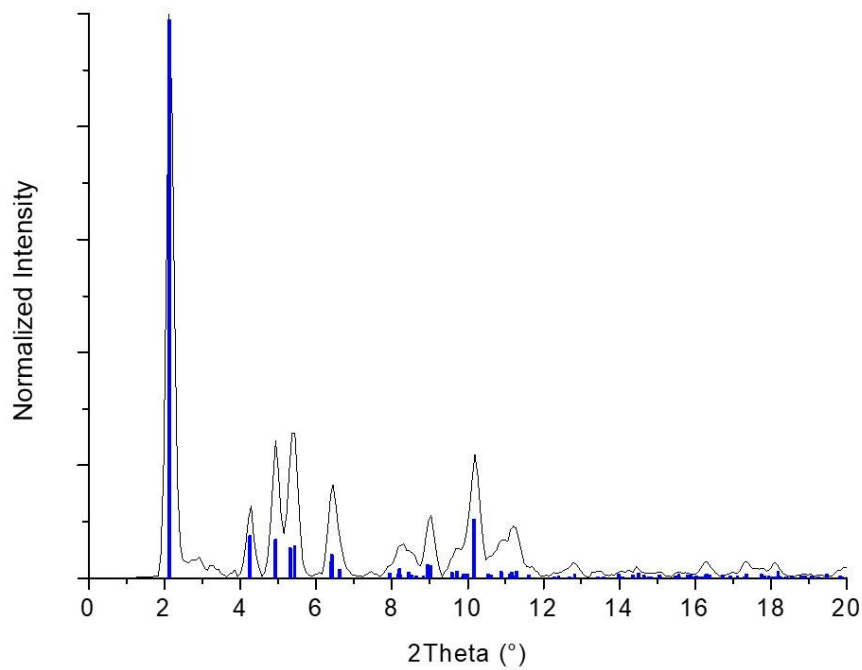


Figure 40 : diffractogramme du décanoate de cuivre CuC7 de synthèse, en nombre de coups (intensité) normalisés, avec la fiche des pics de référence du CuC7 (en bleu) de la base de données COD n°2101129 [49]

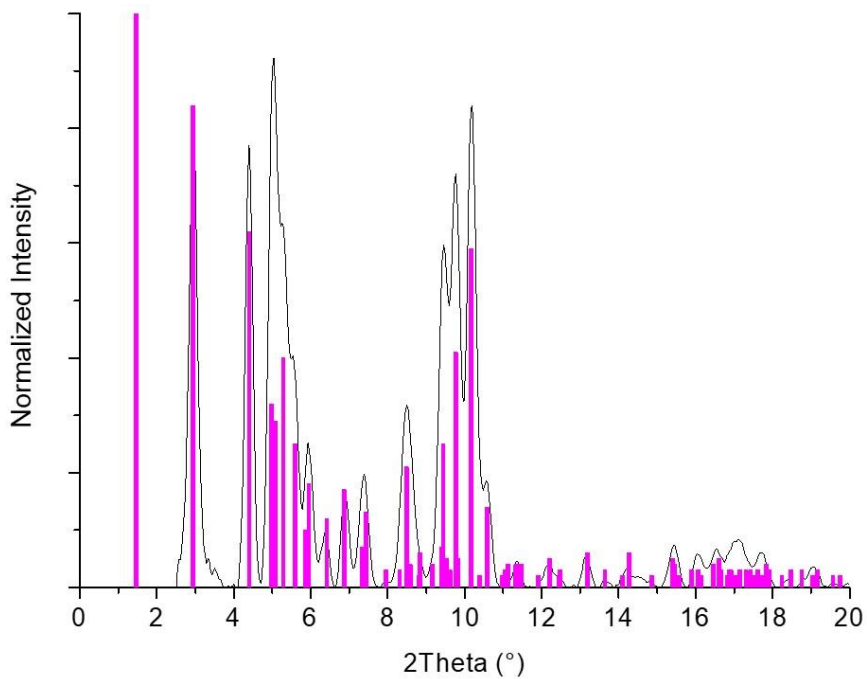


Figure 41 : diffractogramme du décanoate de cuivre CuC10 de synthèse, en nombre de coups (intensité) normalisés, avec la fiche des pics de référence du CuC10 (magenta) de la base de données COD n°4512487 [158]

L'ensemble des résultats sera présenté dans le chapitre suivant.



## **CHAPITRE 3. RESULTATS**

L'objectif du travail présenté dans ce chapitre est de procéder à une caractérisation chimique et structurale des coupons de cuivre corrodés traités par les acides carboxyliques HC7, HC8 et HC10 appliqués par voie sol-gel. Le chapitre présente les résultats obtenus suivant quatre axes de recherche principaux. Le premier axe consiste à évaluer l'efficacité des acides carboxyliques de 3 à 10 atomes de carbone afin de déterminer l'influence de la longueur de chaîne alkyle sur les propriétés de surface des coupons traités. Dans cette première partie, les acides carboxyliques sont appliqués par immersion afin de sélectionner ceux qui seront ensuite utilisés pour le dopage des revêtements sol-gel. Le second axe traite de la synthèse sol-gel dopée en acides carboxyliques, ainsi que de ses propriétés rhéologiques, de porosité, de composition et de structure chimique. Le troisième axe porte sur l'étude des surfaces des coupons de cuivre corrodé après l'application des traitements sol-gels dopés en acides carboxyliques par dip-coating en une et deux applications (-1d et -2d), en s'intéressant d'abord aux propriétés physiques d'hydrophobicité et de couleur des surfaces puis de composition et de structure chimique. Enfin le quatrième axe porte sur la pénétration des traitements dans les couches de produits de corrosion par l'étude de composition et structure micrométriques des coupes transversales des coupons traités en examinant également l'influence de la viscosité de la formulation sol-gel.

## **I. Choix des acides carboxyliques pour le dopage du revêtement sol-gel**

Dans cette première partie, l'objectif est de déterminer le choix des acides carboxyliques pour le développement d'un traitement de protection par voie sol-gel. Une première sélection est faite avec divers composés, les acides propanoïque (HC3), pentanoïque (HC5), heptanoïque (HC7), octanoïque (HC8) et décanoïque (HC10), qui sont testés par application en solution sur des couches de produits de corrosion anciennes. C'est en effet la technique qui a été utilisée jusqu'à présent pour l'application des traitements carboxylates, ce qui va donc permettre une comparaison entre les nouveaux choix de longueur de chaîne et les acides déjà testés. Les caractéristiques de ces traitements sont étudiées suivant un ensemble de techniques d'analyses en surface des échantillons traités afin d'obtenir une information cruciale relative à leurs propriétés dans le cadre de la protection du patrimoine (comportement hydrophobe, complexation de surface et modification d'aspect de surface).

### **1. Réactivité des solutions de carboxylates et influence de la longueur de chaîne carbonée**

Les acides carboxyliques sélectionnés pour cette première étude, sont les HC3, HC5, HC7, HC8 et HC10. Du fait de la faible solubilité des acides dans l'eau au-delà de HC7, ces composés sont dissous dans un mélange eau:acétone (50:50 v/v, soit de 0,553:0,447 en fraction molaire) puis les coupons sont immergés dans ces solutions traitantes sur des durées de 10 minutes à 2 heures. La concentration des HCn est de 90 g/L excepté celle de HC10 qui est beaucoup plus faible, de 30g/L. Compte-tenu des masses molaires des HCn, les concentrations molaires sont respectivement égales à 1,215, 0,881, 0,691, 0,624 et 0,174 mol.L<sup>-1</sup> pour HC3, HC4, HC5, HC8 et HC10. (cf Tableau 4, chap.2.II.1.4.).

#### 1.1. Hydrophobicité des surfaces traitées

L'hydrophobicité des surfaces traitées est un paramètre déterminant des propriétés du traitement considéré. Les angles de contact obtenus à la suite des mesures de mouillabilité des surfaces effectuées sur les coupons de cuivre après divers temps d'immersion (10min, 30min, 1h et 2h) dans les solutions traitantes, sont présentés dans la Figure 42 qui suit.

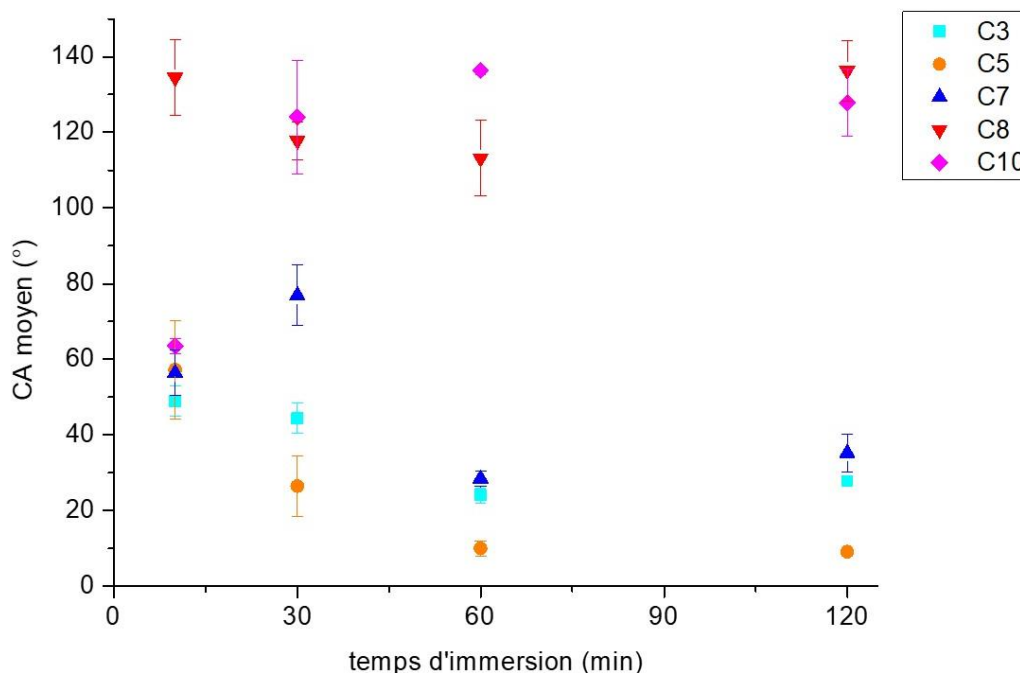


Figure 42 : angle de contact (CA) moyen obtenu pour chaque carboxylate en solution dans un mélange eau:acétone (50:50 v/v) en fonction du temps d'immersion (10 min, 30 mi, 1 h et 2 h)

On observe une évolution similaire des angles de contact pour les composés carboxylés C3, C5 et C7, avec des valeurs plus élevées à 10 et 30 min d'immersion et puis une décroissance des CA moyens pour des durées de 1 et 2 h. Pour les C3 et C5, les valeurs de CA moyen ne dépassent pas 70°, valeur maximale obtenue pour le C5 à 10 min d'immersion et les valeurs minimales sont obtenues pour le C5 avec des CA moyen de 10° à 1 et 2 h d'immersion. Le C7 présente, quant à lui, un CA moyen maximum à 30 min d'immersion, de 75° et puis sa valeur diminue pour les immersions de 1 et 2 h. Pour les C8 et C10, on observe une superhydrophobie avec des angles de contact dépassant 110° et demeurant assez stables avec l'augmentation du temps d'immersion. Dans le cas du C8 des CA moyens de 110°, 110° et 130° sont obtenus pour 30 min, 1 h et 2 h, et pour le C10 les valeurs de CA sont un peu plus élevées, de 120°, 135° et 130°. La faible valeur de 65° obtenue pour C10 après 10 min d'immersion est certainement due à sa faible concentration molaire, de 3,6 à 6,9 fois plus faible que celle des autres acides.

La comparaison de ces différents carboxylates permet de mettre en avant ici une hydrophobicité plus élevée obtenue avec les acides carboxyliques à plus longue chaîne, les C8 et C10, bien que le CA moyen du C7 à 30 min d'immersion soit lui aussi encore acceptable. Il est intéressant de relever l'homogénéité des résultats obtenus pour un même composé aux différents temps d'immersion dans le cas des composés carboxylés C8 (et C10). Le facteur temps d'immersion ne semble pas impacter l'angle de contact, avec des valeurs plutôt constantes pour les deux composés. Les plus petites chaînes C3 et C5, très solubles dans



l'eau et dans l'acétone sont peu ou pas hydrophobes (dans le cas du C3) et n'apportent pas un caractère suffisamment hydrophobe au revêtement.

Ces premiers résultats d'hydrophobicité sont donc décisifs dans le choix des acides carboxyliques ensuite utilisés dans le reste de l'étude, qui va porter sur les HC7, HC8 et HC10.

## 1.2. Réaction de complexation à la surface des coupons traités

L'étape suivante consiste en la réalisation d'analyses de surface par spectrométrie Raman afin de vérifier la présence de composés complexés organométalliques (les carboxylates de cuivre  $\text{CuC}_n$ ) sur les échantillons traités par immersion en solution avec HC7, HC8 et HC10, et de déterminer une éventuelle corrélation entre temps d'immersion et complexation. Les acquisitions de spectres Raman ont été réalisées en surface par analyses ponctuelles. Les spectres présentés sont représentatifs de l'ensemble des données obtenues pour chaque traitement. L'intérêt est porté ici sur l'impact de la longueur de chaîne des acides carboxyliques sur la réaction de complexation à la surface de la couche de produits de corrosion (CPC). Les Figure 43, Figure 44 et Figure 45, présentent les spectres de surface obtenus après deux heures d'immersion des coupons dans les solutions légèrement acides de HC7 HC8 et HC10, comparés aux spectres de référence de la brochantite de synthèse, des carboxylates de cuivre et acides carboxyliques correspondants.

Pour tous les traitements HC7, HC8 et HC10, on observe des spectres de surface caractéristiques des carboxylates de cuivre  $\text{CuC}_7$ ,  $\text{CuC}_8$  et  $\text{CuC}_{10}$  respectivement, avec les pics caractéristiques des groupes carboxyles, avec la plupart des pics caractéristiques à  $598$  et  $609 \text{ cm}^{-1}$  pour les élongations symétrique et asymétrique de la liaison  $\text{COO}^-$ , à  $896 \text{ cm}^{-1}$  pour l'élongation de la liaison C-C, à  $1061 \text{ cm}^{-1}$  pour la déformation hors plan et à  $1436$  et  $1445 \text{ cm}^{-1}$  pour les élongations symétrique et asymétrique de la liaison  $\text{CH}_3$  [154], [155] puis à  $1297 \text{ cm}^{-1}$  pour l'élongation de la liaison C-O et le massif à  $2850\text{-}3000 \text{ cm}^{-1}$  pour les liaisons  $\text{CH}_3$  et  $\text{CH}_2$ . Mais on observe aussi les pics caractéristiques des carboxylates de cuivre avec les pics à  $203$ ,  $242$  et  $271 \text{ cm}^{-1}$  (respectivement  $200$ ,  $239$  et  $280 \text{ cm}^{-1}$  pour le  $\text{CuC}_8$  et  $208$ ,  $236$  et  $290 \text{ cm}^{-1}$  pour le  $\text{CuC}_{10}$ ) pour la déformation de la liaison O-Cu-O, et à  $359 \text{ cm}^{-1}$  (respectivement  $368 \text{ cm}^{-1}$  pour le  $\text{CuC}_8$  et  $369 \text{ cm}^{-1}$  pour le  $\text{CuC}_{10}$ ) pour l'élongation O-Cu-O, ainsi que ceux non attribués à  $162$ ,  $271$ ,  $383$  et  $469 \text{ cm}^{-1}$  spécifiques du  $\text{CuC}_7$ , ceux à  $107$ ,  $258$ ,  $280$ ,  $320$  et  $454 \text{ cm}^{-1}$  pour le  $\text{CuC}_8$  et à  $119$  et  $290 \text{ cm}^{-1}$  pour le  $\text{CuC}_{10}$ .

On observe aussi, pour tous les traitements, un pic à  $973 \text{ cm}^{-1}$ , présentant un signal faible sur tous les spectres, et qui est également un pic caractéristique de la brochantite. Mais dans le cas des coupons traités avec HC7 et HC8, ce pic peut aussi provenir de l'acide carboxylique

puisque les HC7 et HC8 présentent tous deux un pic d'intensité faible à très faible à cette valeur (cf Tableau 9, chap.2.). Le pic à  $973\text{ cm}^{-1}$  ne permet donc pas de confirmer la présence de brochantite encore en partie détectée en surface. Cependant, dans le cas du coupon traité avec HC10, l'attribution de ce pic à  $973\text{ cm}^{-1}$  ne pose pas de problème puisqu'il n'est pas présent dans le spectre de référence de l'acide, confirmant pour le coupon traité avec HC10, des traces de brochantite en surface. En considérant ce point, il est possible d'envisager que le pic détecté à la surface des coupons traités HC7 et HC8 soit aussi indicatif de la présence de brochantite en surface.

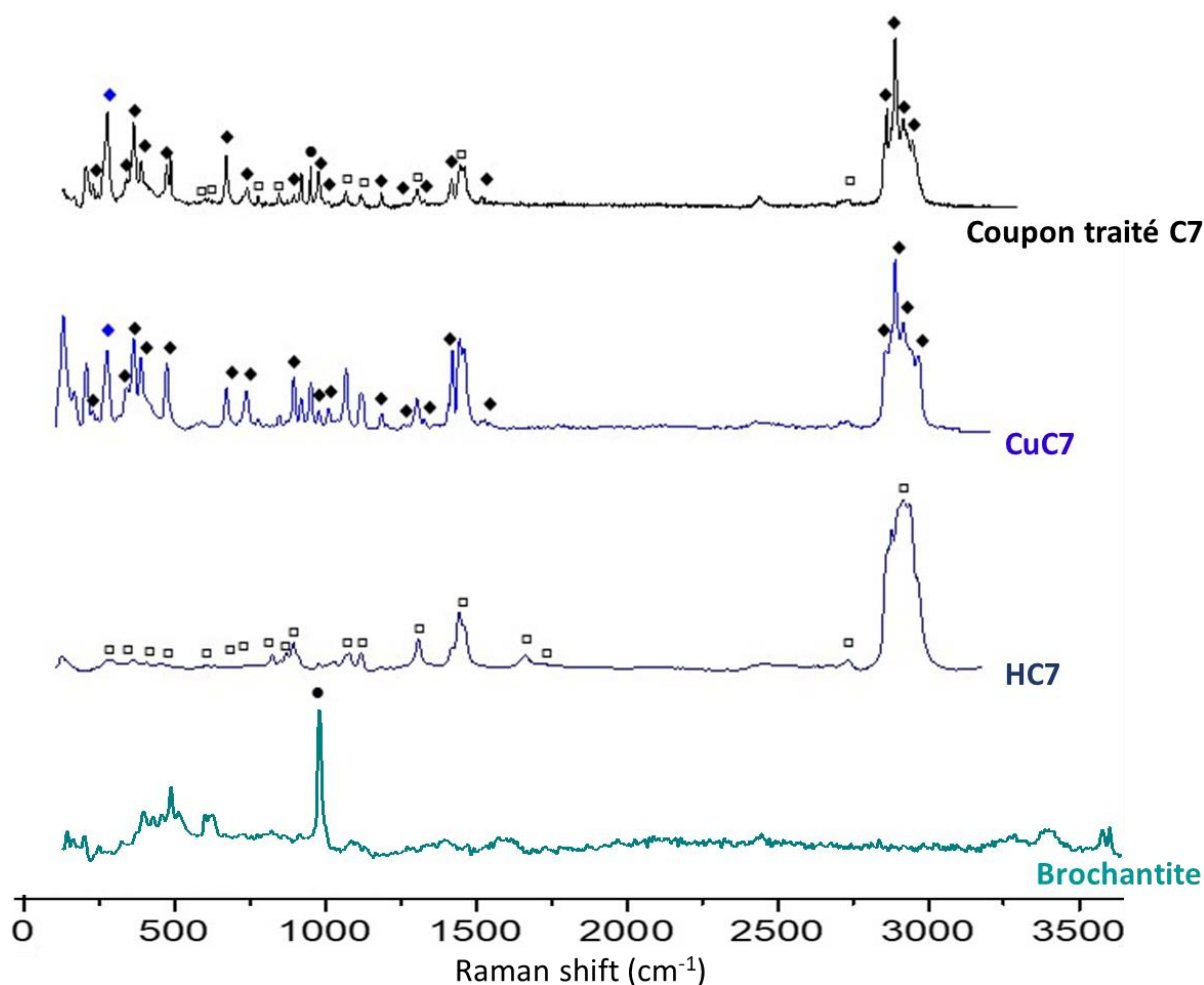


Figure 43 : spectre Raman normalisé de la surface d'un coupon traité par immersion de 2h en solution HC7, comparé aux spectres Raman de référence normalisés de la brochantite (●), de l'acide HC7 (◻) et du carboxylate de cuivre CuC7 (◼ et ◾).

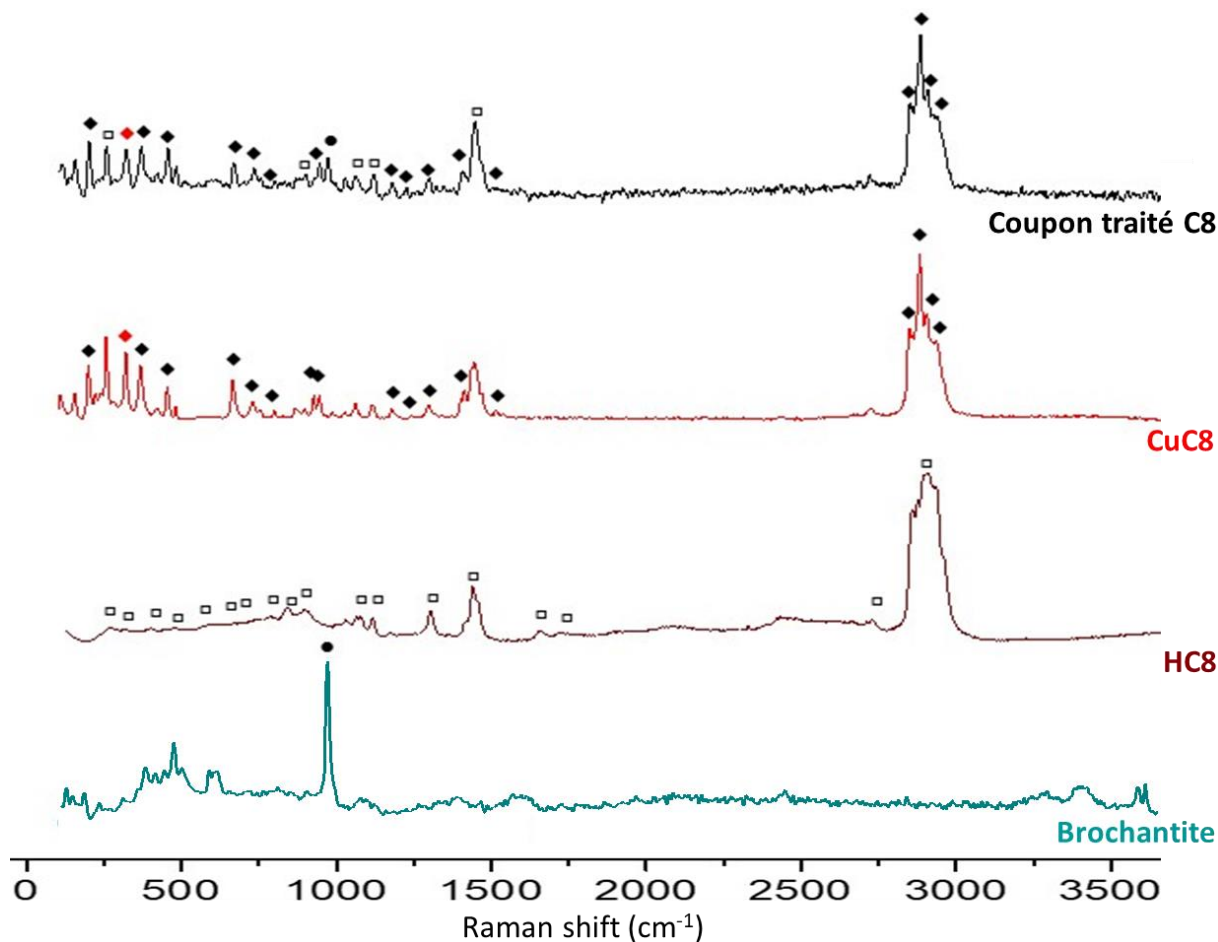


Figure 44: spectre Raman normalisé de la surface d'un coupon traité par immersion de 2h en solution HC8, comparé aux spectres Raman de référence normalisés de la brochantite (●), de l'acide HC8 (◻) et du carboxylate de cuivre CuC8 (◆ et ◆).

De plus, il a été observé que le temps d'immersion des coupons dans les solutions carboxylées traitantes, évalué dans le cadre de l'acide HC8 pour des immersions de 10 min, 30 min, 1 h et 2 h, influençait la détection des pics caractéristiques du CuC8, dont les intensités augmentaient avec le temps d'immersion. L'étude (présentée en Annexe I.) a permis de montrer que pour des immersions de 1 et 2 heures la réaction de complexation était plus importante en surface et masquait progressivement le signal de la brochantite.

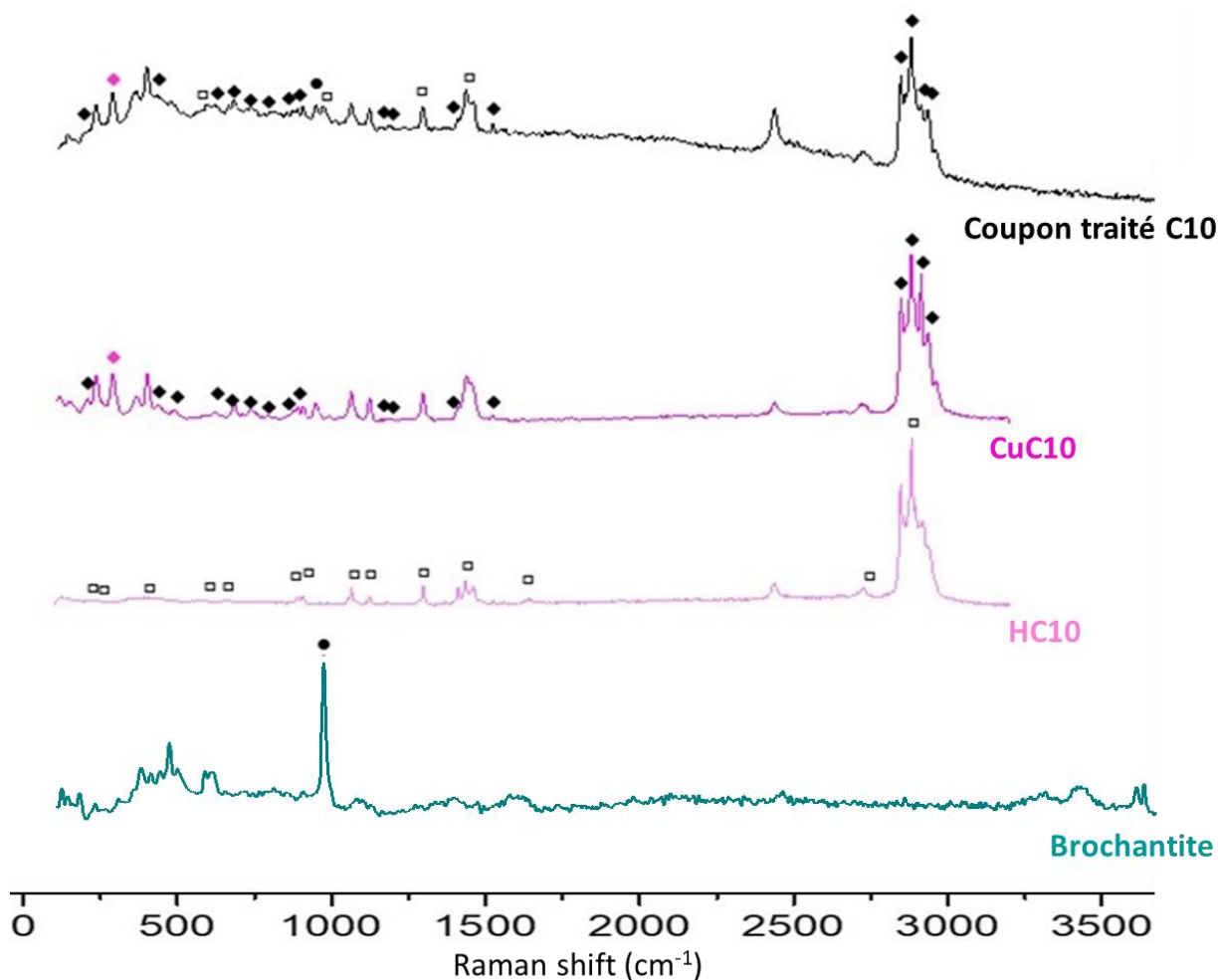


Figure 45 : spectre Raman normalisé de la surface d'un coupon traité par immersion de 2h en solution HC10, comparé aux spectres Raman de référence normalisés de la brochantite (●), de l'acide HC10 (◻) et du carboxylate de cuivre CuC10(•et ◻)

En conclusion, en travaillant en milieu légèrement acide, pour des immersions de 2h, quel que soit l'acide employé, on observe bien les pics caractéristiques d'une complexation des acides carboxyliques avec les ions cuivre II de la surface des coupons de cuivre, présentant une intensité nettement supérieure à celle de la brochantite.

### 1.3. Aspect des surfaces traitées

Les paramètres d'hydrophobicité des traitements étant vérifiés, il est également important de d'examiner l'impact de ces derniers sur l'apparence visuelle des surfaces traitées.

La Figure 46 présente les photographies de l'ensemble des coupons traités par immersion en solutions avec HC7, HC8 et HC10, pour des temps d'immersion de 10 min, 30 min, 1 h et 2 h. Au premier abord, par simple observation visuelle, il semblerait que les composés carboxylés choisis (C7, C8 et C10) modifient en partie la couleur de surface, et ce quel que soit le temps d'immersion dans la solution traitante. On remarque en effet l'apparition d'une coloration bleue

dans le cas du C8 sur des zones de surface préalablement endommagées (rainures, fissures), et de façon plus marquée dans le cas du C10.

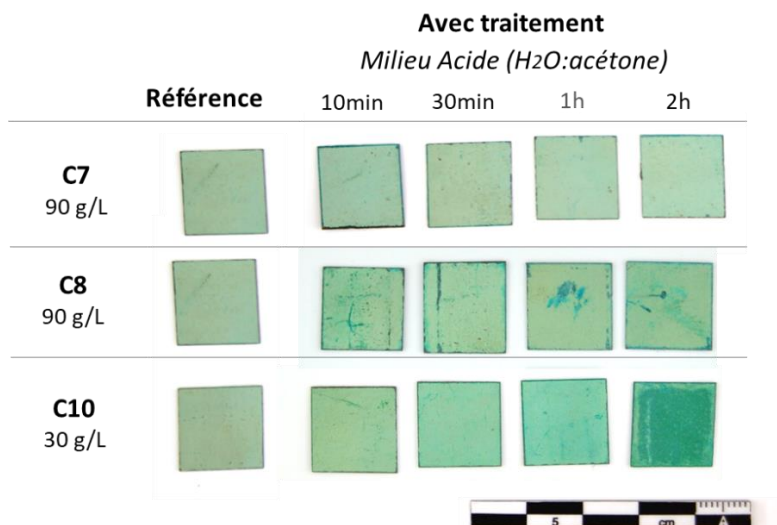


Figure 46 : photographie des coupons de cuivre historique après traitement en solution HC7, HC8 et HC10, en milieu légèrement acide après 10min, 30min, 1h et 2h d'immersion en solution

Ces observations sont confirmées par les résultats colorimétriques obtenus pour l'ensemble des coupons traités présentés ci-dessus. Les valeurs de différentiel de couleur  $\Delta E^*$ , obtenues par rapport au coupon d'origine non traité, sont présentées dans la Figure 47 ci-après.

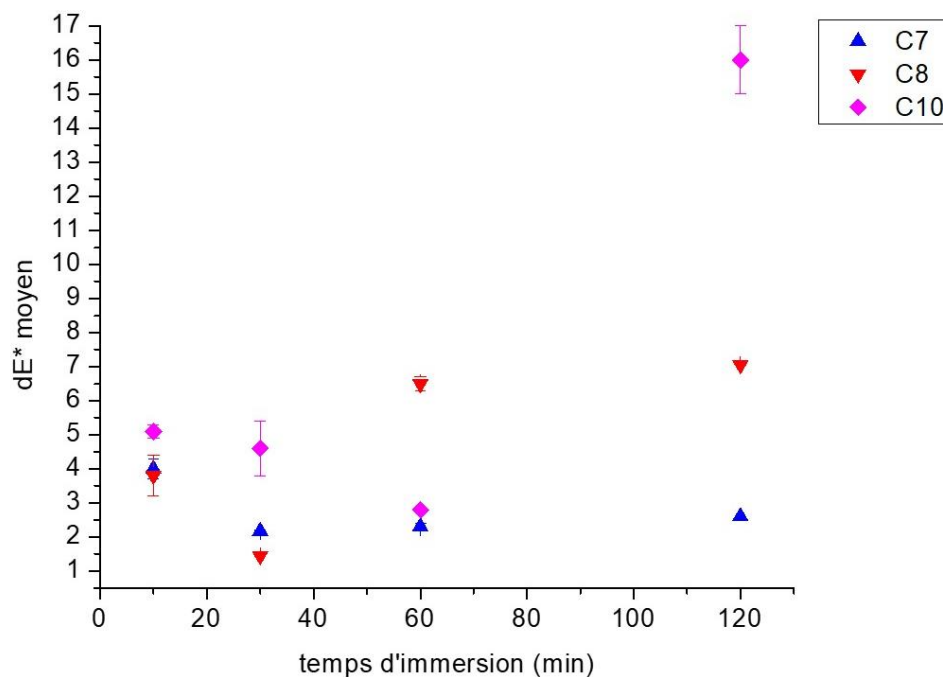


Figure 47 : répartition des  $\Delta E^*$  moyens et barre d'erreur mesurés à la surface des coupons traités avec les solutions de carboxylates C7, C8 et C10, en milieux légèrement acide, en fonction du temps d'immersion

Pour tous les traitements, quels que soient le traitement et le temps d'immersion, on constate des valeurs de différentiel de couleur  $\Delta E^*$  relativement basses. Les  $\Delta E^*$  obtenus sont pour la

plupart tous compris entre 1 et 6, valeurs proches de la limite de détection de l'écart oculaire de 5. Seuls les C8 à 1 et 2 h d'immersion présentent des valeurs de 6, 8 et 7 respectivement, et le C10 à 2 h d'immersion, avec un  $\Delta E^*$  plus élevé d'une valeur moyenne de 17.

Par ailleurs, la variation de couleur de surface, pour tous les traitements, tend vers une teinte plus jaune par rapport au coupon de référence non traité ( $dL^*$ ,  $da^*$ ,  $db^* = 0,0,0$ ), avec un  $db^*$  proche de 0 (avec l'axe  $-db^*/+db^*$  du bleu au jaune), sauf pour le C10 à 2 h d'immersion où l'on observe une diminution plus importante du  $db^*$  vers des valeurs négatives, montrant une augmentation de la composante bleue. Le  $da^*$ , relatif à la variation de couleur sur l'axe vert rouge ( $-da^*/+da^*$ ) lui reste plutôt constant avec une valeur proche de la référence, sauf là encore pour le C10 à 2 h d'immersion montrant une tendance vers le vert plus marquée. Ces valeurs sont répertoriées dans le Tableau 16 ci-dessous.

Tableau 16: valeurs des  $dL^*$ ,  $da^*$  et  $db^*$  mesurés à la surface des coupons de cuivre corrodés traités par immersion dans les solutions de carboxylates C7, C8 et C10

temps immersion (min)	C7			C8			C10		
	$dL^*(D65)$	$da^*(D65)$	$db^*(D65)$	$dL^*(D65)$	$da^*(D65)$	$db^*(D65)$	$dL^*(D65)$	$da^*(D65)$	$db^*(D65)$
10	0,7	-3,4	-1,6	-3,1	-2,6	-0,9	0,6	-0,1	-5,3
30	0,2	-1,1	1,8	1,2	-0,8	-0,1	-0,5	-1,0	-3,1
60	0,8	-1,9	-1,2	-4,4	-3,1	-4,5	-0,8	-1,3	-2,4
120	1,1	-2,4	0,3	-5,3	-3,8	-2,6	-2,4	-9,6	-13,4

Ces valeurs sont donc dans l'ensemble très proches d'un  $\Delta E^*$  de 5 caractéristique d'une absence de changement perceptible à l'œil nu, sauf dans le cas du C10 immergé 2 h. Toutes les longueurs de chaînes testées semblent compatibles avec l'utilisation de ces traitements sur des surfaces de cuivre corrodé, avec une durée d'immersion à modérer pour le C10.

## 2. Bilan des acides carboxyliques définitivement sélectionnés pour l'insertion dans le sol-gel

Les résultats antérieurs obtenus sur les différents traitements en solution d'acides carboxyliques HC3, HC5, HC7, HC8 et HC10 permettent de redéfinir une sélection plus affinée pour leur incorporation dans des revêtements sol-gel. Ce sont notamment les résultats d'hydrophobicité de surface qui sont décisifs dans ce choix, avec la démonstration d'une efficacité de la protection hydrophobe de surface pour des longueurs de chaîne des acides à partir de 7 carbones, soit, les HC7, HC8 et HC10.

Ces trois composés testés en solution même légèrement acide permettent également d'obtenir une réaction de complexation à la surface de la CPC, avec la détection par spectroscopie

Raman de la formation des pics caractéristiques des carboxylates de cuivre CuC7, CuC8 et CuC10. Cette complexation de surface est d'autant plus importante que le temps d'immersion est long (1 et 2 h), avec un recouvrement de la surface d'autant plus conséquent, comme cela a été montré sur l'échantillon traité avec le HC8.

Un autre point important à mentionner ici dans le cadre de cette étude dédiée à la protection du patrimoine culturel, est la faible modification visuelle des surfaces traitées, indépendamment du temps d'immersion. Ainsi, que l'on effectue une immersion de 10 minutes ou de 2 heures, la variation de la couleur de surface pour les coupons traités avec les acides carboxyliques HC7 et HC8 présente une valeur de  $\Delta E$  très proche de la limite de détection de l'écart oculaire ( $\Delta E = 5$ ). Le HC10 en revanche, induit une plus forte variation de la couleur, avec notamment une forte teinte bleutée à la surface du coupon d'autant plus marquée que le temps d'immersion est long. Mais, le HC10 étant le composé de référence de ce travail (travaux précédents), il est conservé dans cette étude.

La suite de ce travail va porter sur l'insertion des acides carboxyliques HC7, HC8 et HC10 dans les matrices sol-gel et la caractérisation de ces nouveaux matériaux.

## **II. Propriétés du sol-gel dopé en acide carboxylique**

Cette deuxième partie porte sur l'insertion des acides carboxyliques précédemment sélectionnés, les HC7, HC8 et HC10, dans une matrice sol-gel. L'étude s'attache à i) la caractérisation de la composition chimique des sol-gels développés, en procédant par des analyses de thermogravimétrie (ATG) et des analyses de spectroscopie Raman, ii) l'étude de la porosité des systèmes sol-gel dopés, avec l'établissement d'isotherme d'adsorption de N<sub>2</sub> à la température de N<sub>2</sub> liquide, iii) l'évaluation de la capacité de relargage en acides carboxyliques des sol-gels par la mise en contact de monolithes sol-gels dopés avec la brochantite de synthèse et l'observation de la formation de composés carboxylés dans une pastille de brochantite synthétique par des analyses de diffraction des rayons X (DRX), et iv) l'étude de la viscosité des sols pour la détermination du temps de gel, paramètre fondamental à l'établissement d'un protocole d'application. Ces caractérisations sont conduites en partie sur des matériaux sol-gels monolithiques TMOS non dopé et TMOS dopés en carboxylates C7, C8, C10 notés monolithes TC7, TC8, TC10, et en partie sur les sols en cours de synthèse.

## 1. Caractérisation chimique des sol-gels dopés en acides carboxyliques

Le précurseur silicé choisi est l'orthosilicate de tétraméthyle (TMOS), qui permet des réactions d'hydrolyse et de condensation rapides à température ambiante et qui présente un caractère acide du fait de la présence de groupements silanol Si-OH libres qui n'ont pas condensé, avec un pH intrapore de 4,65 [159] très proche du pK des acides carboxyliques, compris entre 4,4 et 4,8. Ainsi, les acides carboxyliques dans un tel milieu seraient à 50% protonés et 50% déprotonés, soit une teneur en carboxylate dans les matrices TMOS plus importante que dans les solutions eau-acétone (explication p.186). Afin d'étudier au mieux ces matrices dopées en acides carboxyliques, elles sont d'abord étudiées sous forme de monolithes (cf protocole chap.2).

### 1.1. Caractérisation chimique des monolithes de sol-gel TMOS non dopés

Un monolithe de TMOS vierge obtenu après un mois de séchage en conditions contrôlées (cf protocole chap.2) est présenté dans la Figure 48 ci-dessous. Le monolithe obtenu est entier, homogène et sans craquelures.



Figure 48: photographie des monolithes de TMOS, de face et de profil

L'analyse par spectrométrie Raman a été effectuée en plusieurs points et les spectres obtenus sont identiques à celui présenté dans le chapitre 2 Méthodologie qui permet d'identifier le TMOS d'après l'étude en spectroscopie Raman de Z.Sassi [156] sur des sol-gels TMOS après différents temps de séchage.

La Figure 49 suivante représente les résultats de l'analyse thermique gravimétrique d'un monolithe de TMOS, chauffé entre la température ambiante et 700°C. La mesure de la perte de masse du monolithe à différentes températures permet de mettre en évidence la composition du matériau. La figure 49 montre la perte de masse par unité de temps ( $dw/dt$ ) en fonction de la température.



Sur le graphe, on peut voir les pics caractéristiques de la décomposition du TMOS en fonction de la température. En effet, le TMOS est décomposé en trois phases, avec 1\ l'évaporation des solvants eau et éthanol de 20 à 110°C, 2\ la scission des chaînes polymères du réseau de silice (SiO<sub>2</sub>) entre 110 et 470°C et 3\ la déshydratation des groupes silanols du réseau SiO<sub>2</sub> entre 470 et 600°C [160]–[162]. Ces pics caractéristiques de la décomposition du TMOS sont identifiés par la littérature et annotés dans la Figure 49. Ils permettent d'identifier la matrice de silice. Les pics observés au-dessus de 600°C

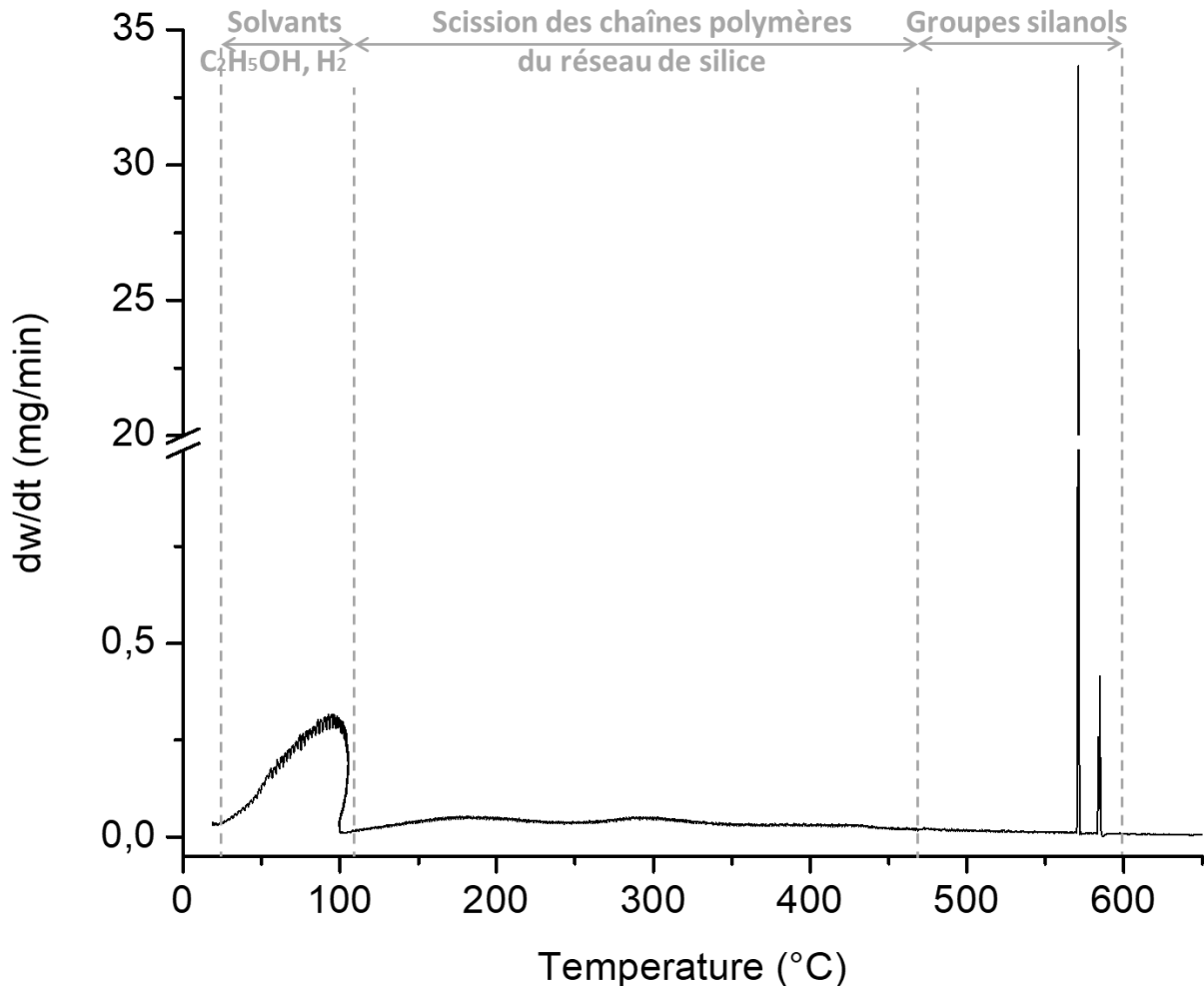


Figure 49: décomposition thermique du TMOS,  $dw/dt$  (mg/min) en fonction de la température

La Figure 50 suivante représente la décomposition thermique du monolithe de TMOS en perte de masse (%) en fonction de la température.

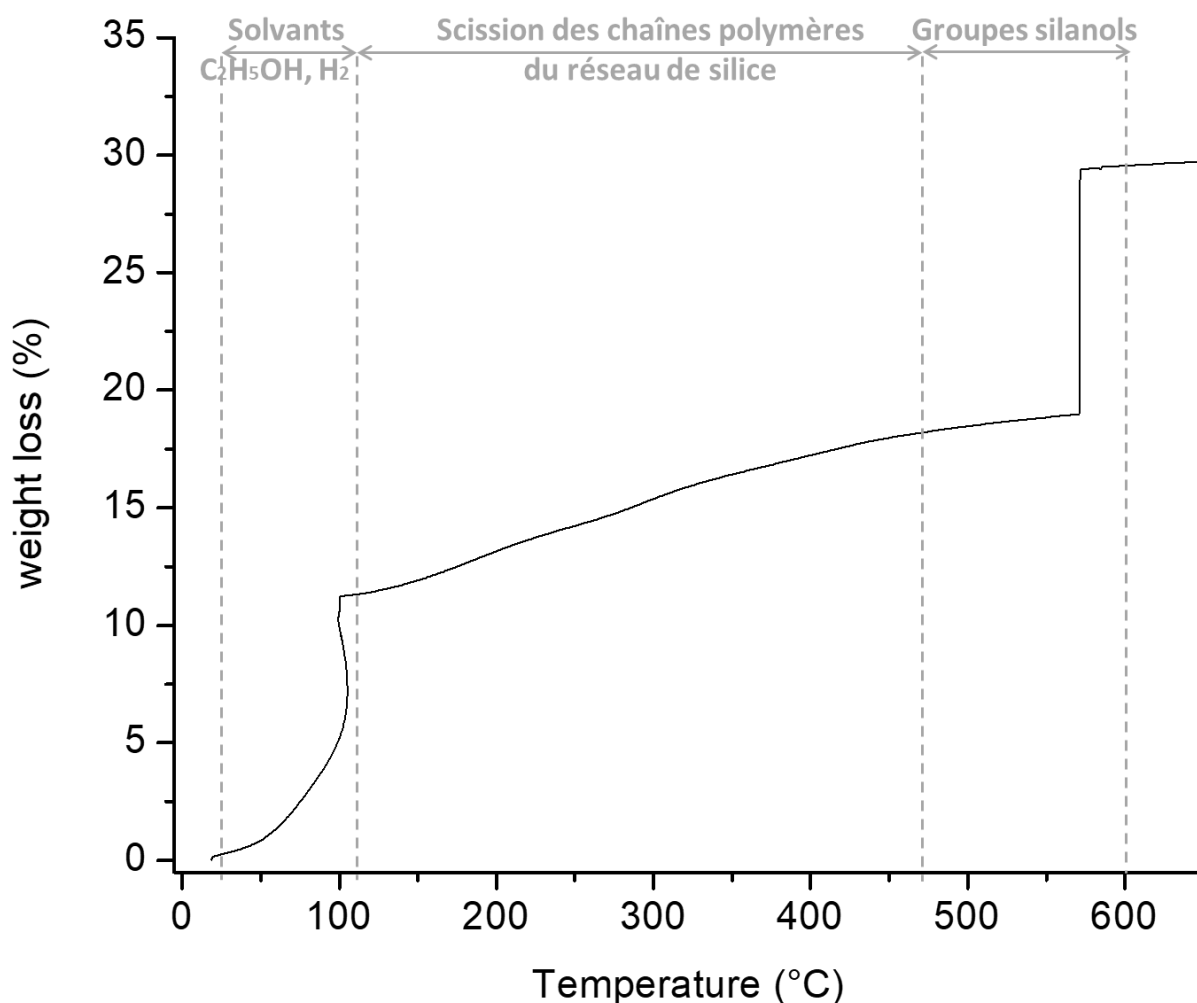


Figure 50: évolution de la perte de masse en %, en fonction de la température

Cette courbe de perte de masse relative présente plusieurs phases en fonction des températures caractéristiques de la décomposition des composés décrits précédemment. Dans le cas du TMOS seul, on peut corréler perte de masse et température pour 3 composés majeurs comme décrits un peu plus haut [160][161] :

- les solvants, eau et éthanol (H<sub>2</sub>O et C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>OH), < 110°C
- la scission des chaînes polymères entre 110 et 470°C
- les groupes silanols du réseau SiO<sub>2</sub> entre 470 et 600°C

Les pertes de masse indiquées dans la Figure 50 et leurs températures équivalentes sont répertoriées dans le Tableau 17 suivant.

Tableau 17: décomposition thermique du TMOS, avec composés associés à la décomposition en fonction de la température et pertes de masse (%) associées

Décomposition	Composé associé	Gamme de température (°C)	Perte de masse en %
C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> O, H <sub>2</sub> O	solvants	< 110	4,31
scission des chaînes polymères	TMOS	110 à 470	8,71
déhydratation des silanols	TMOS	470 à 600	42,05

## 1.2. Caractérisation chimique des monolithes de sol-gel TMOS dopés en acides carboxyliques

Dans le cas de l'étude des monolithes dopés en acides carboxyliques, il est intéressant de constater que, selon l'acide employé, on observe deux cas distincts : le monolithe dopé avec HC7 (monolithe TC7) d'une part, qui apparaît comme un monolithe homogène (Figure 51 gauche), et les monolithes dopés avec HC8 et HC10 (monolithes TC8 et TC10) de l'autre, qui présentent un diphasage avec une partie supérieure blanche minoritaire (3 mm de large x 2 mm de hauteur) et une partie inférieure transparente, largement majoritaire (3 mm de large x 10 mm de hauteur) (Figure 51 droite).



Figure 51: photographie des monolithes de face et de profil, de TC7 (gauche), TC8 (centre) et TC10 (droite)

### 1.2.1. Les monolithes TC7

La composition et la bonne répartition des acides carboxyliques au sein de la totalité de la matrice silice sont mises en évidence par les analyses Raman conduites sur l'ensemble du monolithe, en surface et en coupe, sous forme d'une douzaine de pointés sur la totalité des surfaces observées. La Figure 52 présente le spectre caractéristique du monolithe TC7, obtenu en pointé individuel mais représentatif de la totalité des spectres acquis, comparé aux spectres de référence du monolithe de sol-gel TMOS et de l'acide carboxylique HC7.

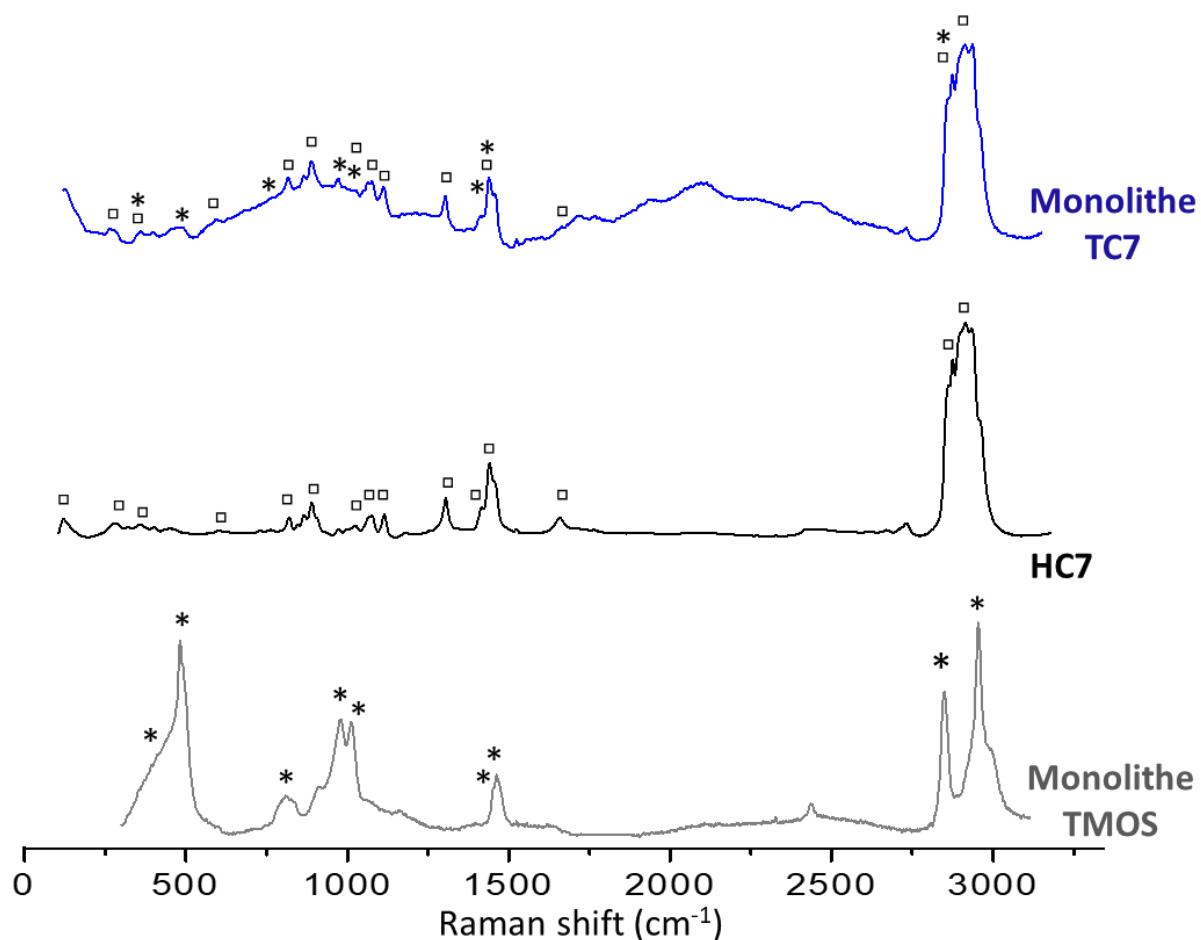


Figure 52 : spectre Raman du monolithe TMOS/C7 comparé aux spectres de référence du monolithe TMOS (\*) et de l'acide carboxylique HC7(□)

Le spectre obtenu présente majoritairement les pics caractéristiques de l'acide carboxylique HC7, avec la plupart des pics des groupes carboxyles déjà décrits à 598 et 609  $\text{cm}^{-1}$  pour les élongations symétrique et asymétrique de la liaison  $\text{COO}^-$ , à 896  $\text{cm}^{-1}$  pour l'élongation de la liaison C-C, à 1061  $\text{cm}^{-1}$  pour la déformation hors plan et à 1436 et 1445  $\text{cm}^{-1}$  pour les élongations symétrique et asymétrique de la liaison  $\text{CH}_3$  [154], [155], puis à 1297  $\text{cm}^{-1}$  pour l'élongation de la liaison C-O et le massif à 2850-3000  $\text{cm}^{-1}$  pour les liaisons  $\text{CH}_3$  et  $\text{CH}_2$ . Le signal présente également les caractéristique des gels silicatés, d'intensité cependant plus faibles, avec la présence des pics de la matrice sol-gel [156], [157] et en particulier le massif autour de 400  $\text{cm}^{-1}$  et le pic plus marqué à 490  $\text{cm}^{-1}$  caractéristiques de la déformation de la liaison Si-O-Si, la bande à 810  $\text{cm}^{-1}$  caractéristique du déplacement du Si dans sa cage d'oxygène tétraédrique, le doublet à 978 et 1012  $\text{cm}^{-1}$  correspondant à la déformation de la liaison Si-OH et le doublet à 1451 et 1462  $\text{cm}^{-1}$  pour la liaison Si- $\text{CH}_2$ . L'ensemble des bandes caractéristiques de l'acide HC7 et de la matrice TMOS sont indexés dans le chapitre 2.

Il est important de remarquer la faible détection du signal TMOS dans le monolithe TC7, ce qui peut s'expliquer par la nature vitreuse de la matrice TMOS, conduisant donc à un signal

Raman de faible intensité. Dans le cas d'un mélange acide HCn/TMOS, c'est donc l'acide qui va présenter un signal prédominant. La présence des pics caractéristiques de ces deux phases montre que le volume analysé par spectroscopie Raman sur les monolithes vitreux contient un mélange systématique des composés TMOS et HCn.

La composition chimique du monolithe TC7 est aussi étudiée par des analyses de décomposition thermique réalisées en ATG et permet de préciser les quantités relatives des différents composés (cf protocole chap.2). La Figure 53 présente la décomposition thermique en perte de masse du monolithe TC7, par rapport au temps (dw/dt).

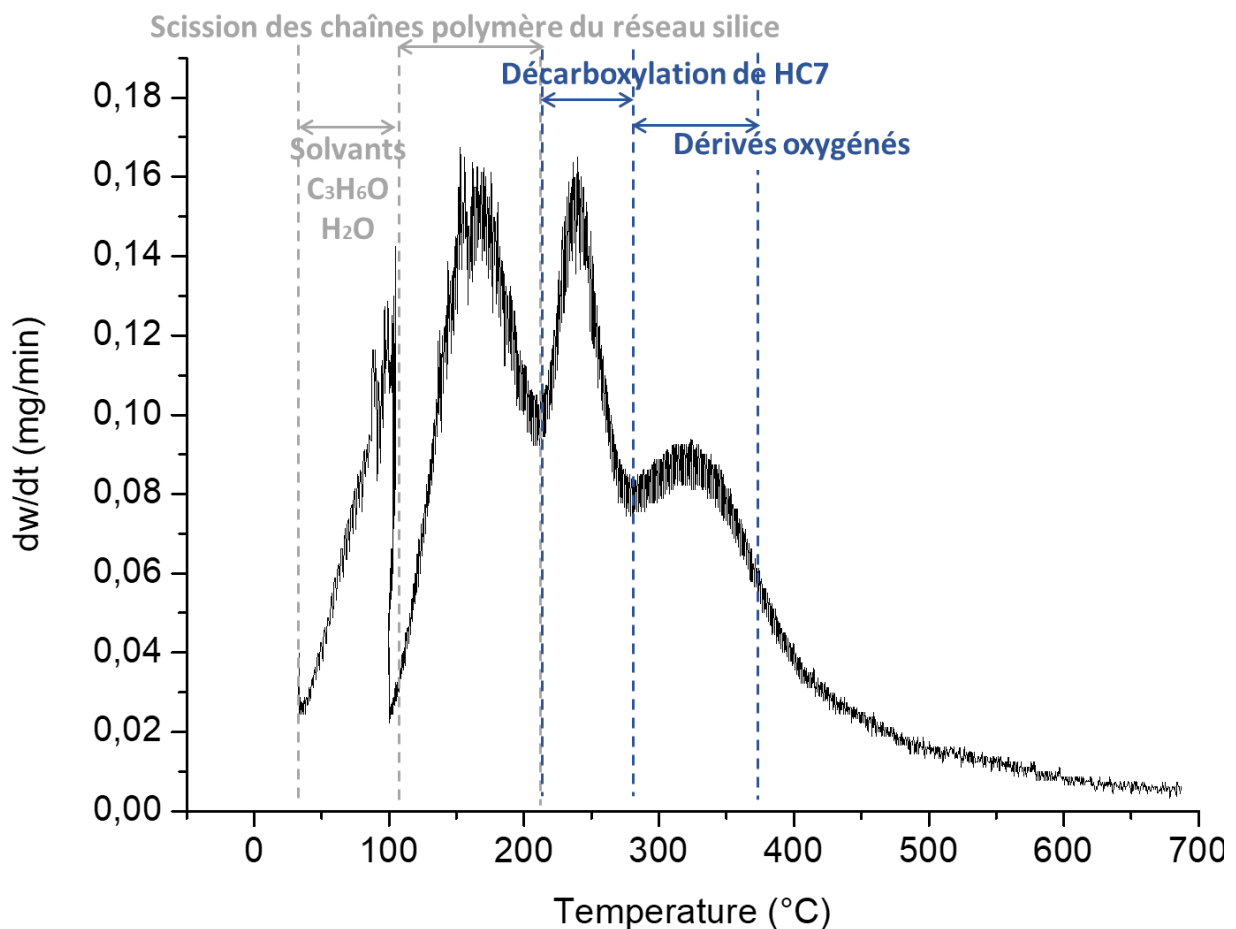


Figure 53: décomposition thermique du TMOS,  $dw/dt$  (mg/min) en fonction de la température

Sur la Figure 53, on observe deux pics à 100 et 245°C et deux pics plus larges compris entre 100 et 200°C pour l'un, et autour de 340°C pour l'autre. Comme montré dans la partie précédente, le pic à 100°C correspond à l'évaporation des solvants eau (H<sub>2</sub>O) et acétone (C<sub>3</sub>H<sub>6</sub>O). Celui entre 100 et 200°C correspond à la scission des chaînes polymères du réseau de silice. Ces deux pics sont caractéristiques de la décomposition du TMOS [160]–[162]. Le pic à 245°C et le pic autour de 340°C correspondent respectivement à la décarboxylation de

l'acide et à la formation de dérivés oxygénés, qui sont caractéristiques de la décomposition de l'acide heptanoïque [145].

L'analyse ATG permet également d'obtenir une information quantitative sur l'acide carboxylique contenu dans le monolithe TC7. La Figure 54 représente la décomposition thermique du monolithe TC7 en perte de masse (%) en fonction de la température. Sur la Figure 54, les températures caractéristiques de la décomposition thermique du monolithe TC7 identifiées précédemment sont reportées sur le graphique afin d'identifier les pertes de masse relatives aux composés correspondants. Dans le cas du TC7, on peut corrélérer perte de masse et température pour 3 composés majeurs :

- les solvants, eau et acétone ( $H_2O$  et  $C_3H_6O$ ), < 110°C
- l'acide carboxylique, à 245 et à 340°C
- les groupes silanols du réseau  $SiO_2$  entre 470 et 600°C

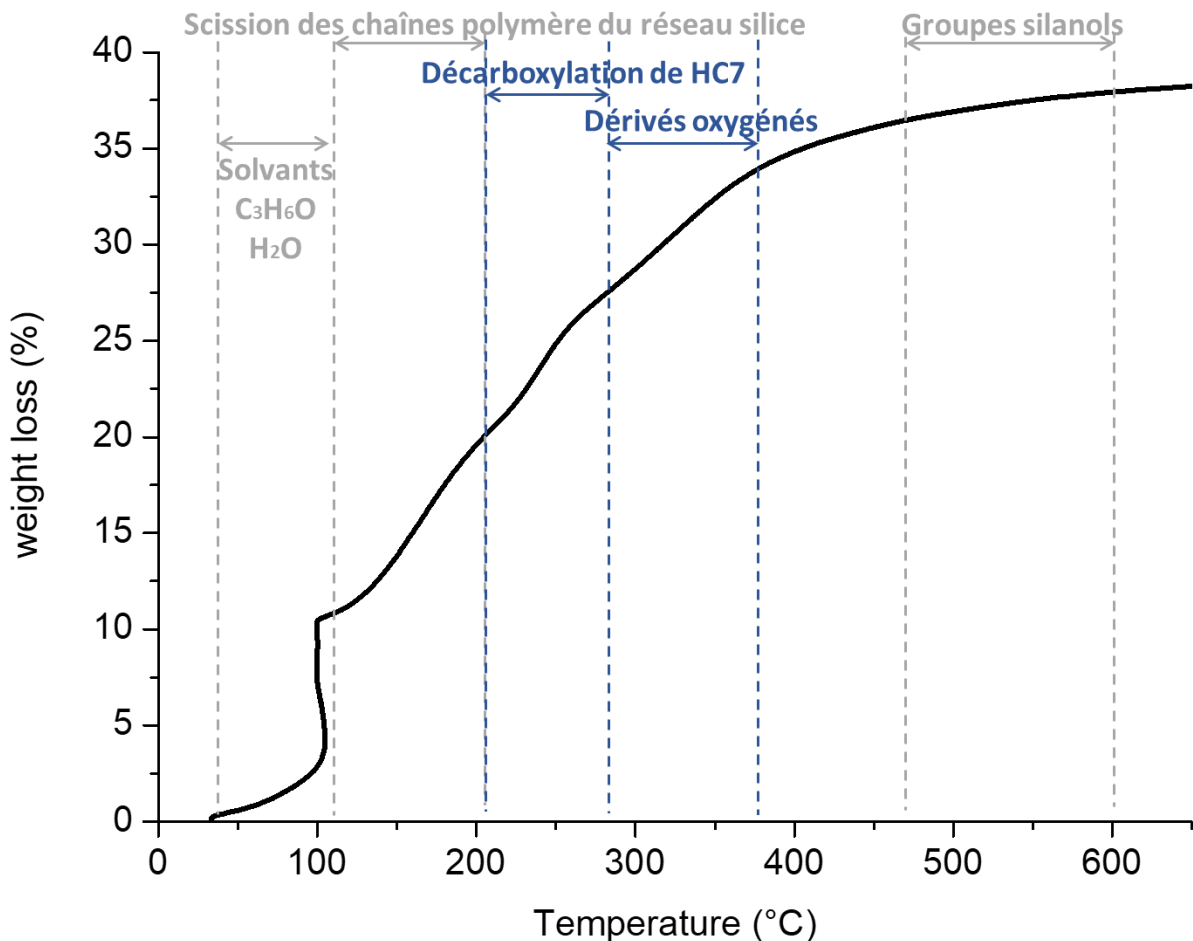


Figure 54: décomposition thermique du monolithe TC7 ; perte de masse en fonction de la température

Les pertes de masse et leurs températures correspondantes relevées à partir des courbes de la Figure 54 sont répertoriées dans le Tableau 18 ci-dessous.

Tableau 18: pertes de masse (%) du monolithe TC7 en fonction de la température et nature des composés associés, et masse initiale analysée

Décomposition	Composé associé	Gamme de température (°C)	Masse initiale = 19,86 mg	
			Perte de masse (mg)	Perte de masse en %
C <sub>3</sub> H <sub>6</sub> O, H <sub>2</sub> O	solvants	< 110	2,06	10,37
scission des chaînes polymères	TMOS	110 à 200	1,83	9,23
décarboxylation de l'acide	acide carboxylique	200 à 245	1,82	9,14
formation de dérivés oxygénés	acide carboxylique	245 à 340	1,22	6,12
déshydratation des silanols	TMOS	470 à 600	0,71	3,56

Il est possible de déterminer le pourcentage massique de HC7 dans le monolithe TC7, à partir de la masse initiale « sèche » soit après évaporation des solvants (acétone résiduelle et eau). La masse sèche est de 17,80 mg (19,86 (masse initiale) - 2,06 (masse d'eau et d'acétone) mg). La perte de masse totale due à HC7 entre 200 et 340°C étant de 3,04 mg, le % massique de HC7 dans le monolithe TC7 est donc de 17,08 %. De même, le pourcentage massique de TMOS dans le monolithe est de 82,92%, soit plus élevé que celui de l'acide. Ceci confirme que l'intensité du signal Raman du TMOS est plus faible, du fait de la nature vitreuse de ce dernier.

Il est possible de comparer le pourcentage de HC7 contenu dans un volume de solution eau:acétone 50:50 v/v pour l'immersion avec celui contenu dans un volume équivalent de TMOS pour le sol-gel. La concentration d'acide HC7 de 90 g.L<sup>-1</sup> dans la solution eau:acétone (densité 0,94 g.cm<sup>-3</sup> [163]), correspond à un pourcentage massique de 9,57%. Dans le sol, la concentration en HC7 est nettement inférieure, à 7 g.L<sup>-1</sup> et conduit à un pourcentage massique d'acide de 17% après séchage (soit, dans le monolithe séché). On mesure donc, pour une concentration 10 fois plus faible dans le sol, 2 fois plus d'acide en masse dans le traitement par voie sol-gel que dans le traitement par immersion en solution.

### 1.2.2. Les monolithes TC8 et TC10

Les monolithes TMOS dopés en HC8 et HC10 (monolithes TC8 et TC10) sont eux différents, puisque comme illustrés plus haut en Figure 51, ils présentent un diphasage, avec une partie blanche minoritaire et une partie transparente majoritaire. Dans la partie suivante, c'est le monolithe TC8 qui a été caractérisé du point de vue de la composition chimique.

Celle-ci est d'abord étudiée par spectroscopie Raman, afin d'obtenir une information relative aux molécules présentes dans chacune des deux parties du monolithe. Comme expliqué précédemment dans le cas du TC7, les analyses sont conduites sous forme d'une douzaine de pointés en surface et en coupe des monolithes TC8. La Figure 55 présente les spectres obtenus pour le monolithe TC8 partie blanche et partie transparente, comparés aux spectres de référence du monolithe de sol-gel TMOS et de l'acide carboxylique HC8. Pour rappel,

l'ensemble des bandes caractéristiques de la matrice TMOS et de l'acide HC8 sont indexés dans le chapitre 2.

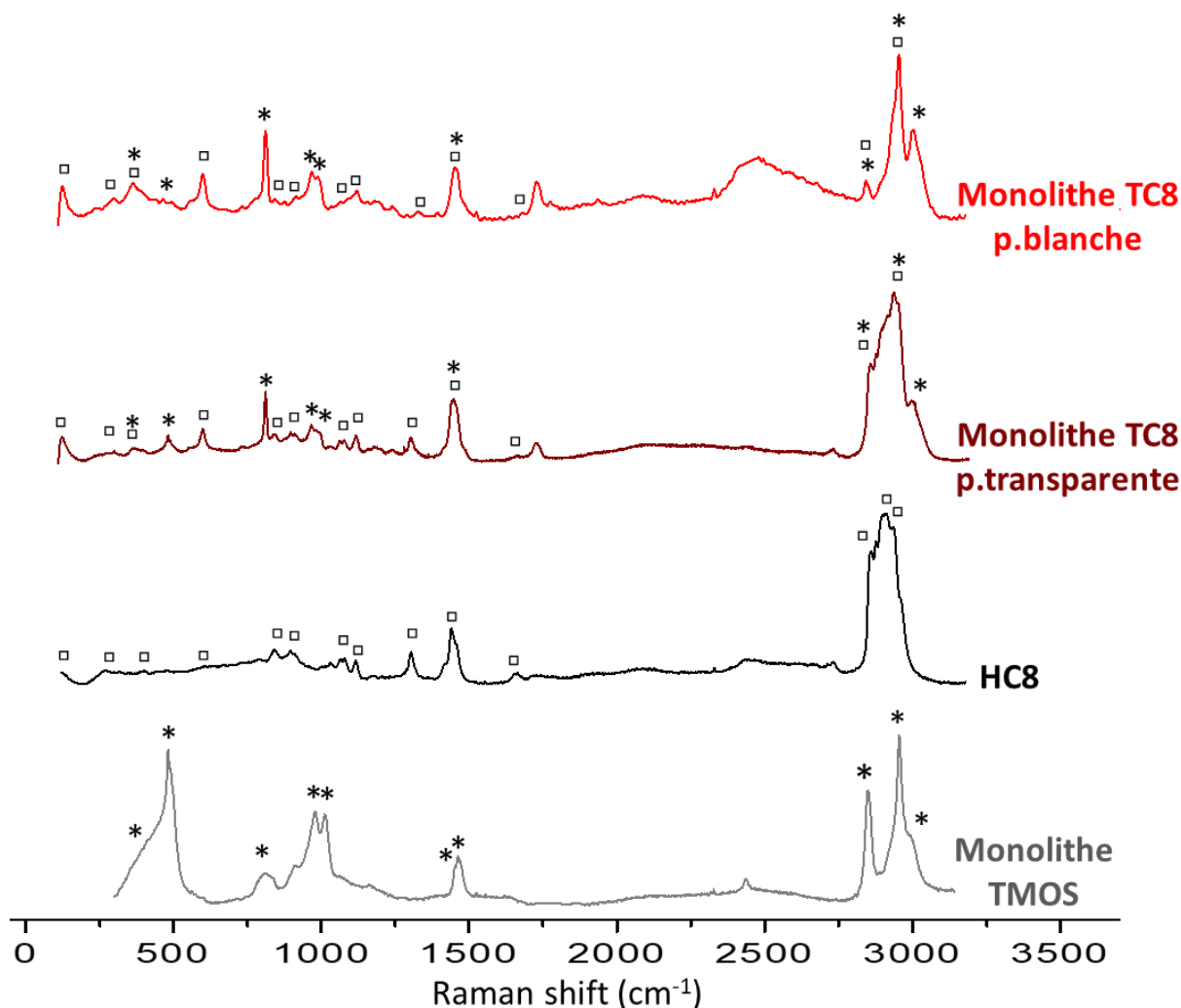


Figure 55 : spectres Raman du monolithe TC8 parties blanche et transparente, comparés aux spectres de référence de l'acide carboxylique HC8 (◻) et du monolithe TMOS (\*) (de haut en bas)

Pour les deux parties de monolithe TC8, blanche et transparente, on observe une composition très similaire à celle observée dans le cas du monolithe TC7, avec une majorité des pics caractéristiques de l'acide HC8, mais on observe aussi une présence plus marquée des pics caractéristiques de la matrice TMOS comparé au TC7. Ceci indique que l'acide carboxylique est bien présent à la fois dans la partie blanche et dans la partie transparente. Il est possible cependant de noter que le spectre du monolithe TC8 partie blanche présente un massif à 2900  $\text{cm}^{-1}$  dont l'allure est davantage similaire à celle du monolithe TMOS de référence que de celle de l'acide HC8 de référence, même si dans les deux cas, ce massif autour de 2900  $\text{cm}^{-1}$  représente la vibration de la liaison  $\text{CH}_3$ . On pourrait alors envisager une plus forte concentration de TMOS dans la partie blanche, mais comme cela a été expliqué plus haut, la nature de la matrice silice vitreuse va induire un volume d'analyse différent entre les parties



transparente et blanche. Cette dernière, opaque, va conduire à une analyse sur un volume plus faible que celui analysé pour la partie transparente, ce qui peut favoriser la détection de la matrice TMOS, alors que dans la partie transparente, comme pour le monolithe TC7, le volume analysé est plus grand et comprend un mélange systématique d'acide et de TMOS.

Afin de compléter ces informations relatives à la composition chimique du monolithe TC8, des mesures de décomposition thermique réalisées en ATG sont effectuées. La Figure 56 présente la décomposition thermique en perte de masse par rapport au temps ( $dw/dt$ ) du TC8, pour la partie blanche et pour la partie transparente.

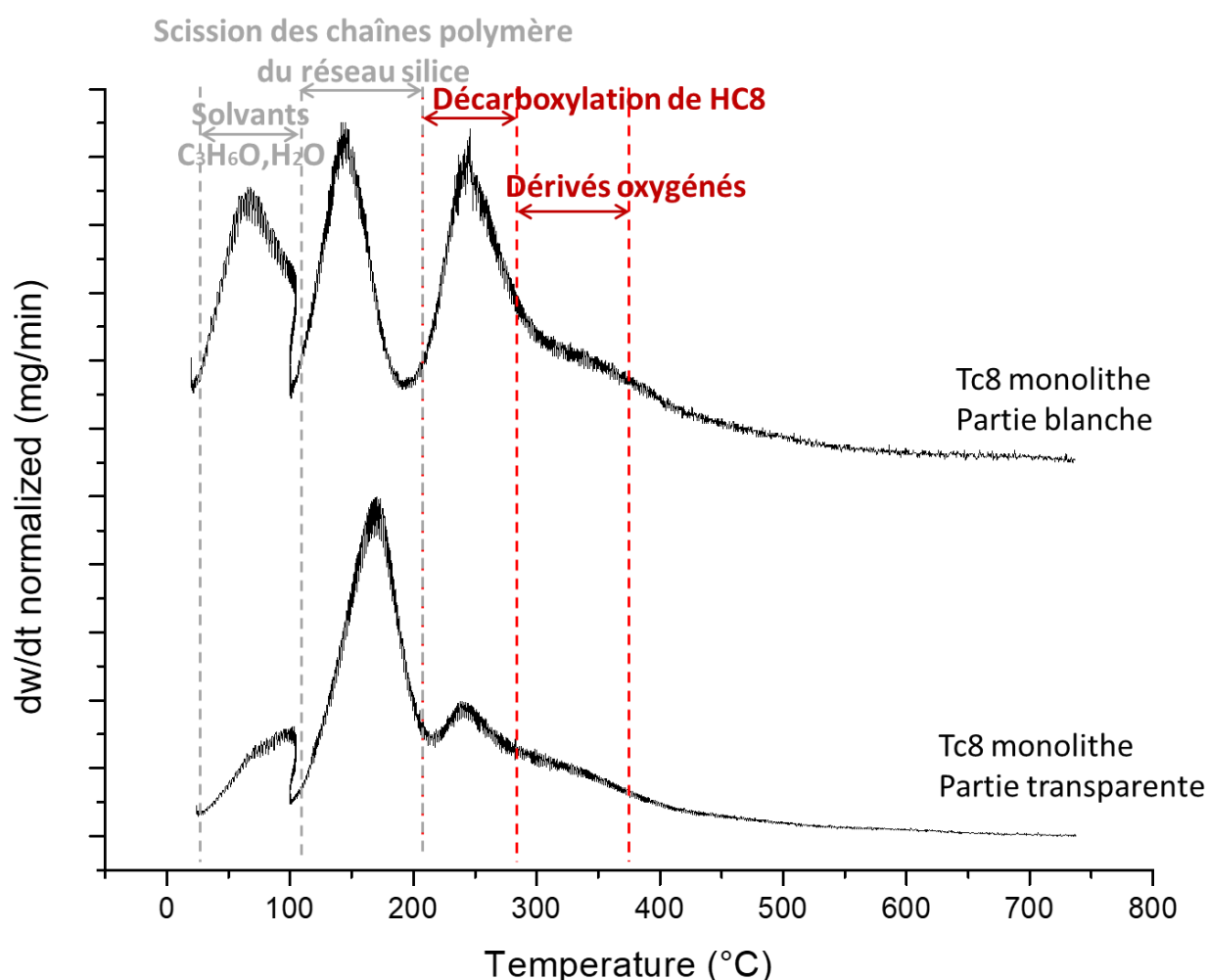


Figure 56 : décomposition thermique  $dw/dt$  du monolithe TMOS/C8 parties blanche et transparente

Comme pour le TC7, chacune des parties présente une décomposition caractéristique du TMOS d'une part, et de l'acide carboxylique (HC8) de l'autre. Cependant il est intéressant de remarquer la différence d'intensité relative de ces pics caractéristiques entre les deux parties du monolithe TC8. Dans le cas de la partie blanche, le pic à 245°C correspondant à la décomposition de l'acide est beaucoup plus intense que dans le cas de la partie transparente, avec une intensité équivalente à celle du pic large entre 100 et 200°C relatif à la scission des

chaînes polymères du réseau de silice [160]–[162]. Dans la partie transparente, le pic large entre 100 et 200°C est largement dominant. Ces résultats en ATG permettent donc de mettre en évidence une partie blanche plus concentrée en acide carboxylique que la partie transparente (et confirme les résultats Raman à postériori).

La Figure 57 présente la décomposition thermique en perte de masse (%) des monolithes TC8 en fonction de la température, pour les deux parties, blanche et transparente, qui permet d'extraire la quantité d'acide présente dans chacune.

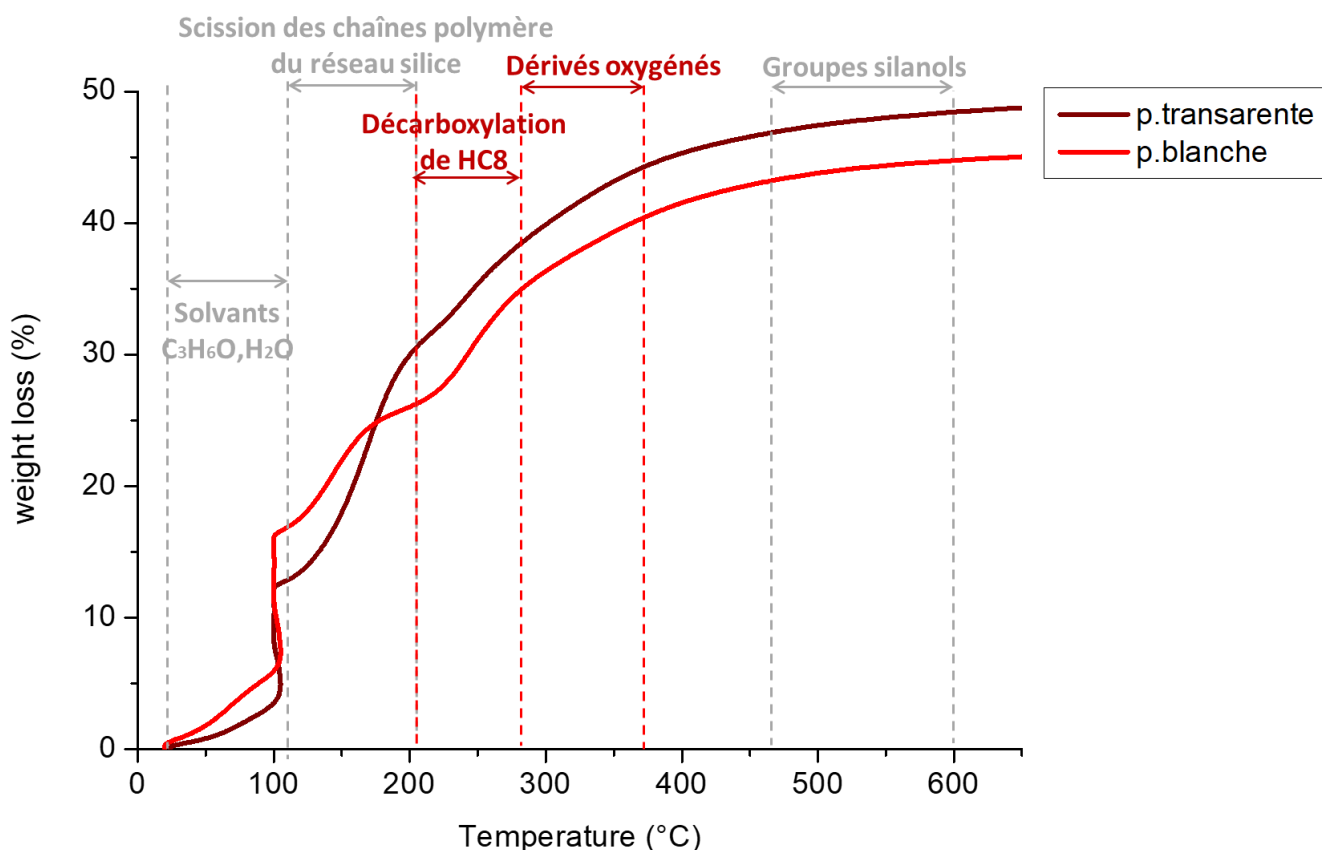


Figure 57 : perte de masse (%) du monolithe TC8 parties blanche et transparente, en fonction de la température

Les pertes de masse équivalentes aux différents intervalles de températures caractéristiques des décompositions des composés d'intérêt (eau, TMOS et acide) sont reprises dans le Tableau 19 ci-après.

Tableau 19 : pertes de masse (%) du monolithe TC8, parties blanche et transparente, en fonction de la température et de leurs composés associés, et masses initiales analysées (Mi)

Décomposition	Composé associé	Gamme de température (°C)	Mi = 11,74 mg	Mi = 30,15 mg
			Partie blanche	Partie transparente
			Perte de masse (%)	Perte de masse (%)
C <sub>3</sub> H <sub>6</sub> O, H <sub>2</sub> O	solvants	< 110	16,06	12,16
scission des chaînes polymères	TMOS	110 à 200	9,98	17,86
décarboxylation de l'acide	Acide carboxylique	200 à <b>245</b>	10,33	2,90
formation de dérivés oxygénés	Acide carboxylique	245 à <b>340</b>	5,17	5,4
déshydratation des silanols	TMOS	470 à 600	3,88	3,73

Ainsi, pour le monolithe TC8, la partie blanche présente un pourcentage de perte de masse d'acide de 15,50 %, alors que la partie transparente, elle, présente un pourcentage de perte de masse d'acide de 8,30 %, soit presque moitié moins que la partie blanche. Ceci confirme bien les résultats qualitatifs obtenus avec le calcul du  $dw/dt$ . La partie blanche comporte plus d'acide que la partie transparente.

Comme pour le monolithe TC7, il est possible de déterminer le pourcentage massique de HC8 dans le monolithe TC8, à partir de la masse « sèche » qui est de 9,85 mg (11,74 (masse initiale) - 1,89 (masse d'eau et d'acétone) mg) pour la partie blanche et de 26,48 mg (30,15 (masse initiale) - 3,67 (masse d'eau et d'acétone) mg) pour la partie transparente. La perte de masse totale due à HC8 entre 200 et 340°C étant de 1,82 mg pour la partie blanche et de 2,50 mg pour la partie transparente, le % massique de HC8 dans le monolithe TC8 est donc de 18,45% dans la partie blanche et de 9,44% dans la partie transparente.

Dans le cas du monolithe TC10, les résultats sont présentés en Annexe II., mais de façon générale on retrouve une un pourcentage massique d'acide de 9,76% dans la partie blanche, contre 1,19% dans la partie transparente. On a donc bien le même schéma avec un pourcentage en acide dans la partie blanche largement supérieur à celui dans la partie transparente. On remarque aussi que la quantité d'acide est moindre par rapports aux monolithes TC7 et TC8, ce qui s'explique par la dissolution plus faible de l'acide HC10 dans l'eau.

Le Tableau 20 présenté ci-dessous récapitule les pourcentages massiques en acides mesurés dans les différents monolithes de sol-gel dopés en acides, associant à ces valeurs leurs masses sèches respectives.

Tableau 20: pourcentages massiques en acides calculés dans les monolithes de sol-gels TMOS dopés en acide, les TC7, TC8 partie blanche et transparente et TC10 partie blanche et transparente, avec leur masse sèche respectives

Echantillon	Masse sèche (mg)	Pourcentage massique d'acide (%)
Monolithe TC7	17,8	17,06
Monolithe TC8 p.blanche	9,85	18,45
Monolithe TC8 p.transparente	26,48	9,44
Monolithe TC10 p.blanche	13,62	9,76
Monolithe TC10 p.transparente	13,68	1,19

Une autre propriété qu'il est intéressant de coupler à ces premiers résultats en ATG est la porosité et la taille des pores du monolithe. Ces paramètres vont être mesurés sur les deux types de monolithes observés : le TC7 homogène et monophasé et le TC8 diphasé avec une partie supérieure fine et blanche et une partie inférieure majoritaire et transparente.

## 2. Porosité des sol-gels dopés

La porosité des monolithes de sol-gel est étudiée avec l'établissement d'isothermes d'adsorption et de désorption de N<sub>2</sub> à la température de N<sub>2</sub> liquide. L'analyse de l'isotherme est réalisée grâce à différents modèles analytiques (la méthode BET (Brunauer, Emmet et Teller), et la méthode DFT (Théorie de la Fonctionnelle de Densité) ; cf chap.2.III.1.4) qui permettent d'accéder à la surface spécifique d'adsorption, au volume poreux et aux distributions de tailles de pores des matériaux.

### 2.1. Les monolithes TMOS non dopés

La Figure 58 (partie gauche) représente les isothermes d'adsorption et désorption d'un monolithe de TMOS, obtenus après un dégazage à 150°C (cf protocole chap.2) et la Figure 58 (partie droite) la distribution de taille de pores en volume du monolithe TMOS.

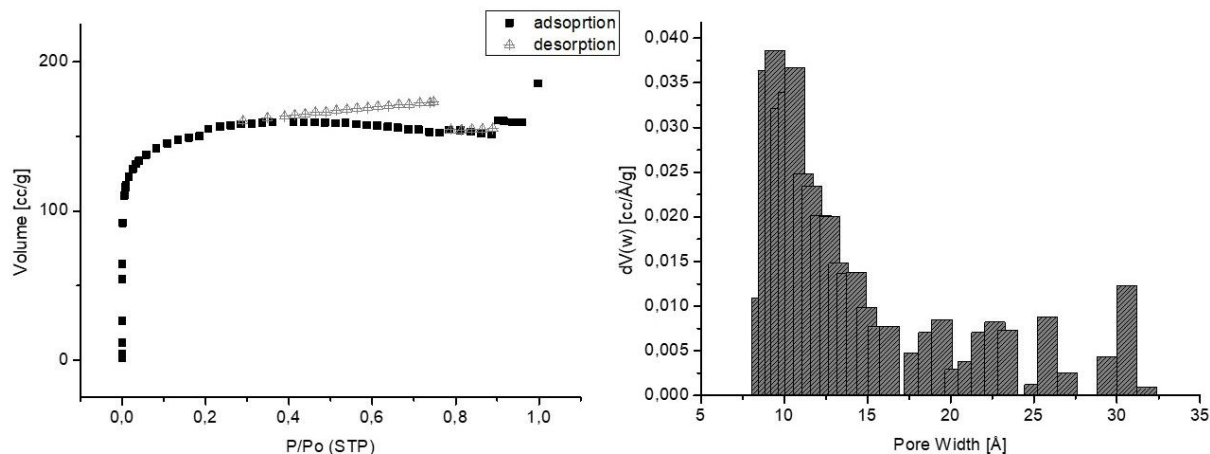


Figure 58: volume poreux en fonction de la pression  $P/P_0$  pour les isothermes d'adsorption et désorption du TMOS (gauche) et distribution de la taille de pores en volume du TMOS (droite) obtenue par la méthode DFT

Les allures des isothermes d'adsorption renseignent sur les caractéristiques structurales des matrices sol-gels. La courbe de l'isotherme est lisse, avec une augmentation unique et très rapide du volume poreux à très faible  $P/P_0$  de 0 à 0,005 puis une stabilisation avec un plateau de ce volume jusqu'à 0,9  $P/P_0$ . L'allure de l'isotherme est typique d'un matériau essentiellement microporeux<sup>8</sup>. Ce résultat est corroboré par la distribution de taille de pores déduite de cette courbe, essentiellement constituée de micropores de taille inférieure ou égale à 20 Å et de quelques mésopores de 20 à 30 Å. La surface spécifique du monolithe TMOS évaluée à partir de ces mesures est de  $556 \pm 56 \text{ m}^2.\text{g}^{-1}$  avec un volume poreux de  $0,268 \pm 0.027 \text{ cm}^3.\text{g}^{-1}$  (cf Tableau 21 suivant).

La distribution de taille de pore volumique obtenue à 150°C en dégazage (Figure 58, droite) illustre très clairement cette répartition des pores très majoritairement micrométriques, avec un maximum de pores de diamètre compris entre 6 et 12 Å. Ainsi, dans le cas du TMOS seul, le monolithe est principalement constitué de micropores.

## 2.2. Les monolithes TC7

Les isothermes sont mesurés deux fois après des dégazages à deux températures différentes, 50°C et 150°C. Le dégazage à 50°C sous vide permet d'obtenir la porosité résiduelle du matériau en conservant partiellement des molécules d'acide carboxylique alors que le dégazage à 150°C permet d'obtenir une information sur la porosité du TMOS après évaporation de l'acide carboxylique et libération des pores le contenant, la température

<sup>8</sup> L'International Union of Pure and Applied Chemistry (IUPAC) définit les porosités suivantes : les micropores < 20 Å ; les mésopores comprises entre 20-500 Å ; les macropores > 500 Å

d'évaporation du HC7 à pression atmosphérique étant de 110°C. La Figure 59 présente les isothermes d'adsorption et désorption du monolithe TC7 pour ces deux températures (Figure 59 gauche) ainsi que les distributions de tailles de pores en volume correspondantes (Figure 59 droite).

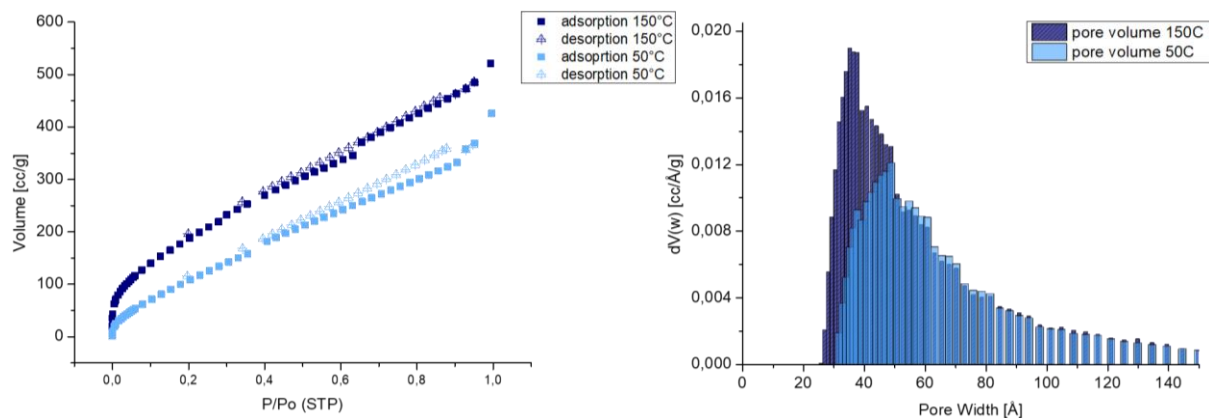


Figure 59 : isothermes d'adsorption et désorption des monolithes TC7 à 50 et 150°C de dégazage sous vide (à gauche) et répartition de la taille de pores en volumes aux deux températures de dégazage (à droite)

Pour les deux températures de dégazage, la courbe de l'isotherme est caractéristique de celle des matériaux micro-mésoporeux, avec une rapide augmentation du volume de pore à très faible  $P/P_0$  de 0 à 0,005 puis une augmentation lente et continue jusqu'à 0,9  $P/P_0$ , indiquant une très faible proportion de micropores et une répartition plus étalée de mésopores. Entre le dégazage à 50°C et 150°C, on constate une différence importante du pourcentage des micropores avec 0,39% de micropores à 50°C, et 6,79% à 150°C. Les distributions de taille de pore volumique à 50°C et 150°C (Figure 59 droite) illustrent cette différence et mettent en évidence des tailles de pores plus petits présents à 150°C, avec un minimum de taille de pore à 25 Å et 61% du volume poral total présentant un diamètre de 36 Å, alors que ces petits pores sont absents dans la distribution à 50°C, dont le minimum de taille de pore est de 35 Å et 52% du volume poral total présentant des pores autour de 48 Å. Ceci permet de confirmer la présence d'acide carboxylique même dans les petits pores compris entre 26 et 35 Å.

La surface spécifique du monolithe TC7 évaluée à partir de ces mesures est de  $537 \pm 54 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$  à 50°C et  $755 \pm 76 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$  à 150°C avec des volumes poreux respectifs de  $0,586 \pm 0,059 \text{ cm}^3 \cdot \text{g}^{-1}$  et de  $0,748 \text{ cm}^3 \cdot \text{g}^{-1}$  (cf Tableau 21 suivant). Le matériau TC7 formé est mésoporeux et dopé de manière homogène. Il présente une surface spécifique élevée et des tailles de mésopores faibles (30 et 60 Å) mais en proportion importante (56% du volume poral total).

### 2.3. Les monolithes TC8

Dans cette étude, ce sont les monolithes TC8 qui sont caractérisés, les données pour les monolithes TC10 n'étant que partielles. Les données de ce dernier sont présentées en Annexe II. La Figure 60 représente les isothermes du monolithe TC8 partie blanche et partie transparente dégazée à 50°C et 150°C sous vide. Dans la Figure 60 de gauche, les isothermes d'adsorption et désorption obtenues après dégazage à 150°C des parties blanche et transparente présentent tous deux une hystérésis, indiquant deux familles de pores très différentes : des mésopores très gros (diamètre ~ 200 Å) entourés de micropores (diamètre < 20 Å).

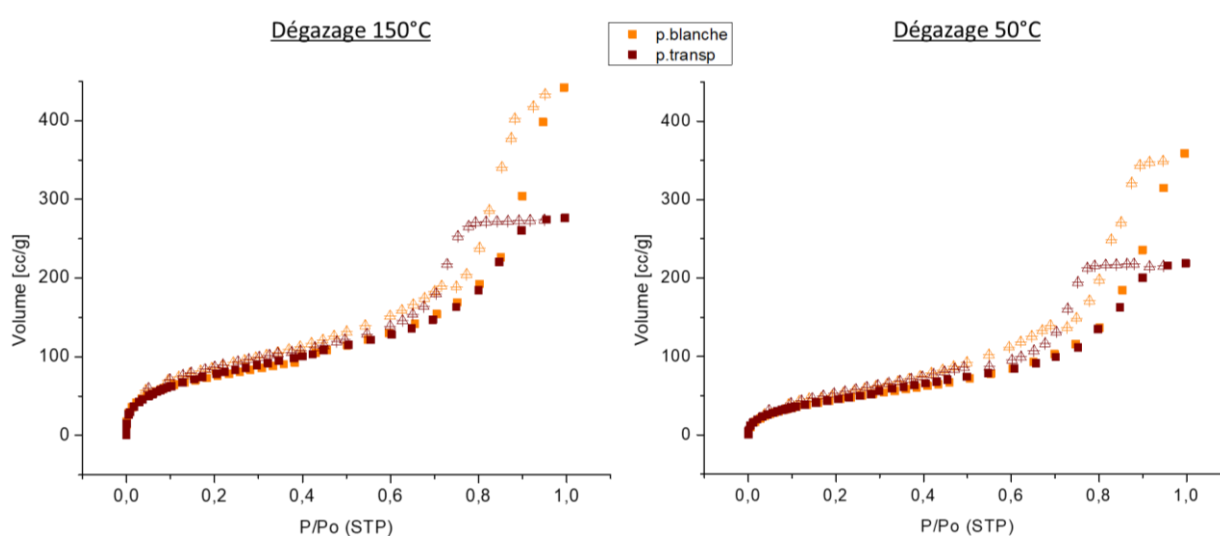


Figure 60 : isothermes d'adsorption et de désorption des monolithes TC8 parties blanche et transparente, dégazage sous vide à 150°C et 50°C

En effet, la présence d'une hystérésis implique un remplissage d'azote très rapide des petits pores, jusqu'à saturation, à la suite duquel survient une augmentation brutale de la pression, nécessaire au remplissage des plus gros pores attenants. Autant pour la partie blanche que pour la partie transparente, la courbe d'adsorption augmente vite de 0 à 0,1  $P/P_0$  puis croît progressivement tout au long de l'augmentation de la pression appliquée avec, dans le cas de la partie blanche, une croissance plus marquée que celle de la partie transparente entre 0,1 et 1  $P/P_0$ , surtout entre 0,8 et 1  $P/P_0$ .

Dans la Figure 60 de droite, les isothermes d'adsorption et désorption à 50°C des parties blanche et transparente présentent, là aussi, toutes deux une hystérésis. La lecture des graphes est la même que pour le dégazage à 150°C et dénote un comportement différent pour les parties blanche et transparente.

Afin de clarifier cette distinction entre parties blanche et transparente il est intéressant d'observer les distributions de taille de pores en volume, obtenues à partir des courbes pour

un dégazage sous vide à 50°C et 150°C, pour chacune de ces parties, comme présentées en Figure 61.

Dans la Figure 61 de gauche, pour un dégazage à 150°C, on observe une différence de la répartition de tailles de pores entre les deux parties blanche et transparente du monolithe de TC8. Dans le cas de la partie transparente on remarque deux familles de taille de pore, la première entre 21 et 50 Å avec une majorité des pores de diamètre 35 Å (représentant 8% du volume poral total), et la seconde présentant des pores entre 55 et 125 Å avec une majorité des pores à 97 Å (82% du volume poral). Dans le cas la partie blanche on remarque trois familles de taille de pore, la première entre 28 et 100 Å (représentant 32,8% du volume poral total), la seconde entre 100 et 150 Å avec une majorité des pores de diamètre 129 Å (43,3% du volume poral), et la troisième entre 150 et 220 Å avec une majorité des pores à 196 Å (37,7% du volume poral).

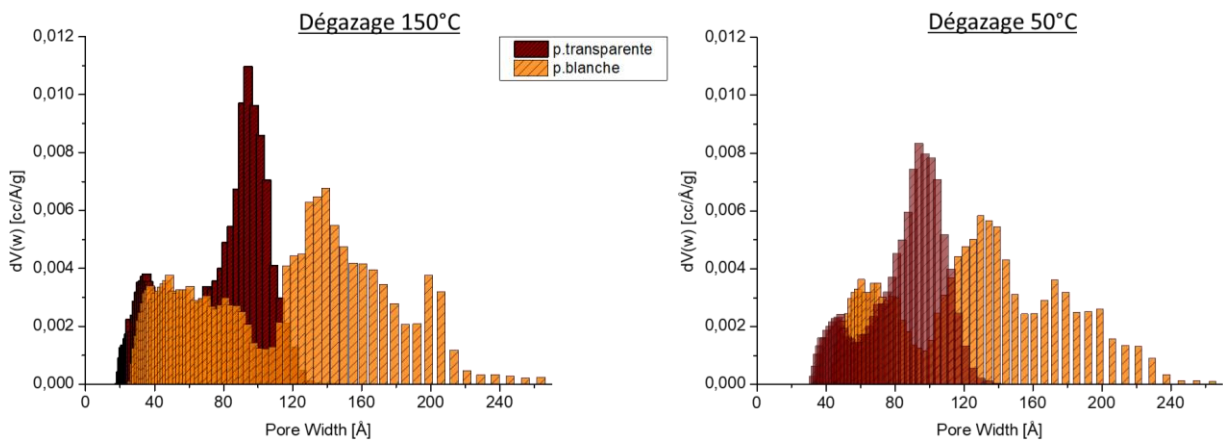


Figure 61 : distribution de la taille de pores en volume des monolithes TC8, parties blanche et transparente, pour un dégazage à 150°C (gauche) et à 50°C (droite)

Dans la Figure 61 de droite représentant les données obtenues pour un dégazage à 50°C les observations sont très similaires avec ce même découpage en deux familles de pores pour la partie transparente et trois familles pour la partie blanche. Dans la partie transparente on observe une première famille de pores entre 21 et 32 Å avec une majorité des pores de diamètre 35 Å (représentant 10% du volume poral total), et une seconde présentant des pores entre 55 et 125 Å avec une majorité des pores à 97 Å (89% du volume poral). Dans la partie blanche on observe la première famille de pores entre 28 et 44 Å (représentant 32,8% du volume poral total), la seconde entre 100 et 150 Å avec une majorité des pores de diamètre 129 Å (43,3% du volume poral), et la troisième entre 150 et 220 Å avec une majorité des pores à 196 Å (37,7% du volume poral). Les valeurs des maxima de chaque famille de pores sont légèrement modifiées du fait de la différence de température de dégazage, indiquant une matrice contenant encore de l'acide carboxylique à 50°C contrairement à 150°C, la température d'évaporation du HC8 étant de 130°C.



Dans le cas de la partie blanche, il y a donc présence d'une famille de pores plus grands, totalement absente dans la porosité de la partie transparente. Ces pores, pouvant atteindre jusqu'à 170 Å lors du dégazage à 50°C et jusqu'à 196 Å pour celui à 150°C, représentent 33,8% et 37,7% respectivement du volume poreux. En couplant cette information aux résultats de la décomposition massique de la partie blanche, qui présente un pic de décomposition de l'acide carboxylique beaucoup plus intense que la partie transparente, il est possible de conclure qu'une grande proportion d'acide carboxylique a migré vers la partie blanche. Cet effet est dû à la solubilité beaucoup plus élevée de HC8 dans l'acétone que dans l'eau. Au cours de la synthèse et du séchage, l'acétone sort du réseau poreux en entraînant avec lui les chaînes hydrophobes de HC8, d'où l'accumulation des HC8 dans la partie haute du monolithe correspondante à la direction d'évaporation des solvants.

La surface spécifique du monolithe TC8 évaluée à partir de ces mesures est de  $175 \pm 18 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$  à 50°C et  $271 \pm 27 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$  à 150°C avec des volumes poreux respectifs de  $0,538 \pm 0,054 \text{ cm}^3 \cdot \text{g}^{-1}$  et de  $0,660 \pm 0,066 \text{ cm}^3 \cdot \text{g}^{-1}$  pour la partie blanche, et de  $176 \pm 18 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$  à 50°C et  $291 \pm 29 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$  à 150°C avec des volumes poreux respectifs de  $0,331 \pm 0,033 \text{ cm}^3 \cdot \text{g}^{-1}$  et de  $0,440 \pm 0,044 \text{ cm}^3 \cdot \text{g}^{-1}$  pour la partie transparente (cf Tableau 21 suivant). Le matériau TC8 blanc est donc fortement mésoporeux avec des tailles de pores très élevées. Inversement, le matériau TC8 transparent reste mésoporeux mais avec des mésopores de tailles plus faibles.

Pour le monolithe TC10, les valeurs obtenues lors des analyses à 150°C sur la partie transparente diffèrent de celles du monolithe TC8 puisque la surface spécifique mesurée est plus élevée, de  $509 \pm 55 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$  et le volume poreux plus faible ( $0,269 \pm 0,028 \text{ cm}^3 \cdot \text{g}^{-1}$ ), avec des tailles de pores plus petits répartis suivant deux familles de pores entre 9,4 (et 9,8 à 50°C) et 20 Å pour la première (avec une majorité des pores de diamètre 12 Å, soit micrométriques) et entre 20 et 38 Å pour la seconde (avec une majorité des pores de diamètre 27 Å) représentent respectivement 32% (31% à 50°C) et 53% (57% à 50°C) du volume poral (cf Annexe II.).

#### 2.4. Quantification des porosités globales dans les monolithes

Les surfaces spécifiques et les volumes poreux des monolithes TC7, TC8 et TC10 sont comparés dans cette partie afin d'évaluer l'influence de la longueur de chaîne carbonée sur la formation du réseau sol-gel. L'ensemble de ces valeurs sont rassemblées dans le Tableau 21.

Tableau 21 : surface spécifique BET et volume poreux des différents monolithes de sol-gel dopé, en fonction de la température de dégazage

Echantillon	Température de dégazage(°C)	Surface spécifique (m <sup>2</sup> .g <sup>-1</sup> )	Volume poreux (cm <sup>3</sup> .g <sup>-1</sup> )
monolithe TMOS	150	556±56	0,268±0,027
monolithe tTC7	50	537±54	0,586±0,059
	150	755±76	0,748±0,075
monolithe TC8 p.blanche	50	175±18	0,538±0,054
	150	271±27	0,66±0,066
monolithe TC8 p.transparente	50	176±18	0,331±0,033
	150	291±29	0,414±0,041
monolithe TC10 p.blanche	50	-	-
	150	-	-
monolithe TC10 p.transparente	50	450±45	0,234±0,023
	150	509±51	0,269±0,027

Les tailles de pores observées dans les différents monolithes sont répertoriées dans la Figure 62 suivante afin de mettre en avant les distributions des tailles de pores suivant deux ou trois familles par composé et indiquant les pourcentages volumiques de chaque famille de pores mesurées en fonction des acides et des parties de monolithe considérées et en fonction de la température de dégazage lors de la mesure.

Pour les monolithes TC7 et TC8 et TC10 parties transparentes, quelle que soit la température de dégazage, on remarque deux familles de pores dont les diamètres sont de plus en plus petits avec l'augmentation de la chaîne carbonée. Dans le cas du TC7 et TC8 partie transparente, la majorité des pores a un diamètre similaire, compris entre 65 et 140 Å et 55 et 125 Å respectivement. Pour le TC10 partie transparente, la majorité des pores présente un diamètre bien plus petit, compris entre 20 et 38 Å pour la majorité mais aussi un nombre relativement important de micropores entre 9 et 20 Å très proches de la distribution de pores du monolithe TMOS seul. Ceci vient appuyer l'explication selon laquelle, dans le cas des monolithes dopés avec des molécules d'acide carboxylique, ces derniers sont entraînés par convection lors de l'évaporation des solvants, vers la surface lors du séchage. Ceci conduit à la formation d'une partie supérieure du monolithe plus concentrée en acide et d'une partie inférieure (majoritaire) moins chargée en acide, comme le montre cette partie transparente de monolithe TC10 dont les pores sont très proches de celle du monolithe non dopé. A cela s'ajoute l'information sur le monolithe TC8 partie blanche, qui présente en plus de ces deux familles de mésopores similaires aux autres monolithes, entre 28 et 100 Å et entre 100 et 150 Å, une troisième famille de pores très gros, entre 150 et 220 Å, absents de la partie transparente, qui suggère bien que ces porosités plus grosses sont formées autour des agrégats d'acides carboxyliques entraînés en surface.

Les deux températures de dégazage permettent, comme mentionné plus haut, de montrer la libération des tous petits pores entre 25 et 35 Å pour TC7, 21 et 35 Å pour TC8 et 9 et 10 Å

pour TC10, montrant que l'acide est certes logé dans les pores plus gros (totalement remplis ou partiellement) mais aussi dans ces tout petits pores.

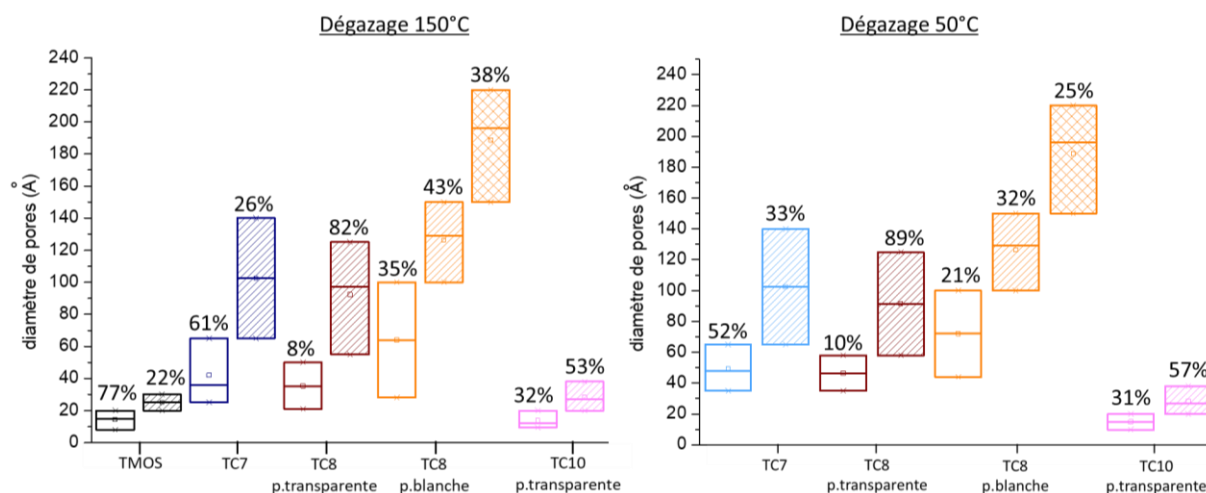


Figure 62: diamètres des pores par famille et par type de monolithe, avec indication des valeurs minimales et maximales de pores ainsi que le pourcentage volumique correspondant à chaque famille

Le monolithe de TMOS est un matériau microporeux de grande surface spécifique d'adsorption ( $556 \pm 60 \text{ m}^2/\text{g}$ ) car les pores du matériau sont essentiellement des micropores. Par conséquent, son volume poreux est faible ( $0,268 \pm 0,027 \text{ cm}^3/\text{g}$ ). Lors de l'ajout d'acides carboxyliques dans le sol, le réseau poreux formé est modifié du fait de la présence d'agrégats d'acides présents dans le sol autour desquels le réseau de silice se forme en les emprisonnant. Lorsque l'acide est soluble à la fois dans l'acétone et dans l'eau comme pour HC7, la taille des agrégats est faible mais suffisante pour générer la formation de mésopores. Le matériau TC7 formé est mésoporeux et dopé de manière homogène. TC7 conserve une surface spécifique élevée ( $755 \pm 80 \text{ m}^2/\text{g}$ ) car la taille des mésopores reste faible, mais son volume poreux augmente du fait de la proportion importante de mésopores ( $0,748 \pm 0,080 \text{ cm}^3/\text{g}$ ).

En présence d'acides carboxyliques très peu solubles dans l'eau tels que HC8 et HC10, des agrégats d'acide de plus grande taille sont formés autour desquels se forme le réseau de silice. Lors de la synthèse et durant le processus de séchage, du fait de leur très faible solubilité dans l'eau, une partie de la population d'acides carboxyliques migre avec l'acétone qui s'évapore, dans la partie supérieure du monolithe en contact avec l'air mais les molécules d'acide restent piégées dans les pores du fait de leur non-volatilité à température ambiante.

A ce stade il est important de souligner que le pK des acides carboxyliques est de 6,3 dans les mélanges eau:acétone 50:50 v/v. Les espèces protonées sont donc majoritaires au regard des espèces déprotonées. Elles migrent d'autant plus facilement avec l'acétone. Lorsque l'acétone s'est entièrement volatilisé et qu'il ne reste plus que de l'eau intrapore, le pK de l'acide carboxylique dans l'eau est de 4,79 pour le HC8 (et de 4,4 pour le HC7 et 4,9 pour le HC10).

Dans le monolithe de TMOS, qui possède un pH intrinsèque de 4,65 très proche de celui des acides carboxyliques dans l'eau, les molécules d'acide carboxylique soluble dans l'eau seraient donc réparties environ à 50% en composés protoné et déprotoné [159]. Cette proportion de carboxyles est d'autant plus faible que la chaîne de l'acide est longue. Pour cette raison, on observe une migration très importante de carboxyles non solubles dans l'eau pour TC8 et TC10, laissant une partie transparente pauvre en HC8 et HC10 et une partie blanche proche de la surface extérieure dans laquelle se sont concentrées les molécules d'acide carboxylique alors que le matériau TC7 est blanc et homogène sur l'ensemble du monolithe. Le matériau TC8 blanc est donc fortement mésoporeux avec des tailles de pores très élevées. Pour cette raison, sa surface spécifique d'adsorption est faible, de  $271 \pm 30 \text{ m}^2/\text{g}$  alors que son volume poreux devient élevé ( $0,660 \pm 0,070 \text{ cm}^3/\text{g}$ ). Inversement le matériau TC8 transparent, qui contient moins d'agrégat d'acides, reste mésoporeux mais avec des mésopores de tailles plus faibles. De ce fait, sa surface spécifique d'adsorption est plus élevée ( $291 \pm 30 \text{ m}^2/\text{g}$ ) et son volume poreux diminue ( $0,414 \pm 0,045 \text{ cm}^3/\text{g}$ ).

Les résultats obtenus pour TC10 diffèrent de ceux obtenus sur le TC8 puisque la surface spécifique de TC10 transparent est plus élevée, de  $509 \pm 55 \text{ cm}^2/\text{g}$  et le volume poreux est plus faible ( $0,269 \pm 0,028 \text{ cm}^3/\text{g}$ ), ce qui peut s'expliquer par la plus faible solubilité de l'acide HC10, qui de fait entraîne la formation d'agrégats d'acide HC10 de taille plus faible.

Il est important de relever ici que ces phénomènes de migration des acides observés dans le cas de monolithes de 2 cm de haut, seront différents dans les revêtements sol-gel, de quelques microns d'épaisseur, appliqués à la surface de coupons. Pour ces derniers, la concentration volumique en acide carboxylique sera diminuée et la migration plus faible mais plus rapide.

### **3. Capacités de relargage des matrices sol-gels dopées en acides carboxyliques dans une couche de produits de corrosion**

Dans cette partie, on s'intéresse à l'évolution de la diffusion des HCn de la matrice sol-gel dopée vers et dans un échantillon modèle de brochantite de synthèse sur des durées de plusieurs mois. L'objectif est d'apporter une information relative à la capacité de relargage des composés HCn contenus dans le sol-gel dopé vers la CPC. Cette étude repose sur une expérience mise en place en laboratoire, qui consiste à mettre en contact des pastilles de brochantite de synthèse, représentatives de la CPC, et des monolithes de sol-gels dopés en HCn. Ces pastilles de brochantite sont ensuite analysées en diffraction des rayons X (DRX) en transmission dans le but d'observer la structure cristallographique des pastilles après 4 et 10 mois de contact.

Avec le montage mis en place en laboratoire (cf chap.2), les monolithes TC7 et TC10 ont été étudiés. Pour chacun, un échantillon de monolithe a été mis en contact avec les pastilles de brochantite de synthèse sur une période de dix mois. Les monolithes sont séchés, exempts de tout solvant avant la mise en contact avec la brochantite puis l'ensemble est exposé à l'air ambiant durant 4 et 10 mois. Dans le cas du monolithe TC10, c'est la partie transparente qui a été mise en contact. Les diffractogrammes obtenus après 4 et 10 mois de contact entre les pastilles de brochantite de synthèse et les monolithes TC7 et TC10 sont présentés dans les Figure 63 et Figure 64. Les diffractogrammes de référence de la brochantite de synthèse et des composés CuC7 et CuC10 sont présentés et indexés dans le chapitre 2.

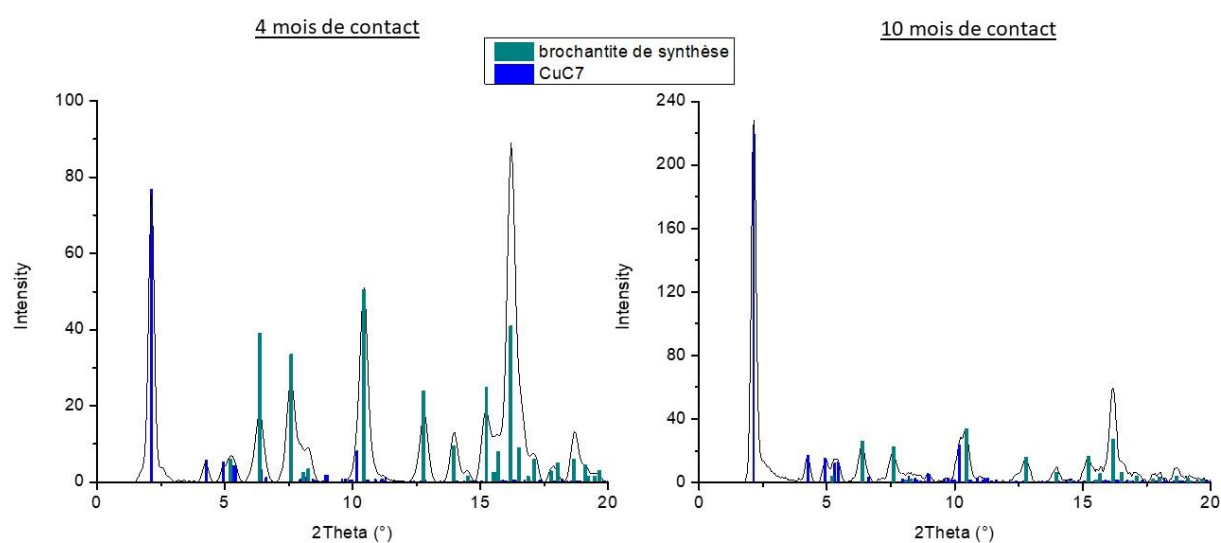


Figure 63 : diffractogrammes obtenus sur des pastilles de brochantite après 4 et 10 mois de contact avec des monolithes de TC7, avec les pics caractéristiques de brochantite (base de données JCPDS n°087-0454) et de carboxylate de cuivre CuC7 (base de données COD n°2101129)[49]

Pour le monolithe TC7 on observe, après 4 mois de contact, l'apparition d'un pic très intense, à une valeur  $2\theta$  de  $1,25^\circ$  caractéristique des carboxylates de cuivre ainsi que de pics secondaires marqueurs de la présence de ce type de composé ( $4,26^\circ$ ,  $5^\circ$ ,  $5,35^\circ$  et  $8,75^\circ$ ) comme on peut le voir sur la Figure 63. Après 10 mois de contact, l'augmentation en intensité du pic à  $1,25^\circ$  relatif au carboxylate de cuivre est encore plus visible[49], [158], [164]–[166]. On a donc formation de carboxylate de cuivre dans la pastille de brochantite analysée, avec augmentation de la quantité formée dans le temps. Ceci implique une migration du HC7 du sol-gel vers la brochantite, et ce dès 4 mois de contact, avec une migration qui continue dans le temps (jusqu'à 10 mois).

Pour les pastilles mises en contact avec le monolithe TC10, les observations sont différentes comme le montre la Figure 64. On observe la brochantite après 4 mois et les pics caractéristiques des carboxylates de cuivre n'apparaissent qu'après 10 mois de contact (pic à  $3,1^\circ$ ,  $4,26^\circ$ ,  $5^\circ$  et  $5,35^\circ$ ) montrant la formation de CuC10 dans la pastille de brochantite.

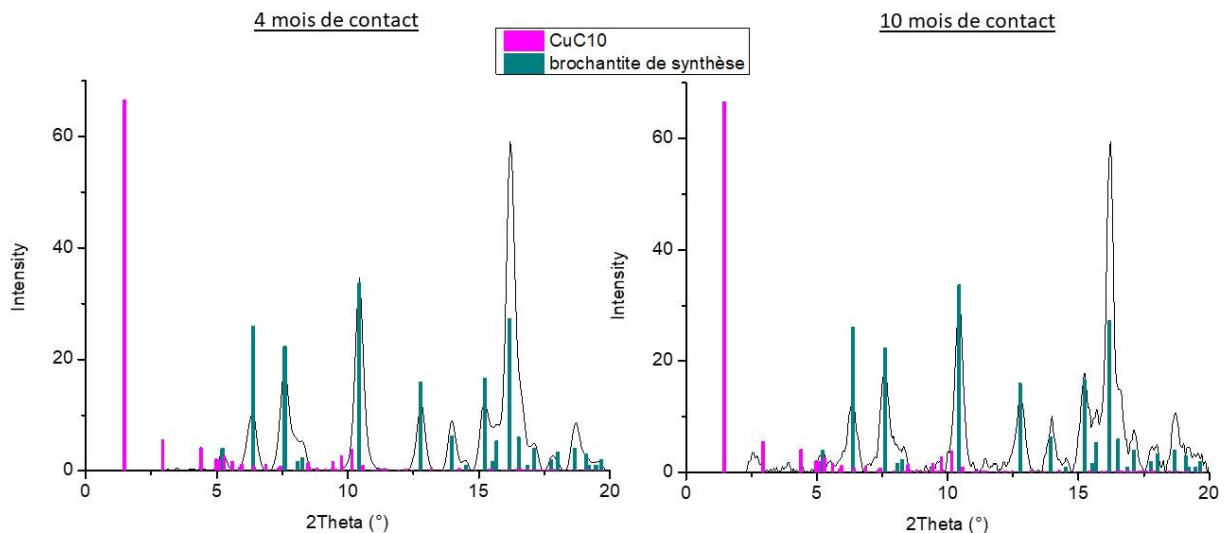


Figure 64 : diffractogrammes des pastilles de brochantite après 4 et 10 mois de contact avec les monolithes de TC10, avec les pics caractéristiques de la brochantite de synthèse (base de données JCPDS n°087-0454) et du carboxylate de cuivre CuC10 (base de données COD n°4512487) [158]

Les intensités des pics caractéristiques de CuC10 étant plus faibles que celles mesurées dans le cas du contact avec le monolithe TC7, il semblerait que la complexation des acides HC10 soit moins importante que dans le cas du TC7. Toutefois, en corrélant ces résultats aux informations obtenues ultérieurement sur le diphasage observé pour les monolithes de TC8 et TC10, et en tenant compte du fait que c'est la partie transparente du monolithe TC10, moins concentrée en acide carboxylique, qui a été appliquée sur la pastille de brochantite, on peut expliquer une plus faible quantité de CuC10 formé dans la pastille de la brochantite. A cette hypothèse s'ajoute le fait que la concentration en acide carboxylique dans le sol-gel dopé est moindre dans le cas du HC10 du fait de sa moins bonne solubilité dans l'eau ce qui explique également la plus faible quantité de CuC10 formée par rapport au HC7.

Bien que les conditions de porosité des matériaux diffèrent dans le cadre de cette expérience par rapport aux conditions de sol-gel dopés appliqués à l'état liquide directement sur une couche de produits de corrosion les résultats obtenus permettent de mettre en évidence que la migration semble possible, avec une augmentation de la formation de carboxylates de cuivre dans la brochantite de synthèse avec le temps. L'application d'un sol-gel dopé sur une couche ancienne est présentée dans la partie III. suivante de ce chapitre.

#### **4. Evolution de la viscosité des sols-gels dopés en acides carboxyliques avec le temps de séchage**

L'étude rhéologique permet un suivi de la viscosité du sol dans le temps afin de déterminer son temps de gel, défini par un brusque changement des propriétés viscoélastiques correspondant à la formation du réseau macro-moléculaire au sein du matériau, soit à la gélification du sol. Ce point est important pour la détermination d'un temps d'application du traitement sol-gel à la surface des coupons à traiter, qui doit se situer en amont de ce temps de gel pour éviter tout risque de gélification lors de l'application. Pour des raisons pratiques et afin de limiter les temps d'analyses, les sols sont synthétisés au bain marie à 50°C. Les mesures de viscosités sont réalisées sur des prélèvements de sols effectués toutes les 10-15 min durant la synthèse. Les mesures de rhéologie conduites sur chaque prélèvement sont faites sur le banc de mesure à l'air ambiant.

Les Figure 65 et Figure 66 présentent le suivi de viscosité des différents sols TMOS et sols dopés en acides carboxyliques, les TC7, TC8 et TC10. Les mesures ont été conduites à deux dates distinctes pour chaque type de sol. Les deux séries de mesure ont été espacées de plusieurs mois (*suivi 1* fait le 25/11/2019 et *suivi 2* fait le 27/01/2020).

Les temps de gel sont déterminés sur les courbes comme correspondant au brusque saut de valeurs de la viscosité au cours d'une même série de mesures (pour rappel, chaque prélèvement est analysé par une série de 20 mesures de 20 secondes chacune). Le temps de gel correspond à une augmentation rapide des valeurs de viscosité observée lors d'une série de 20 mesures. Dans certaines mesures, ce saut des valeurs de viscosité n'est pas observé pour le dernier prélèvement, mais cela signifie alors que la mesure suivante, faite 10 min plus tard, n'a pas été possible à réaliser, le gel ayant solidifié dans le ballon maintenu à 50°C. C'est alors la dernière valeur mesurée qui est prise comme temps de gel.

On observe tout d'abord que les mesures sont plutôt reproductibles mis à part pour le TMOS seul pour lequel la différence du temps de gel entre deux mesures est conséquente, variant entre 105 et 135 min. Ceci s'explique très probablement par les conditions environnantes différentes d'un suivi à l'autre, qui sont affectées par l'humidité relative ambiante au moment du suivi. Pour les TC7, TC8 et TC10, les deux mesures de temps de gel sont proches, légèrement plus écartées dans le cas du TC7 avec des temps de gel à 110 et 125 min, et plus rapprochées pour les deux autres, autour de 80 min pour TC8 et 140 min pour le TC10. Ces valeurs de temps de gel et leurs viscosités correspondantes sont reprises dans le Tableau 22 présenté à la suite.

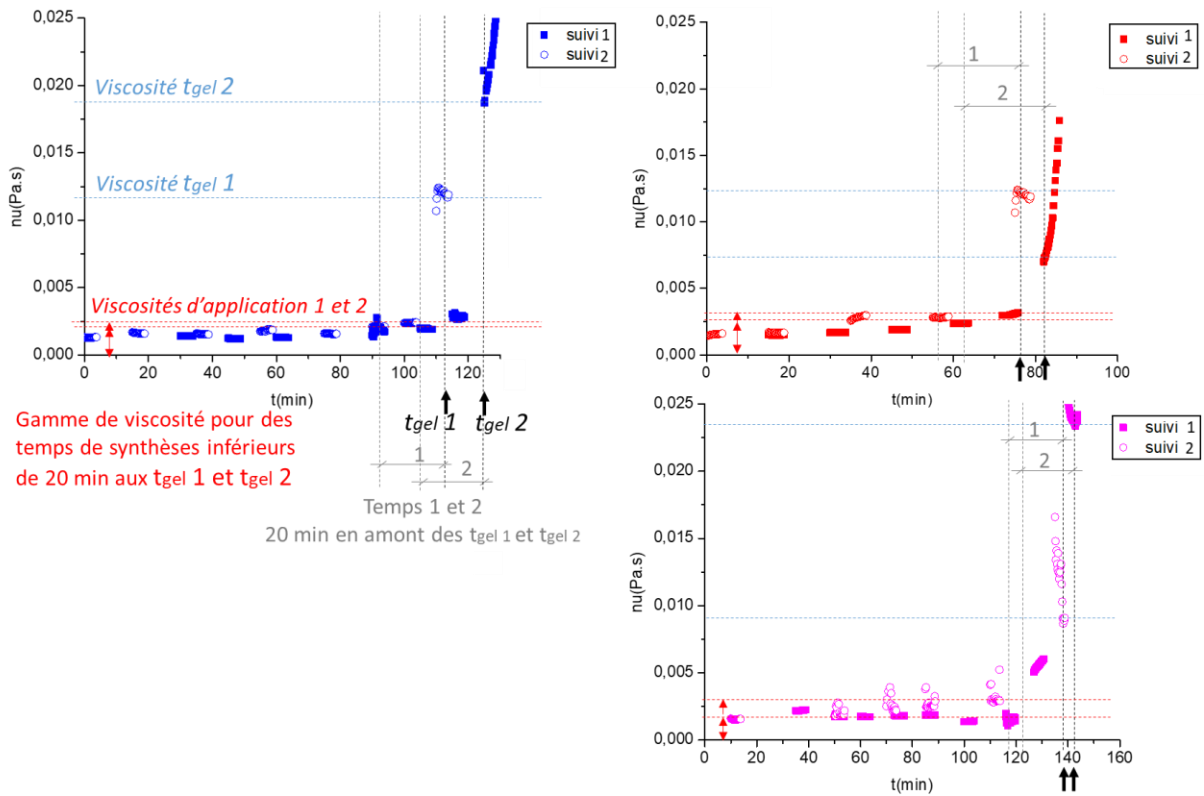


Figure 65: suivis de viscosité (1 du 25/11/2019 et 2 du 27/01/2020) des différents sols dopés TC7, TC8 et TC10 en fonction du temps, avec annotation des temps de gel  $t_{gel1}$  et  $t_{gel2}$ , des temps 1 et 2 pris 20min en amont des  $t_{gel1}$  et  $t_{gel2}$ , et des viscosités correspondantes pour chaque temps

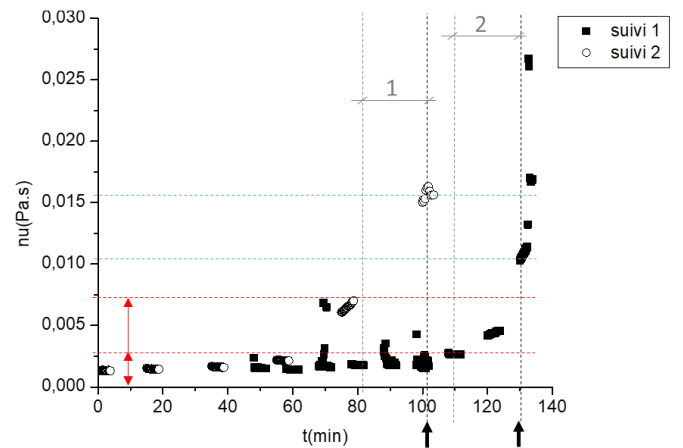


Figure 66: suivi de viscosité (1 du 25/11/2019 et 2 du 27/01/2020) des sols TMOS en fonction du temps avec annotation des temps de gel  $t_{gel1}$  et  $t_{gel2}$ , des temps 1 et 2 pris 20min en amont des  $t_{gel1}$  et  $t_{gel2}$ , et des viscosités correspondantes pour chaque temps

A partir des valeurs des temps de gel obtenues, il est possible de sélectionner une durée de synthèse à 50°C du sol-gel dopé, pour l'application des sols par dip-coating à la surface des coupons de cuivre au moment choisi. En se plaçant 20 minutes en amont du temps de gel, la viscosité du sol reste faible (~0,002-0,004 Pa.s), et cela permet aussi un temps de mise en œuvre suffisant pour l'application du traitement sol-gel à la surface des coupons de cuivre à une température ambiante avant la solidification du sol. Les deux suivis de viscosité pour chaque sol donnant des valeurs légèrement différentes : c'est la moyenne des deux valeurs



qui est considérée afin de déterminer le temps de synthèse ( $t_{gel} - 20min$ ) avant l'application aux coupons. Ces temps de synthèse, qui vont correspondre aux temps d'application des sols à la surface des coupons, sont indiqués dans le Tableau 22 pour chacun des composés, ainsi que la gamme de viscosité mesurée pour chacun à des temps inférieurs de 20 min au temps de gel).

Tableau 22 : récapitulatif des temps de gels mesurés et de leur viscosité associée, en fonction du carboxylate étudié, ainsi que des temps d'application correspondants aux temps de synthèse sélectionnés

Sol-gel	suivi n°	Temps de gel (min)	Viscosité correspondante (Pa.s)	Temps d'application (min)	Gamme de viscosité (Pa.s)
Tmos	1	105	120	100	0,002 - 0,0025
	2	135			
TC7	1	110	118	100	0,002 - 0,003
	2	125			
TC8	1	75	80	60	0,0025 - 0,0038
	2	85			
TC10	1	138	140	120	0,002 - 0,003
	2	142			

Ces résultats montrent que les temps de gel ont tendance à être plus longs pour les TC7 et TC10 (de l'ordre de 120 et 140 min) et plus courts pour les TC8 (de l'ordre de 80 min).

### III. Application du traitement sol-gel dopé sur la couche de produits de corrosion

Cette partie vise à apporter une information sur la caractérisation des propriétés physiques de surface des coupons traités par dip-coating avec les sols dopés TC7, TC8 et TC10, d'abord en termes d'hydrophobicité et aspect de surface, et ensuite en s'intéressant à leur composition chimique et structure cristalline. L'intérêt est de montrer la déposition des revêtements traitants TC7, TC8 et TC10 à la surface des coupons ainsi que la réaction de complexation entre les agents traitants et la CPC, en fonction de l'acide carboxylique utilisé et du nombre de dip-coatings. La composition chimique des surfaces traitées est étudiée au moyen d'analyses de microscopie électronique (MEB-EDX) qui apportent une information d'abord morphologique, mais également de composition élémentaire relative. Les structures cristalline et moléculaire, elles, sont étudiées au moyen d'analyses de spectroscopie  $\mu$ -Raman.

## **1. Influence des paramètres d'application des traitements sol-gels dopés sur les propriétés des couches de produits de corrosion**

L'application du traitement sol-gel est faite par trempage, ou dip-coating, sous conditions contrôlées de température et d'humidité fixées à 20°C et 40% d'humidité relative dans des sols préalablement synthétisés à 50°C pendant 100 min pour le TMOS, 100 min pour le TC7, 60 min pour le TC8 et 120 min pour le TC10, ce qui induit pour rappel une viscosité relative des sols comprise entre 0,002 et 0,004 Pa.s (cf point précédent II.4). Cette technique consiste à tremper un coupon dans un sol encore visqueux, une ou deux fois (-1d et -2d), et dont le protocole est décrit dans le chapitre 2. Ce paramètre est donc examiné dans cette partie afin d'évaluer son influence sur le dépôt du revêtement sol-gel à la surface des coupons de cuivre d'abord en termes d'hydrophobicité (mesures d'angle de contact) et de couleur de surface (colorimétrie), mais aussi dans le but d'évaluer son influence sur les interactions entre les composés traitants et la CPC. Ces caractérisations sont conduites sur l'ensemble des coupons traités, TMOS, TC7, TC8 et TC10.

### 1.1. Hydrophobicité de surface en fonction du nombre de dip-coatings

Pour rappel, la procédure du 1-dip-coating (-1d) consiste à effectuer une seule immersion d'une minute dans le sol-gel puis un séchage en chambre à humidité relative (HR) et température (T) contrôlées pendant 10 minutes. Pour le 2-dip-coating (-2d), la procédure consiste en deux immersions successives dans le sol-gel d'une minute, avec un temps de séchage de 10 minutes après chaque immersion, dans les mêmes conditions contrôlées de HR et T que pour le 1-dip-coating.

La Figure 67 représente l'angle de contact (CA) moyen mesuré à la surface des coupons traités avec TMOS, TC7, TC8 et TC10, -1d et -2d. Pour les coupons traités avec TMOS, -1d et -2d, les valeurs mesurées de CA sont très faibles, avec pour le -1d un CA moyen de 27° et une valeur encore plus basse de 16° pour le -2d, montrant que le TMOS seul est hydrophile. Au contraire, les valeurs de CA pour les TC7, TC8 et TC10 sont bien plus élevées avec des valeurs moyennes de 118° pour le TC7-1d, et 127° pour le TC7-2d, 125° pour le TC8-1d et 132° pour le TC8-2d et 147° et 148° pour les TC10 -1 et -2d respectivement. On remarque donc que plus la longueur de chaîne carbonée est grande, plus l'angle de contact augmente, avec une légère tendance vers un CA plus grand dans le cas des traitements -2d.

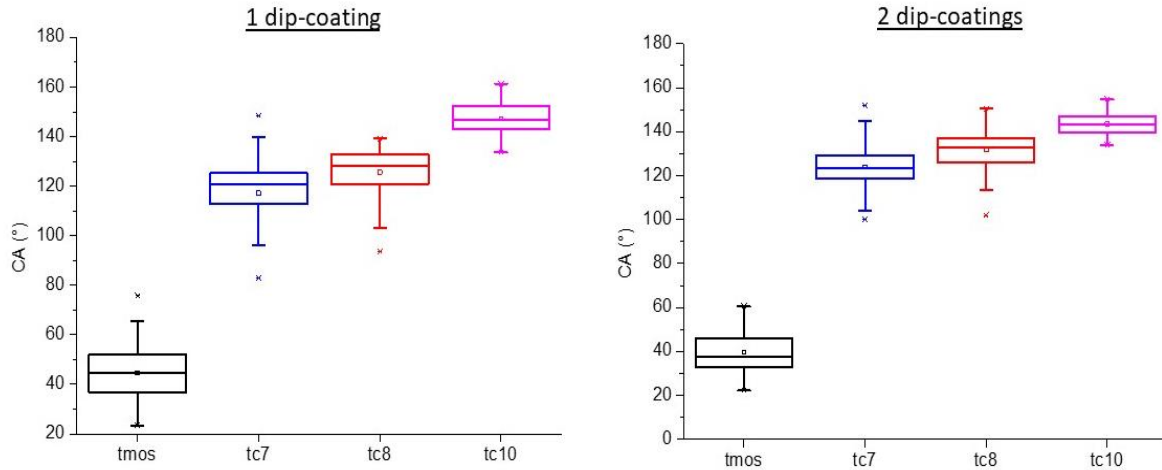


Figure 67 : angles de contact (CA) mesurés à la surface des coupons traités avec TMOS, TC7, TC8 et TC10 en -1 et -2-dip-coatings

En résumé, on constate une très grande différence de valeur entre les CA moyens mesurés à la surface des coupons traités avec TMOS seul et TMOS dopés en HCn. Ces écarts étaient cependant attendus puisque le TMOS est un xérogel hydrophile et acide [159]. Ces résultats permettent de montrer que la différence dans la propriété hydrophobe provient donc bien de la molécule d'acide carboxylique insérée dans la matrice TMOS, mais que cette hydrophobicité de surface est indépendante du nombre de dip-coatings.

De plus, l'hydrophobicité de surface des coupons traités par les sols dopés TC7, TC8 et TC10 a également été évaluée après exposition pendant six mois à un milieu à 60% d'humidité relative (HR) et température ambiante. La Figure 68 présente les angles de contact (CA) mesurés sur les coupons traités par dip-coating avec les sols dopés TC7, TC8 et TC10, -1d et -2d, après 6 mois d'exposition à 60% d'HR (proche de l'HR ambiante) et température ambiante, avec un relevé de mesure tous les mois.

Pour tous les traitements TC7, TC8 et TC10 -1d et -2d on remarque une constance de l'angle de contact dans le temps avec des CA moyens de 120° et 128° pour le TC7 -1d et -2d, de 130° et 137° pour le TC8-1d et -2d et de 150° pour le TC10-1d et -2d. Pour les coupons TC7 et TC8, les CA obtenus avec les traitements -2d présentent des valeurs plus élevées que les -1d alors que pour les coupons TC10 -1d et -2d la valeur moyenne des CA reste la même.

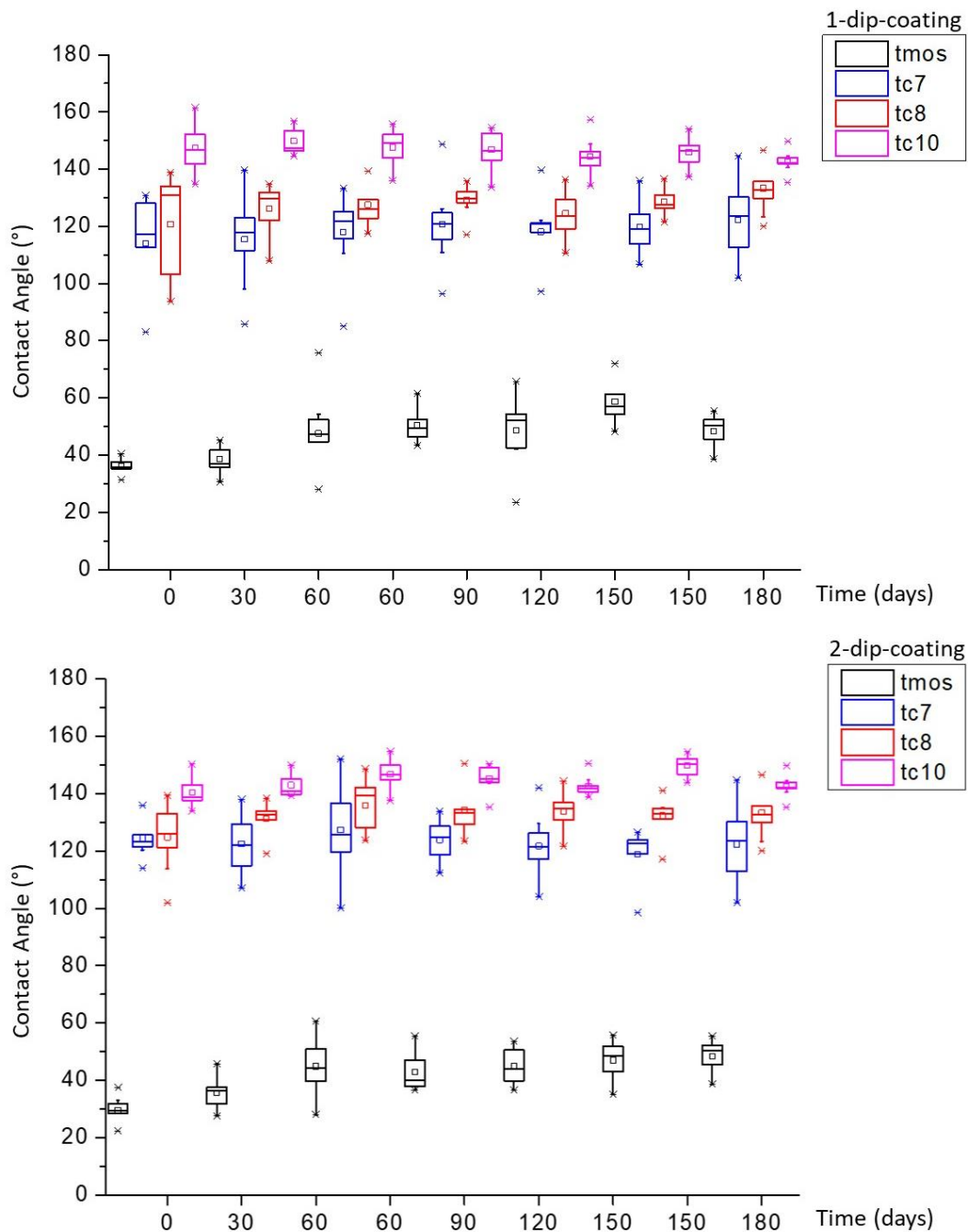


Figure 68: angles de contact mesurés à la surface des coupons traités avec TMOS, TC7, TC8 et TC10 en -1 et -2-dip-coatings après 6 mois de vieillissement sous humidité relative contrôlée à 60%, avec relevé des mesures tous les mois

On constate donc un très bon comportement hydrophobe des surfaces traitées par dip-coating TC7, TC8 et TC10 même après six mois d'exposition à 60% d'humidité relative, avec une légère augmentation de la protection pour les -2d.

## 1.2. Variation d'aspect de surface en fonction du nombre de dip-coatings

La Figure 69 représente le  $\Delta E$  moyen mesuré à la surface des coupons traités avec TMOS, TC7, TC8 et TC10, -1d et -2d. Les  $\Delta E$  présentés sont une moyenne de cinq pointés effectués sur 3 coupons pour chaque traitement.

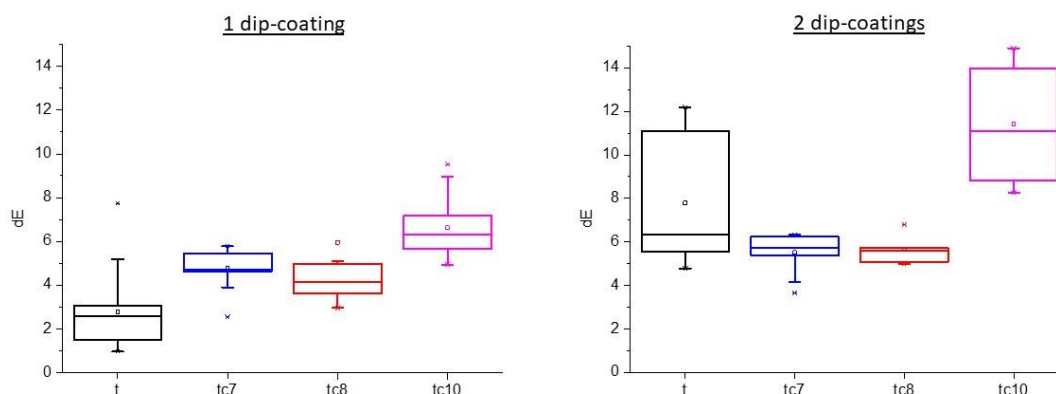


Figure 69 :  $\Delta E$  de couleur mesuré à la surface des coupons traités avec TMOS, TC7, TC8 et TC10 en fonction du nombre de dip-coatings, -1d (à gauche) et -2d (à droite)

Les coupons traités avec TMOS seul présentent des  $\Delta E$  compris entre 1 et 7,7 pour le -1d et entre 5 et 14,3 pour le -2d. Les valeurs de  $\Delta E$  plus élevées obtenues pour le -2d sont liées à une opacification de la surface (augmentation du  $dL^*$ ). En ce qui concerne les revêtements sol-gels dopés en carboxylates, les valeurs de  $\Delta E$  obtenues sont comprises entre :

- 2,5 et 5,7 pour le TC7-1d et 3,6 et 6,3 pour le TC7-2d
- 3,5 et 5,1 pour le TC8-1d et 5 et 6,8 pour le TC8-2d
- 4,9 et 9,5 pour le TC10-1d et 8,8 et 14,9 pour le TC10-2d

Dans ces mesures, il est intéressant de relever la faible valeur de  $\Delta E$  obtenue pour les traitements TC7 et TC8, indépendamment du nombre de dip-coatings, avec des valeurs toujours inférieures ou égales à 5, impliquant une faible modification visuelle [167], [168].

Pour ce qui est des teintes de couleur, pour tous les traitements, -1d comme -2d, on observe un déplacement vers le vert par rapport au coupon de référence non traité, davantage accentuée dans le cas du coupon TC10-2d. Mais il est intéressant de remarquer que le TC10-1d n'entraîne pas de teinte bleutée, avec un  $db^*$  (axe  $-db^*/+db^*$  du bleu au jaune) qui reste très proche de celui de la référence, contrairement au traitement HC10 en solution. Ces valeurs des  $dL$ ,  $da^*$  et  $db^*$  pour les coupons traités TCn -1d et -2d sont présentées en Annexe III. Il est donc pertinent de soulever ici la diminution des valeurs de  $\Delta E$  obtenues pour le traitement sol-gel dopé en C10, par rapport au traitement en solution HC10 qui présentait des  $\Delta E$  deux fois plus élevés. L'application par voie sol-gel permet une atténuation de la modification d'aspect de la surface.

## 2. Morphologie de surface des coupons traités avec TC7, TC8 et TC10

### 2.1. Morphologie de surface des coupons traités par 1 dip-coating

La Figure 70 illustre la topographie de surface d'un coupon de cuivre historique non traité observé au MEB. On peut voir une surface hétérogène et rugueuse d'autant plus appréciable que le grossissement est relativement élevé (Figure 70 droite).

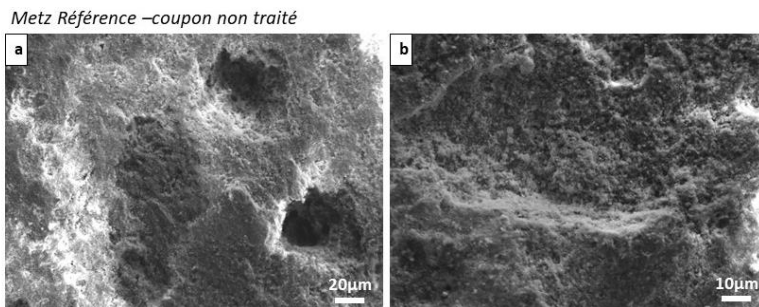


Figure 70 : images MEB de surface d'un coupon de cuivre non traité à deux grossissements différents

La Figure 71 représente la topographie de surface du coupon traité TMOS-1d, obtenue par microscopie MEB. On observe une surface différente de celle du coupon non traité, avec une rugosité de surface moins importante et l'apparition de zones vitreuses et blanches en surface sous forme de filaments ou parfois de sphérules ( Figure 71c).

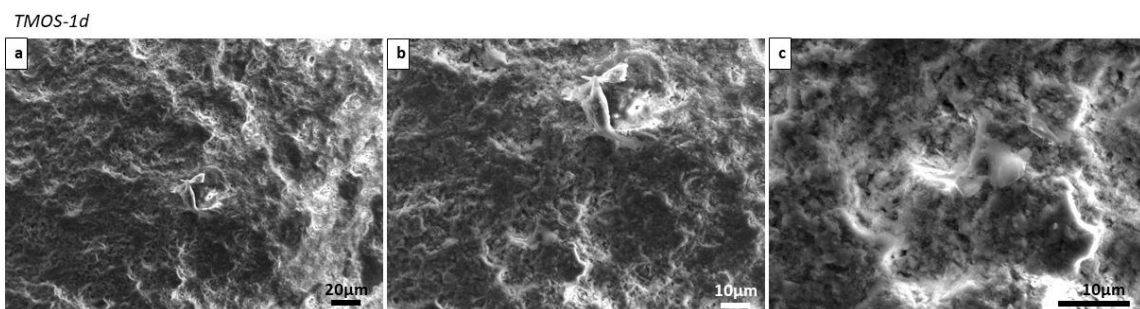


Figure 71 : images MEB de surface du coupon de cuivre traité avec TMOS seul à trois grossissements différents

La Figure 72 illustre les surfaces des coupons traités par TC7, TC8 et TC10, -1d, au MEB. Les surfaces traitées avec TC7, TC8 et TC10 montrent toutes la formation d'un nouveau composé à la surface des coupons, qui présente des caractéristiques proches des agrégats identifiés comme des carboxylates de cuivre [51], observés dans la thèse d'E.Apchain.

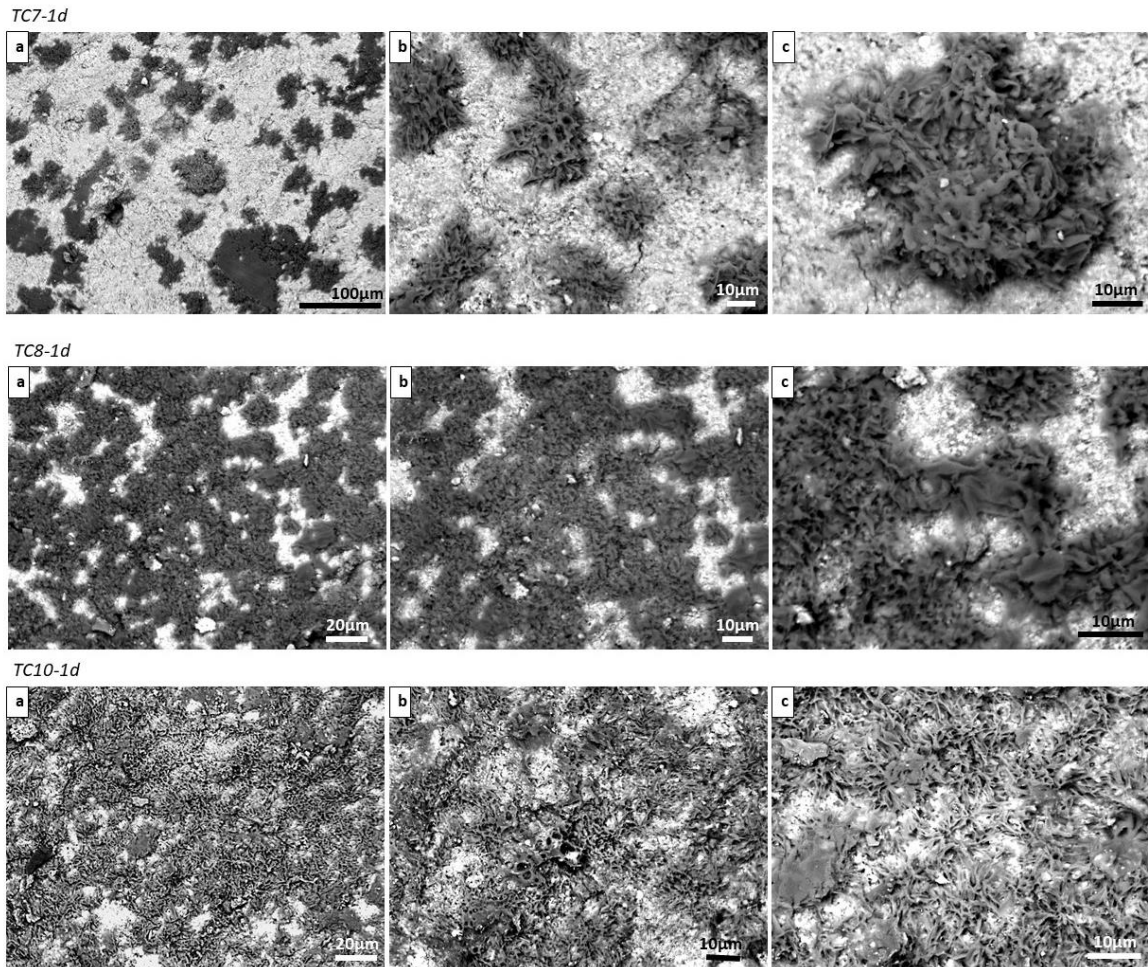


Figure 72 : images MEB de surface des coupons de cuivre traités avec TC7 (haut), TC8(milieu) et TC10 (bas), en 1-dip-coating, présentées à différents grossissements

Dans le cas du TC7 (Figure 72, haut), on observe des îlots de cristaux répartis sur la surface. A plus fort grossissement, on peut voir que ces îlots sont composés de structures en lamelles fines qui croissent en forme de fleurs, à partir d'un point central, et qui se développent en îlots de 20 à 50  $\mu\text{m}$  de diamètre, au sein desquels chaque lamelle mesure environ 5  $\mu\text{m}$  de long.

Dans le cas du TC8 (Figure 72, milieu), on observe le même type de structures, avec des îlots beaucoup plus rapprochés, qui recouvrent une très grande partie de la surface. Les îlots font environ 10  $\mu\text{m}$  de diamètre et une seule structure en lamelle environ 2-4  $\mu\text{m}$  de long. Pour le TC10 (Figure 72 bas), on observe encore les mêmes structures, avec cette fois des îlots tellement rapprochés que la quasi-totalité de la surface est recouverte. Les lamelles apparaissent davantage entremêlées que dans le cas des TC7 et TC8 et forment un réseau extrêmement dense, rendant l'individualisation d'une structure qui se répète difficile. Une lamelle mesure environ 3-4  $\mu\text{m}$  de long. A titre de comparaison, les diamètres des îlots de ces structures en lamelles ainsi que la taille d'une lamelle sont indexés dans le Tableau 23 présenté plus bas dans la partie 2.3.

## 2.2. Morphologie de surface des coupons traités par 2 dip-coatings

La Figure 73 illustre les topographies de surface obtenues par analyses MEB pour les différents traitements TC7, TC8 et TC10 comparés au TMOS seul, lors d'une application en 2-dip-coatings (-2d).

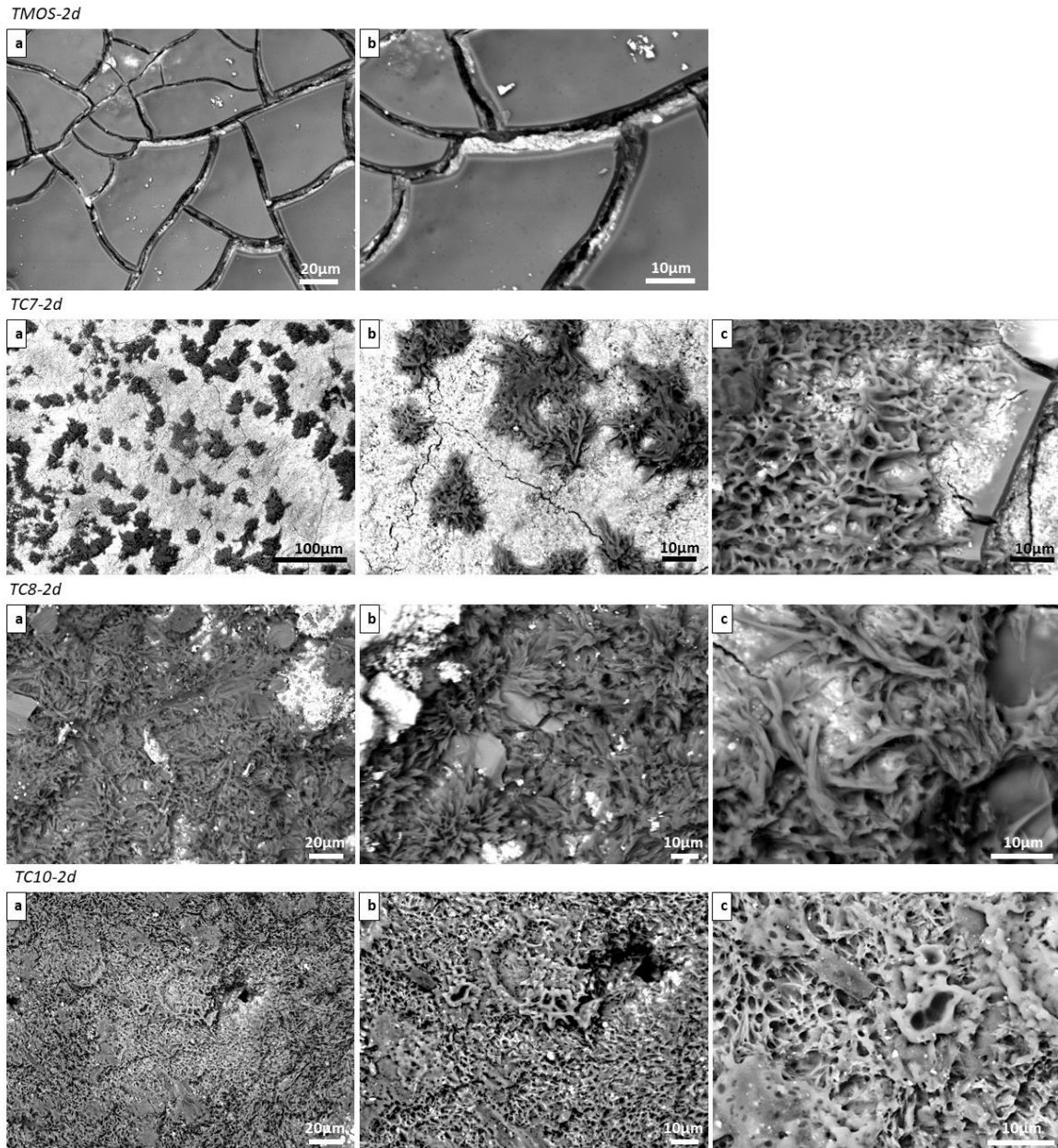


Figure 73 : images MEB de surface des coupons de cuivre traités avec TMOS seul, TC7, TC8 et TC10, en 2-dip-coatings, présentés sous différents grossissements

Dans le cas du TMOS-2d (Figure 73, haut), on observe un recouvrement total de la surface par des plaquettes d'aspect vitreux et rigide relativement larges.

Dans le cas des traitements TC7, TC8 et TC10-2d, on observe de nouveau la formation des mêmes structures en lamelles fines que dans le cas des traitements -1d, regroupées en îlots



à la surface des coupons, mais avec une densité de recouvrement plus importante que dans le cas des -1d. Dans le cas du coupon TC7-2d, on observe un recouvrement de surface par ces structures, légèrement plus important que dans le cas du TC7-1d, avec des îlots d'environ 20 à 50  $\mu\text{m}$  de diamètre. Mais la longueur d'une lamelle individuelle reste la même que pour le TC7-1d, environ 5  $\mu\text{m}$ . Pour les coupons TC8-2d et TC10-2d, le recouvrement par ces structures en lamelles est total à la surface des coupons, avec des longueurs de lamelle individuelle de 2-4 $\mu\text{m}$  pour le TC8-2d et de 3-4 $\mu\text{m}$  pour le TC10-2d.

Dans tous les traitements -2d, on observe également la formation localisée de plaquettes vitreuses, planes et lisses comme celles observées sur le coupon TMOS-2d (Figure 73, image de droite), individualisées sous l'enchevêtrement des structures en lamelles. Dans le cas du TC10, il n'y pas de formation de plaquettes mais on retrouve des formes vitreuses et blanches à la surface au-dessus des structures en lamelles, réparties à la surface suivant une morphologie proche du nid d'abeille. Ces structures sont particulièrement bien visibles dans la Figure 73 à plus fort grossissement (image de droite), où l'on peut voir ces formes d'alvéoles aux bords plus épais et plus blancs.

### 2.3. Bilan des morphologies des surfaces des coupons traités

Les observations de surface présentées plus haut montrent que pour tous les traitements sol-gels dopés TC7, TC8 et TC10 on observe la formation de structures en îlots, à croissance en forme de fleur à partir d'un point central, avec des lamelles courtes et fines qui recouvrent la surface en un enchevêtrement plus ou moins dense. Plus l'acide carboxylique a une longue chaîne, plus la densité de recouvrement semble élevée, avec des diamètres d'îlots variables selon l'acide carboxylique utilisé. L'ensemble de ces données relatives aux diamètres des îlots de ces structures ainsi que celui des lamelles individuelles obtenues pour l'ensemble des traitements sont indiquées dans le Tableau 23 ci-dessous.

*Tableau 23 : diamètres des structures en lamelles fines observées à la surface des coupons traités TC7, TC8 et TC10, -1d et -2d, et longueurs des lamelles individuelles ( $\mu\text{m}$ )*

Echantillon	Diamètre des structures en îlots ( $\mu\text{m}$ )		longueur d'une lamelle ( $\mu\text{m}$ )	
	1-dip-coating	2-dip-coatings	1-dip-coating	2-dip-coatings
coupon TC7	20-50 $\mu\text{m}$	20-50 $\mu\text{m}$	5 $\mu\text{m}$	5 $\mu\text{m}$
coupon TC8	10 $\mu\text{m}$	—	2-4 $\mu\text{m}$	2-4 $\mu\text{m}$
coupon TC10	recouvrement total		3-4 $\mu\text{m}$	3-4 $\mu\text{m}$

Il semble que la longueur de chaîne de l'acide carboxylique n'influe pas sur la taille des structures en lamelles formées en surface des coupons, qui présentent toutes des lamelles de longueur similaire d'environ 2 à 5  $\mu\text{m}$ . La grande différence réside donc dans la répartition de

ces structures à la surface des coupons. Plus la longueur de la chaîne carbonée est grande, plus la répartition à la surface est abondante, voir totale dans le cas du C10. En outre, il est intéressant de relever dans le cas des traitements -2d, l'apparition localisée d'un réseau en nid d'abeille, très probablement assimilable au réseau de silicium déposé lors du dip-coating, qui vient se superposer au recouvrement fait par les structures en lamelles.

Afin d'identifier la nature de ces nouveaux composés formés à la surface des coupons traités avec TC7, TC8 et TC10, des analyses de caractérisation sont conduites sur ces surfaces et présentées à la suite.

### 3. Composition élémentaire de surface des coupons traités TC7, TC8 et TC10

Les analyses de composition élémentaire présentées dans le Tableau 24 ci-dessous donnent une information qualitative des éléments présents en surface des échantillons TC7, TC8 et TC10 -1d et -2d, comparés à la composition élémentaire massique de surface du coupon non traité. Les analyses ont été acquises sur des surface de 130x130  $\mu\text{m}^2$  afin de s'affranchir des fluctuations liées à la variation de la morphologie de surface.

Tableau 24 : compositions élémentaires massiques (en pourcentage relatif) (EDX) de surface des coupons de cuivre traités avec TMOS seul, TC7, TC8 et TC10, -1 et -2-dip-coatings, acquises sur des zones de 130x130  $\mu\text{m}^2$

	Coupon non traité	Coupon + TMOS		Coupon + TC7		Coupon + TC8		Coupon + TC10	
		1d-	2d-	1d-	2d-	1d-	2d-	1d-	2d-
		Masse %	Masse %	Masse %	Masse %	Masse %	Masse %	Masse %	Masse %
<b>Cu</b>	45	35	2	37	27	41	17	29	25
<b>S</b>	5	4	0,3	4	2	5	2	4	3
<b>O</b>	37	39	52	38	25	38	34	25	21
<b>Si</b>	0,1	10	34	6	5	4	6	2	3
<b>C</b>	13	11	22	15	41	12	41	39	48
<b>Si/Cu</b>	0,0	0,3	15,5	0,2	0,2	0,1	0,4	0,1	0,1
<b>C/Cu</b>	0,3	0,3	10,0	0,4	1,5	0,3	2,4	1,3	1,9

Pour tous les traitements, on observe une composition (en pourcentage relatif) de surfaces des éléments cuivre (Cu), soufre (S) et oxygène (O) similaires et proche de la composition du coupon non traité, avec environ 3-5%wt de S et 25-37%wt d'O, sauf pour le coupon traité TMOS-2d qui présente un pourcentage de Cu très bas comparé aux autres traitements. Cela va dans le sens des images de surface du coupon, montrant le recouvrement total par un dépôt de sol-gel craquelé compact (et relativement épais (6-8  $\mu\text{m}$ ) comme montré ensuite dans la partie IV). Ce sont les compositions en carbone (C) et silicium (Si) qui diffèrent le plus (malgré une métallisation au carbone, le pic de carbone des spectres EDX varie avec les traitements), notamment entre les traitements -1d et -2d. Ainsi pour tous les traitements -1d, on mesure une quantité de C à la surface proche de celle de l'échantillon non traité, autour de 12-15% en masse, sauf pour le coupon TC10-1d qui, lui, présente déjà une valeur augmentée

de 40% en masse de carbone. Dans le cas des traitements -2d, la quantité de carbone estimée à la surface est triplée sauf pour le TC10-2d avec une valeur de 1,5 fois plus grande que celle du -1d, comme le montre l'évolution des rapports C/Cu (des pourcentages massiques relatifs) présentés dans le Tableau 24 ci-dessus. Ces rapports permettent de confirmer qu'il y a plus de C dans le volume analysé en surface après traitement avec TC7, TC8 et TC10.

Pour ce qui est du Si, son évolution est intéressante puisqu'il s'agit d'un composant majeur du TMOS, matière première du sol-gel synthétisé. Pour tous les traitements -1d et -2d, le pourcentage de Si est nettement augmenté par rapport à celui du coupon de référence non traité (0,1% détecté, proche de la limite de détection). Dans le cas du coupon traité TMOS seul, le pourcentage de silicium est de 10% pour le -1d et de 31% pour le -2d, soit 10 à 30 fois la valeur de référence du coupon non traité. Pour ce qui est des coupons traités TC7, TC8 et TC10, on observe également des valeurs du Si plus élevées oscillant entre 4 et 6% pour les TC7, TC8 -1d et -2d et entre 2 et 3% pour le TC10 -1 et -2d. Les rapports Si/Cu présentés dans le Tableau 24 permettent de montrer cette augmentation de la quantité de Si dans le volume de surface analysé par rapport au coupon non traité, bien que cette augmentation semble indépendante du nombre de dip-coating. Certes ces valeurs sont plus basses pour les coupons traités par les sol-gels dopés que par le sol-gel TMOS seul, mais cela corrobore les observations précédentes qui montrent que les acides carboxyliques occupent un certain volume de la matrice sol-gel (cf partie III.3) diminuant le dépôt de surface du TMOS.

En conclusion, il semblerait donc que le nombre de dip-coating en solution de sol-gel dopé n'influe pas sur la quantité de silicium mais uniquement sur celle de carbone, qui est augmentée dans le cas des -2d. On peut ainsi supposer qu'une application par -2d permet de déposer une plus grande quantité d'acide carboxylique à la surface des coupons de cuivre corrodé. Dans la partie suivante, l'analyse de la structure cristalline en surface va permettre de compléter ces observations.

#### **4. Structure cristalline de surface des coupons traités TC7, TC8 et TC10**

La structure cristalline des phases observées par composition élémentaire est étudiée dans cette partie par spectrométrie Raman. Une douzaine de spectres Raman est acquise sur la totalité de la surface analysée. Mis à part le cas du traitement TC7 -1d pour lequel deux spectres différents sont présentés, les spectres obtenus pour l'ensemble des traitements sont similaires. Les Figure 74, Figure 75 et Figure 76, présentent les spectres obtenus pour les surfaces traitées TC7, TC8 et TC10 -1d et -2d comparés aux spectres de référence de la

brochantite de synthèse, de l'acide carboxylique, du monolithe de sol-gel dopé en acide carboxylique et du carboxylate de cuivre respectifs à chaque acide et dont les bandes caractéristiques sont indexées dans le chapitre 2 Méthodologie.

Pour tous les traitements, on observe les pics caractéristiques de la matrice silice, de l'acide carboxylique et du carboxylate de cuivre. Dans le cas des traitements -1d ces pics sont d'intensité plus faible et moins nombreux, et le pic caractéristique de brochantite, à  $973\text{ cm}^{-1}$  est clairement identifiable, présentant une intensité encore élevée et qui ne peut pas correspondre aux très faibles signaux détectés à  $973\text{ cm}^{-1}$  dans le cas des acides HC7 et HC8. Cependant, dans le cas des traitements -2d, les intensités des pics de la matrice silice de l'acide carboxylique et du carboxylate de cuivre sont plus intenses et plus nombreux tandis que le pic à  $973\text{ cm}^{-1}$  est nettement diminué, voire absent dans les traitements TC8-2d et TC10-2d. Ceci confirme que la complexation des carboxylates avec les ions cuivre II de la surface est plus élevée dans le cas des -2d comme cela a été montré précédemment par les observations de morphologie de surface au MEB (cf partie III.1).

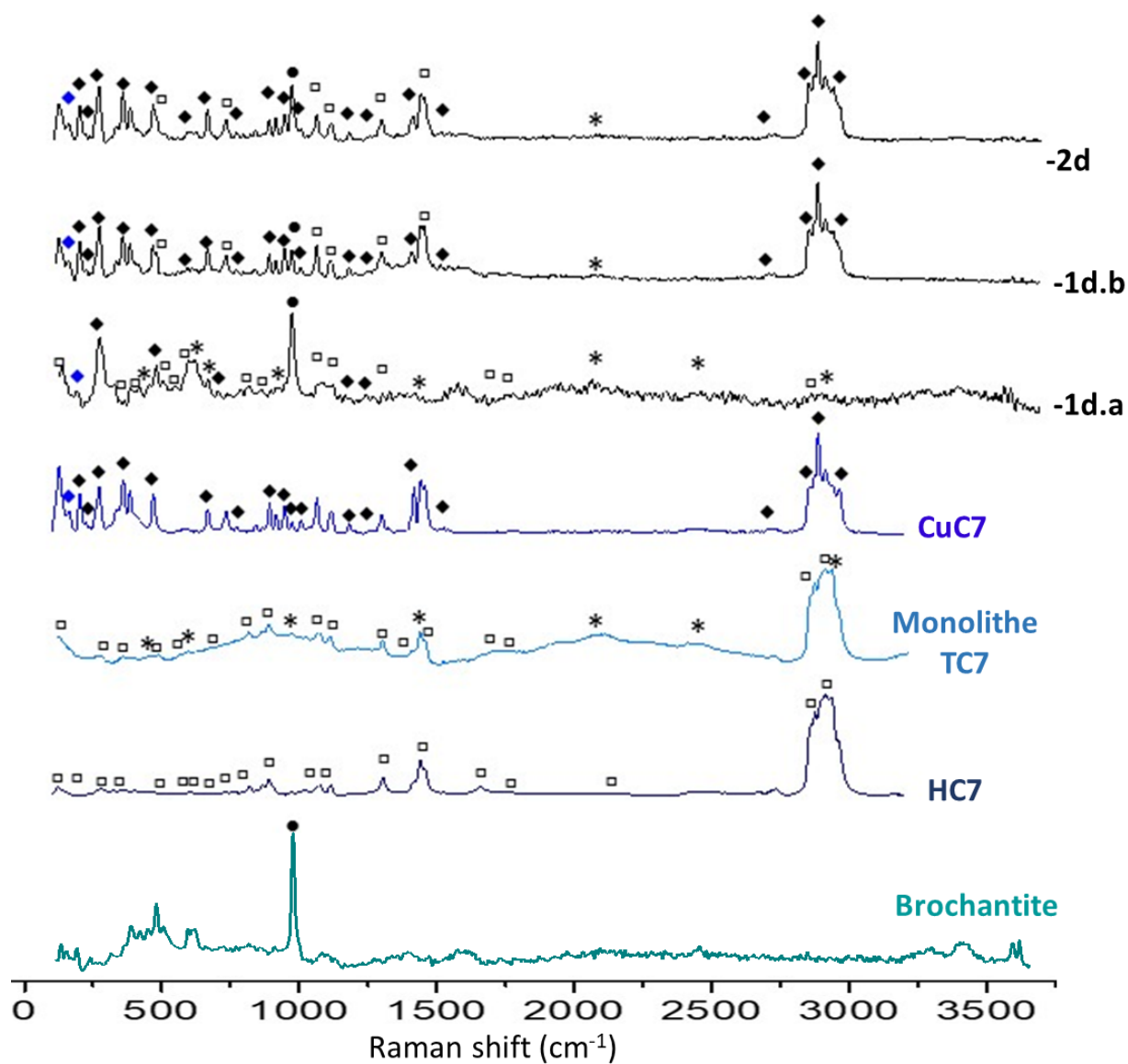


Figure 74 : spectres Raman normalisés acquis sur la surface des coupons de cuivre traités par dip-coating avec le sol-gel dopé TC7, en -1d (spectres notés -1d.a et -1d.b) et -2d (spectre noté -2d), comparés au monolithe TC7 (\*), à l'acide HC7 (◻) et au carboxylate de cuivre CuC7 (◼ et ◾)

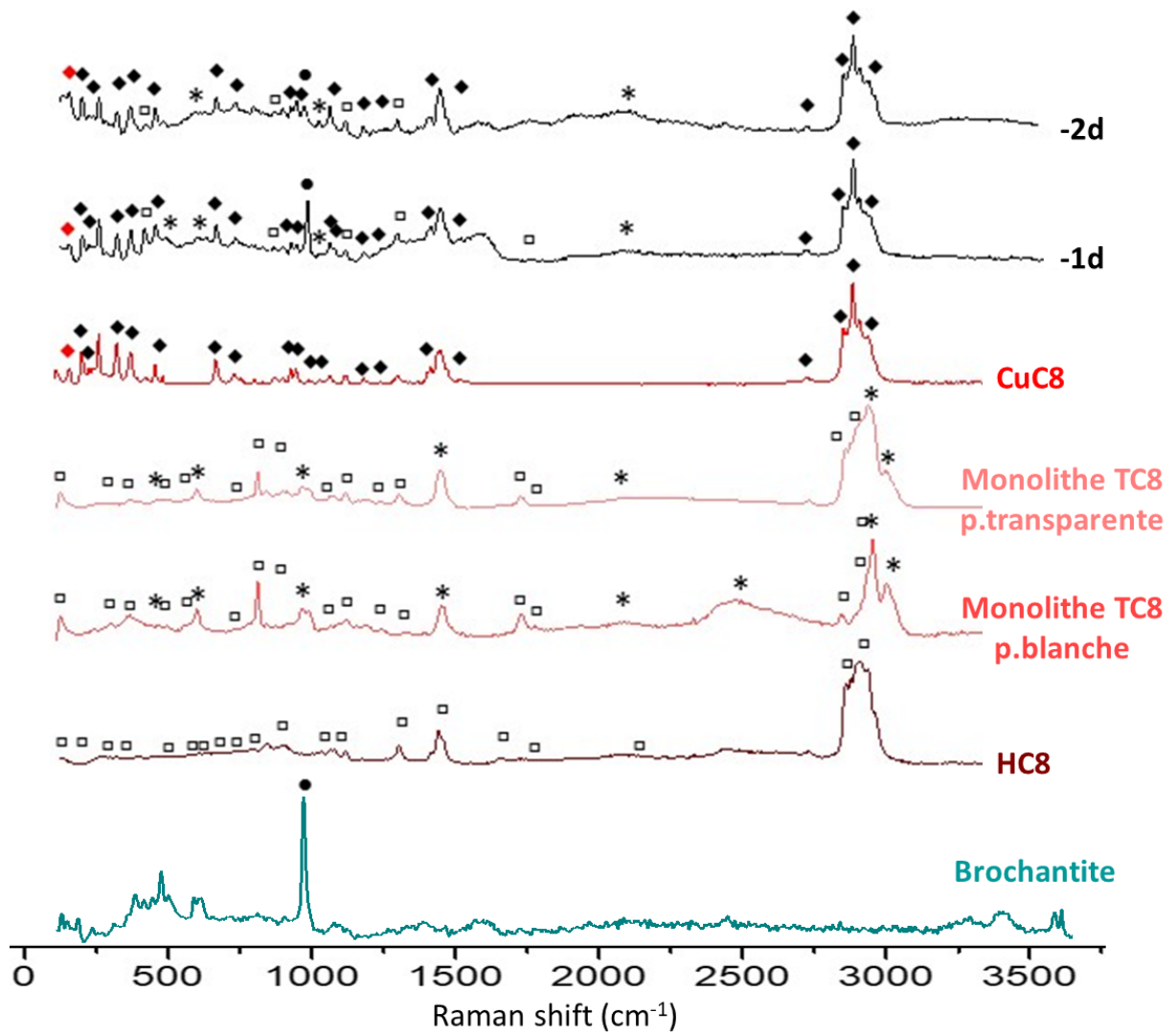


Figure 75 : spectres Raman normalisés acquis sur la surface des coupons de cuivre traités par dip-coating avec le sol-gel dopé TC8, en -1d (spectre noté -1d) et -2d (spectre noté -2d), comparés au monolithe TC8 (\*), à l'acide HC8 (◻) et au carboxylate de cuivre CuC8 (♦ et ◆)

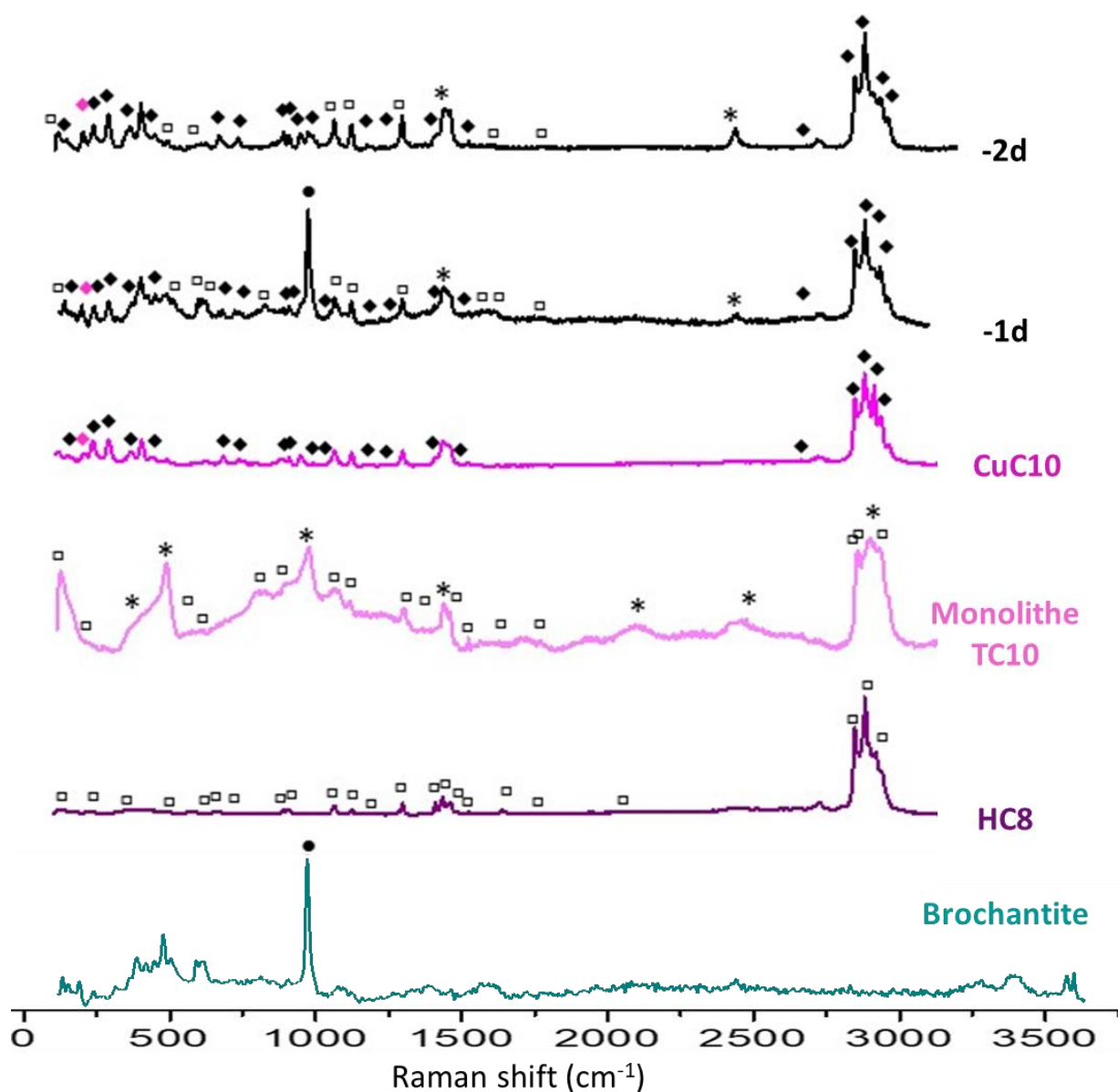


Figure 76 : spectres Raman normalisés acquis sur la surface des coupons de cuivre traités par dip-coating avec le sol-gel dopé TC10, en -1d (spectre noté -1d) et -2d (spectre noté -2d), comparés au monolithe TC10 (\*), à l'acide HC10 (◻) et au carboxylate de cuivre CuC10 (◈ et ◻)

## 5. Bilan des analyses de surface des coupons traités TC7, TC8 et TC10

Les analyses conduites dans cette partie III. ont permis d'évaluer l'impact du nouveau traitement développé, le sol-gel dopé en acide carboxylique, sur la surface des coupons de cuivre historique, en fonction de la nature de l'acide carboxylique et du nombre de dip-coating.

Les mesures physiques de mouillabilité des surfaces ont notamment permis de mettre en évidence la propriété hydrophobe des traitements sol-gels TC7, TC8 et TC10, -1d et -2d, avec

des angles de contact compris entre 120 et 150°, et une augmentation de la protection avec la longueur de la chaîne carbonée. Cette hydrophobicité de surface s'est révélée indépendante du nombre de dip-coating. En termes de modification de l'aspect visuel des coupons traités, les mesures de colorimétrie ont montré que les sol-gels TC7 et TC8 sont intéressants pour une préservation de l'aspect visuel des surfaces de cuivre historique, avec des  $\Delta E$  inférieurs ou égaux à 5, dans tous les cas en dessous du seuil de variation de couleur perceptible à l'œil humain. La couleur de surface s'est ainsi révélée indépendante du nombre de dip-coating et de la viscosité du sol.

Quant aux mesures de spectroscopie Raman, elles ont permis la mise en évidence d'une réaction de complexation à la surface des coupons entre les carboxylates du sol-gel et les ions cuivre II de la brochantite, pour l'ensemble des traitements sol-gels TC7, TC8 et TC10 -1d et -2d. Les complexes  $CuC_n$  formés en surface semblent d'autant plus abondants pour des carboxylates à chaîne plus longue, avec une plus grande surface complexée dans le cas des TC8-2d et TC10-2d. Une corrélation est alors établie entre la complexation de surface et le nombre de dip-coating, montrant une plus forte complexation dans le cas des 2-dip-coatings. La viscosité du sol-gel lors de l'application s'est montrée, quant à elle, sans impact sur la réaction de complexation.

Il est ensuite nécessaire de s'intéresser aux couches de produits de corrosion dans leur épaisseur, afin d'étudier la pénétration de ces traitements sol-gels dopés en acide carboxylique en profondeur dans la CPC. C'est l'objet de la partie IV. qui suit.

#### **IV. Interactions physico-chimiques entre le traitement sol-gel dopé et la couche de produits de corrosion**

Il a été montré dans de précédents travaux que l'efficacité du traitement augmentait avec la pénétration du composé carboxylate à l'intérieur de la couche de produits de corrosion (CPC) [169]. D'où l'importance de cette partie, dédiée à l'étude de la pénétration du nouveau traitement développé à l'intérieur de la CPC, de la brochantite vers la cuprite. Les analyses sont d'abord réalisées sur des poudres grattées à la surface des coupons traités, afin d'avoir une information de la composition globale de l'ensemble composé du traitement sol-gel dopé et des produits de corrosion, et ensuite sur les coupes transversales des coupons traités avec les sol-gels TMOS, TC7, TC8, et TC10 -1d et -2d.



## 1. Caractérisation chimique globale des ensembles traitements sol-gels dopés et produits de corrosion

L'objectif ici est de s'intéresser à l'interaction entre la phase minérale brochantite contenue dans la CPC et les traitements sol-gel dopés, et de vérifier la présence de sol-gel et d'acide carboxylique dans les CPCs après traitement. L'étude porte sur la caractérisation chimique des poudres de coupons traités obtenues par grattage des surfaces traitées (cf protocole chap.2), par thermogravimétrie (ATG).

### 1.1. La brochantite de la couche de produits de corrosion non traitée

C'est la couche de produits de corrosion grattée à la surface du coupon sans traitement qui est d'abord caractérisée, afin d'avoir des données de référence à comparer ensuite aux poudres grattées en surface des coupons traités. La décomposition thermique de la CPC est réalisée en ATG, qui permet de mettre en évidence la composition chimique du système. La Figure 77 représente la décomposition thermique  $dw/dt$  obtenue pour la poudre grattée en surface d'un coupon non traité, majoritairement composé de brochantite  $\text{Cu}_4\text{SO}_4(\text{OH})_6$ .

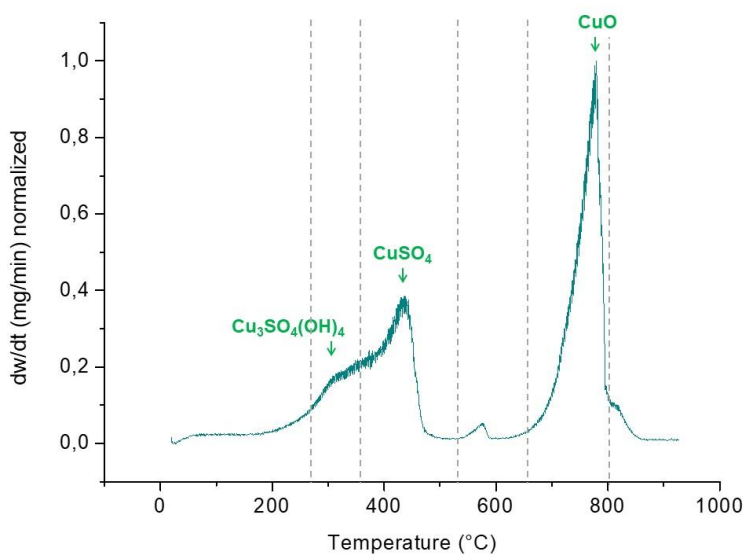


Figure 77: décomposition thermique du coupon non traité,  $dw/dt$  (mg/min) normalisé, en fonction de la température

On observe une première perte de masse à 380°C, correspondant à la formation d'antlérite,  $\text{Cu}_3\text{SO}_4(\text{OH})_4$ , suivie d'une seconde perte de masse à 420°C correspondant à la conversion de la brochantite en dolérophanite,  $\text{CuSO}_4$ , et enfin une troisième perte de masse à 790°C correspondant à la transformation en oxyde de cuivre,  $\text{CuO}$  [146][144]. On observe également un pic à 570°C, qui lui n'est pas identifié dans la littérature. Les pertes de masse équivalentes

aux différents intervalles de températures caractéristiques des décompositions de la brochantite sont indiquées dans le Tableau 25 ci-dessous..

Tableau 25: pertes de masses (%) du coupon non traité, en fonction du composé de décomposition associé et de la température correspondante

Coupon	Décomposition	Composé associé	Gamme de température (°C)	Perte de masse en %
Non traité	formation d'antlérite	Brochantite	280-380 °C	4,89%
	conversion en dolérophanite		415-550 °C	4,41%
	transformation en CuO		700-800 °C	13,30%

La Figure 78 suivante représente la décomposition thermique en perte de masse (%) de la brochantite, en fonction de la température.

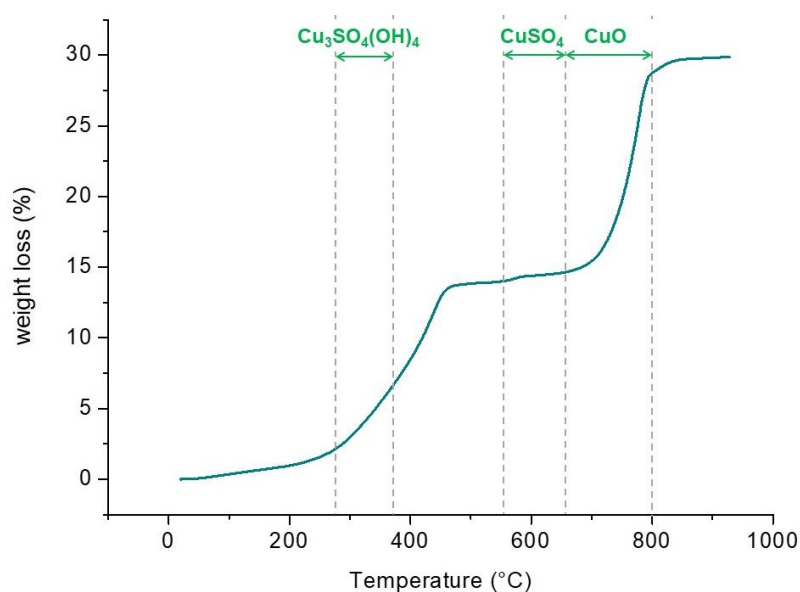


Figure 78: décomposition thermique du coupon non traité, avec la perte de masse % en fonction de la température

Les températures caractéristiques de la décomposition thermique de la brochantite identifiées précédemment sont reportées sur le graphique afin d'identifier les pertes de masse relatives aux composés correspondants. On peut ainsi corrélérer perte de masse et température pour 3 composés majeurs :

- l'antlérite,  $\text{Cu}_3\text{SO}_4(\text{OH})_4$  avec une perte de masse produite entre 280 et 380°C
- la dolérophanite,  $\text{CuSO}_4$ , avec une perte de masse produite entre 415 et 550°C
- l'oxyde de cuivre,  $\text{CuO}$ , avec une perte de masse produite entre 700 et 800°C.

## 1.2. Les poudres de coupons traités

La Figure 79 présente la décomposition thermique  $dw/dt$  normalisée obtenue pour les poudres grattées à la surface des coupons traités par TMOS, TC7, TC8 et TC10, comparées à la poudre de coupon de référence non traité décrit dans la section précédente.

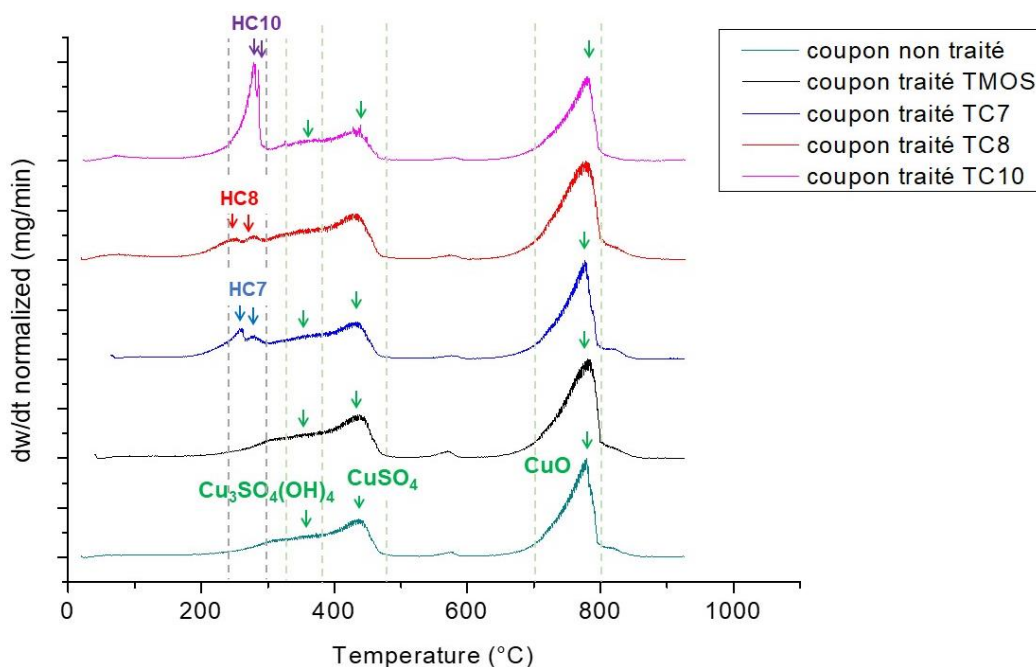


Figure 79 : décomposition thermique  $dw/dt$  normalisée (par rapport au pic le plus intense) pour la poudre grattée des coupons non traités et traités par dip-coating avec TMOS, TC7, TC8 et TC10, avec indication des pics de décomposition des acides carboxyliques (HC7/8/10) et de la brochantite

On remarque, pour toutes les poudres, la même allure des courbes, comparable à la poudre de coupon non traité avec la présence des pics à 380, 420 et 790°C caractéristiques de la décomposition thermique de la brochantite. Pour toutes ces poudres, il n'est cependant pas possible d'observer les pics caractéristiques de la décomposition du TMOS, dont la présence semble nettement minoritaire par rapport aux autres composants, plaçant le TMOS en dessous de la limite de détection. Par ailleurs, pour les poudres grattées obtenues sur les coupons traités TC7, TC8 et TC10, on observe aussi les pics de décomposition des acides carboxyliques comme précédemment décrits dans la partie II.2 sur les monolithes, avec notamment les pics à 245°C et 340°C caractéristiques de la décarboxylation de l'acide carboxylique et de la formation de dérivés oxygénés respectivement. L'ensemble de ces pics, indexés dans le Tableau 26 présentés ci-dessous, permettent d'identifier les poudres de coupons traités comme des matériaux de composition mixte formés de produits de corrosion (majoritairement de brochantite) et d'un composé carboxylique (HCn).

Cependant il est important de préciser que les pics de la décomposition de l'acide observés dans les graphes  $dw/dt$  ne permettent pas de conclure sur la forme du groupe carboxyle, protonée (acide), déprotonée (base associée) ou bien encore complexée (carboxyalte).

Il est aussi intéressant de noter la différence d'intensité des pics caractéristiques des acides carboxyliques, avec pour le coupon traité avec TC10, une intensité nettement plus élevée du pic à 245°C de la décarboxylation de l'acide carboxylique. Ceci indique qu'il y a plus d'acide carboxylique présent dans la CPC lorsque l'on emploie le HC10 dans le dopage du sol-gel.

Tableau 26 : perte de masse (%) des coupons de cuivre non traité et traités par dip-coating TMOS, TC7, TC8 et TC10, avec indication des produits de décomposition retrouvés, relatifs aux composés considérés, avec indication de la rampe de température concernée et les masses initiales

Coupon	Masse initiale (mg)	Décomposition	Composé associé	Gamme de température (°C)	Perte de masse (%)
Non traité	21,43±0,02	formation d'antlérite	Brochantite	280-380 °C	4,89%
		conversion en dolérophanite		415-550 °C	4,41%
		transformation en CuO		700-800 °C	13,30%
Traité TMOS	22,59±0,02	formation d'antlérite	Brochantite	280-380 °C	4,84%
		conversion en dolérophanite		415-550 °C	4,44%
		transformation en CuO		700-800 °C	13,06%
Traité avec TC7	22,27±0,02	formation d'antlérite	Brochantite	280-380 °C	5,09%
		conversion en dolérophanite		415-550 °C	3,77%
		transformation en CuO		700-800 °C	11,73%
		décarboxylation de l'acide	Acide carboxylique HC7	245°C	4,32%
		formation de dérivés oxygénés	340°C	5,36%	
Traité avec TC8	21,01±0,02	formation d'antlérite	Brochantite	280-380 °C	5,10%
		conversion en dolérophanite		415-550 °C	3,79%
		transformation en CuO		700-800 °C	11,31%
		décarboxylation de l'acide	Acide carboxylique HC8	245°C	3,50%
		formation de dérivés oxygénés	340°C	5,43%	
Traité avec TC10	22,47±0,02	formation d'antlérite	Brochantite	280-380 °C	5,93%
		conversion en dolérophanite		415-550 °C	3,52%
		transformation en CuO		700-800 °C	12,03%
		décarboxylation de l'acide	Acide carboxylique HC10	245°C	7,83%
		formation de dérivés oxygénés	340°C	5,15%	

La Figure 80 représente la décomposition thermique en perte de masse (%) des poudres de coupons traités TMOS, TC7, TC8 et TC10 en fonction de la température. Les pertes de masse équivalentes aux différentes températures caractéristiques des décompositions des composés d'intérêt, la brochantite et l'acide carboxylique comme décrits précédemment, sont reprises dans le Tableau 26 présenté plus haut. Ces courbes vont permettre d'extraire la quantité d'acide carboxylique présente dans chacune de ces poudres, et donc d'avoir une information relative à la quantité d'acide déposée dans la CPC des coupons traités en fonction de l'acide employé dans la matrice sol-gel.

On observe, pour tous les traitements, une allure des courbes similaires, avec l'apparition de 4 zones où la perte de masse augmente en fonction de la température : entre 245 et 280°C (décarboxylation de l'acide carboxylique), entre 280 et 380°C (antlérite,  $\text{Cu}_3\text{SO}_4(\text{OH})_4$ ), entre 415 et 550°C (dolérophanite,  $\text{CuSO}_4$ ), et entre 700 et 800°C (oxyde de cuivre I,  $\text{CuO}$ ). Pour toutes les poudres, on mesure les mêmes quantités de % massique des produits de

décomposition de la brochantite comme on peut le voir dans le Tableau 26, avec environ 5% d'antlérite, 4% de dolérophanite et 12-13% d'oxyde de cuivre.

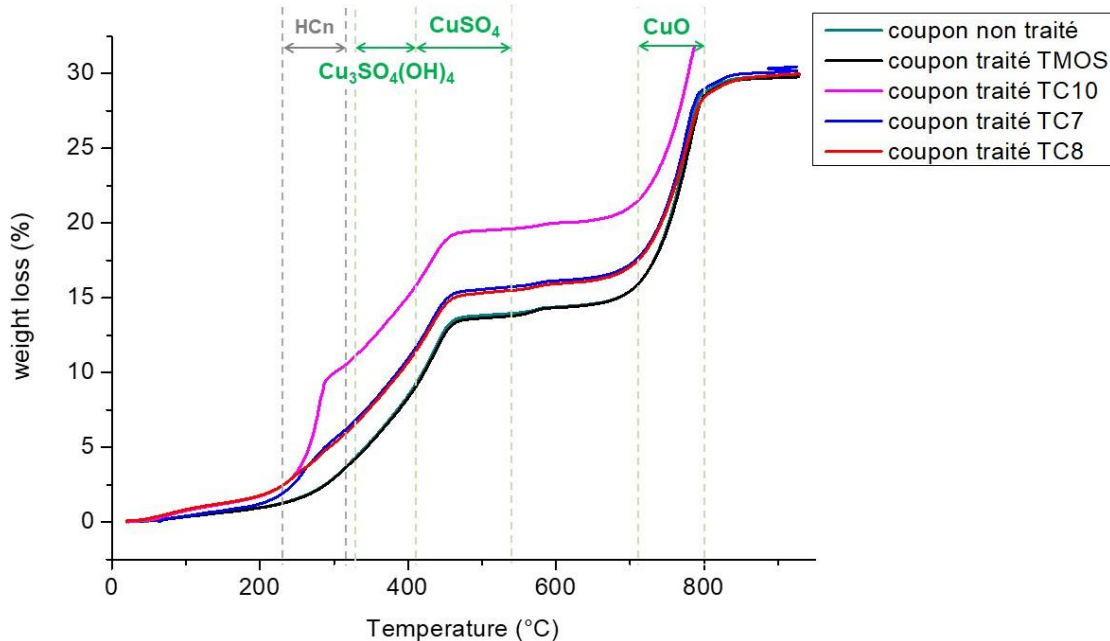


Figure 80 : décomposition thermique des poudres de coupons non traité et traités par dip-coating avec TMOS, TC7, TC8 et TC10, avec représentation de la perte de masse (%) en fonction de la température

On remarque également, en accord avec cette composition, que les courbes de pertes de masse du TMOS et celle du coupon non traité se superposent, le TMOS n'étant pas détecté par l'ATG dans le cas de ces poudres. Pour les poudres de coupons traités, on observe une augmentation des pertes de masses, ce qui correspond avec l'ajout du composé acide carboxylique. On remarque une superposition des courbes des TC7 et TC8 qui confirme un même comportement de ces deux poudres, montré par les % massiques de leurs produits de décomposition (Tableau 26) très proches aussi pour les valeurs de pertes de masse de l'acide carboxylique correspondant, avec 9,7% pour le TC7 et 8,9% pour le TC8. La courbe du TC10 observée présente des pertes de masse légèrement plus importantes, à 13% pour l'acide.

Ces résultats en ATG sur les poudres de coupons traités TC7, TC8 et TC10 permettent donc d'apporter une information relative à la composition moléculaire des systèmes étudiés, en confirmant la présence d'acide carboxylique dans la CPC après traitement par dip-coating sol-gel. Bien que la précision quant à la forme du groupe carboxyle dans la CPC soit indéterminée (protonée, déprotonée, ou complexée), il est cependant possible d'estimer un pourcentage massique de composés carboxyliques contenus dans la CPC d'environ 9-10% en masse pour les coupons traités avec TC7 et TC8 et 13% en masse pour les coupons traités avec TC10.

## 2. Pénétration des traitements sol-gels dopés dans les couches de produits de corrosion

Comme pour les études de surface, les coupons sont traités par dip-coating -1d et -2d dans les sols dopés en acides carboxyliques, effectués après une synthèse à 50°C de 100 min pour le TMOS et le TC7, 60 min pour le TC8 et 120 min pour le TC10, ce qui induit pour rappel une viscosité relative des sols comprise entre 0,002 et 0,004 Pa.s (cf point précédent II.4.). Les coupes transversales des coupons traités avec TMOS, TC7, TC8 et TC10 -1d et -2d sont tout d'abord observées au microscope optique (MO) afin de déterminer l'impact des traitements sur la morphologie des CPC, puis caractérisées par des analyses de composition chimique par microscopie électronique à balayage (MEB) couplées à de la spectrométrie à énergie dispersive (EDX) et enfin par des analyses de structure moléculaire par  $\mu$ -Raman.

### 2.1. Morphologie des couches sur coupe transversale

La Figure 81 présente les images MO obtenues pour les coupes transversales des coupons traités avec TMOS, -1d et -2d, comparées à celles des coupes transversales du coupon de référence non traité. Le métal est toujours situé en bas de l'image et la résine en haut.

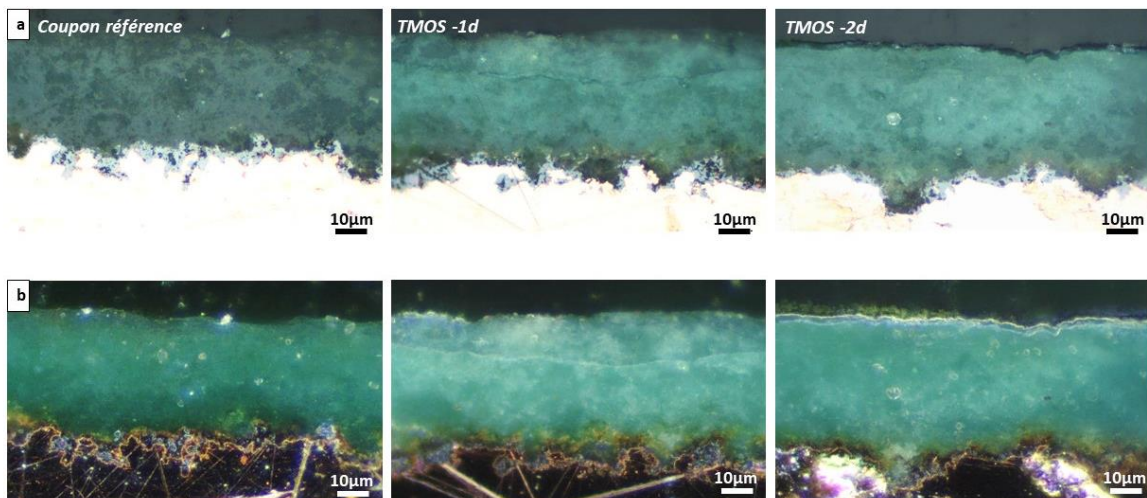
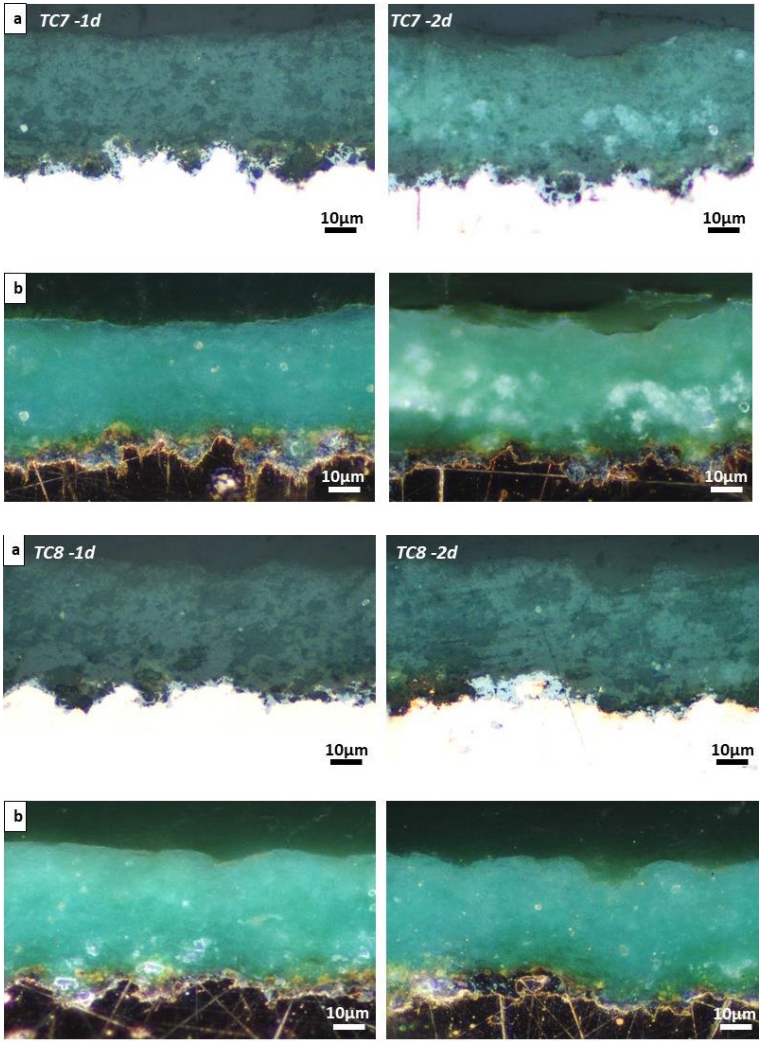


Figure 81 : images MO des coupes transversales des coupons de cuivre non traités (Metz Référence, à gauche) et traités avec TMOS en -1d (centre) et -2d (droite); échelle 10µm, en champs clair (a) et sombre (b)

On observe, pour les coupons traités avec TMOS comme pour le coupon de référence non traité et caractéristique de la corrosion atmosphérique du cuivre, la même morphologie en deux couches : une couche fine interne et compacte d'environ 5 µm, à l'interface avec le métal et identifiée comme de la cuprite  $\text{Cu}_2\text{O}$ , qui apparaît gris-bleue en champ clair (Figure 81a), et une couche plus épaisse et poreuse en externe, d'environ 40 µm, qui apparaît en vert en champ clair et identifiée comme de la brochantite. La seule différence avec le coupon de référence apparaît dans le cas du TMOS-2d, où l'on observe une troisième couche très fine

de quelques microns (4-6 $\mu\text{m}$ ), par-dessus la couche de brochantite, à l'interface avec la résine. Elle apparaît en gris foncé dans l'image du TMOS-2d prise en champ clair (Figure 81a) et en blanc dans l'image du TMOS-2d en champ sombre (Figure 81b). Elle semble compacte et transparente à la lumière.

La Figure 82 présente les images MO des coupes transversales des coupons traités avec TC7, TC8 et TC10, -1d et -2d, observés en champ clair et en champ sombre.



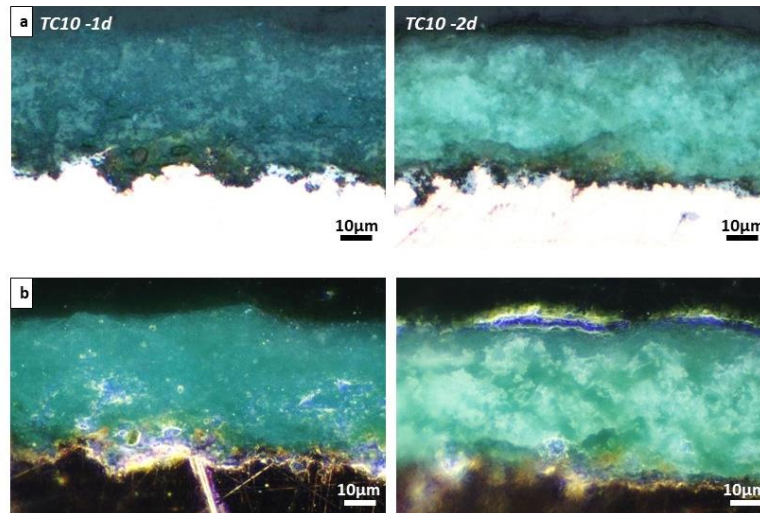


Figure 82 : images MO des coupes transversales des coupons de cuivre traités avec TC7 (haut), TC8 (milieu) et TC10 (bas), -1d (gauche) et -2d (droite) ; échelle 10µm, en champs clair (a) et sombre (b)

On observe, pour tous les traitements, la même morphologie en deux couches comme présentée précédemment correspondant à la présence de cuprite et brochantite. Dans le cas des échantillons TC7-2d et TC10-2d, on observe la présence d'une troisième couche très fine par-dessus la brochantite de quelques microns à l'interface avec la résine d'englobage, comme celle observée plus haut dans le cas du coupon TMOS-2d. Elle est particulièrement mise en évidence sur les images en champ sombre (Figure 82b TC7 et TC10). Dans le cas du coupon TC7-2d, elle semble fragmentée, mais compacte et transparente à la lumière avec une épaisseur de 1-2 µm. Pour le coupon TC10-2d, cette couche apparaît homogène et sans craquelures avec une épaisseur de 3-4 µm. Cette fine couche n'est pas visible au MO dans le cas du TC8-2d.

## 2.2. Composition physico-chimique des couches sur coupe transversale

Les images MO précédemment décrites sont comparées avec les images de microscopie électronique à balayage (MEB) et les cartographies élémentaires massiques des éléments cuivre, oxygène, soufre, silicium et carbone de ces mêmes coupes transversales de coupons traités en -1d et -2d, obtenues par couplage à de la spectrométrie à énergie dispersive (EDX), afin de distinguer les différences de composition entre les différentes couches. Le Tableau 27, ci-dessous présente la composition massique en coupe du coupon de référence non traité, indiquant les pourcentages massiques relatifs moyennés dans la couche externe de brochantite et dans la totalité de la CPC (brochantite et cuprite).



Tableau 27: composition massique (%wt) moyennée (EDS) de la coupe transversale du coupon de référence non traité dans la couche de brochantite et dans la CPC totale

<b>Coupon Référence - non traité</b>		
	<b>brochantite</b>	<b>CPC totale</b> <i>brochantite-cuprite</i>
	Masse %	Masse %
<b>Cu</b>	30,9	39,9
<b>S</b>	4,2	5,1
<b>O</b>	27,7	30,7
<b>Si</b>	2,1	1,5
<b>C</b>	34,9	22,8

Cette composition indique qu'il y a toujours un peu de silicium (Si) dans la CPC du coupon de référence non traité, avec une teneur d'environ 2% dans la brochantite et de 1,5% dans la CPC totale, ce qui doit être pris en compte par la suite lors de l'évaluation du pourcentage massique de Si dans les CPC après les traitements sol-gels dopés. Le Si n'est pas un marqueur seul de la matrice silice dans les CPC mais aussi de polluants présents dans les couches.

Le carbone (C) provient de la métallisation du coupon, nécessaire à l'analyse, et considérée dans la composition massique relative afin de pouvoir ensuite procéder à une comparaison entre les différents taux de C dans les CPC en fonction des traitements par rapport au taux initial observé dans la CPC sans traitement.

Les Figure 83, Figure 84, Figure 85 et Figure 86 présentent les images MEB obtenues pour les coupons traités par dip-coating -1d et -2d avec les TMOS, TC7, TC8 et TC10 respectivement, chaque image accompagnée de la cartographie correspondante pour les éléments silicium (Si) et cuivre (Cu), qui sont les composés majoritaires du traitement sol-gel dopé appliqué (TMOS) et du coupon de référence (Cu). Les images sont orientées de sorte à présenter le métal vers le bas (en blanc sur les images MEB) et la résine vers le haut (en noir).

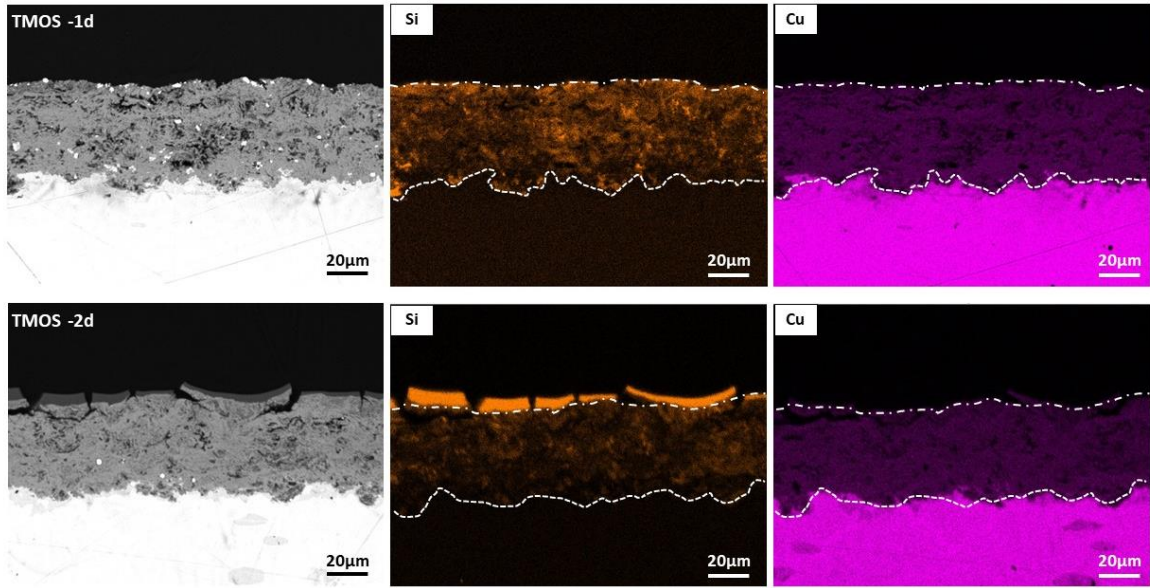


Figure 83 : images MEB des coupes transversales des coupons traités avec TMOS, -1d (haut) et -2d (bas) avec leurs cartographies élémentaires correspondantes pour les Silicium et Cuivre (échelle 20 $\mu$ m)

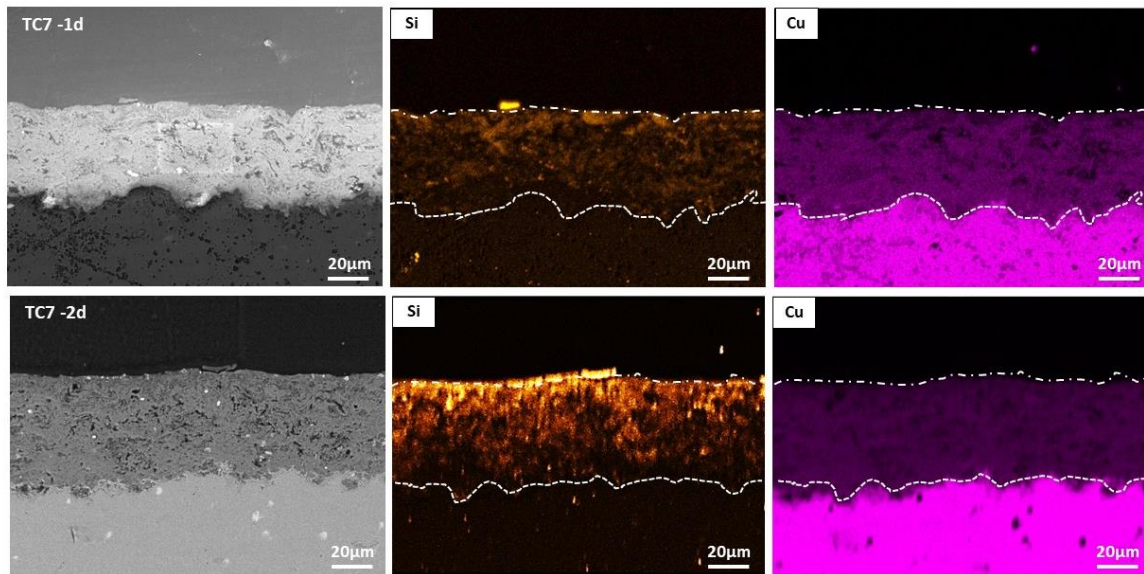


Figure 84: images MEB des coupes transversales des coupons traités avec TC7, -1d (haut) et -2d (bas), avec leurs cartographies élémentaires correspondantes pour les Silicium et Cuivre (échelle 20 $\mu$ m)

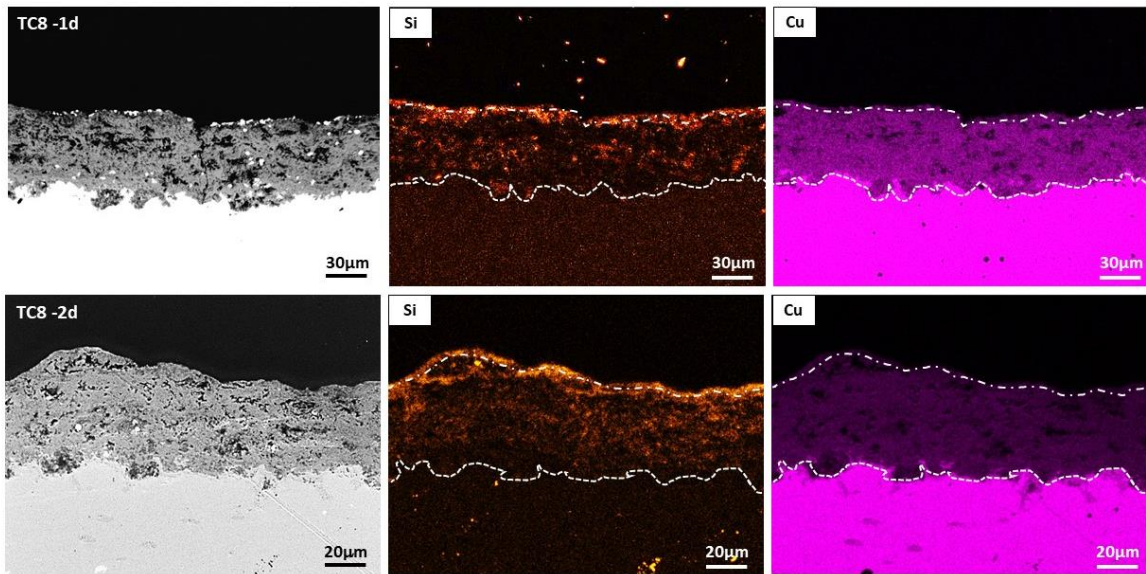


Figure 85 : images MEB des coupes transversales des coupons traités avec TC8, -1d (haut) et -2d (bas), avec leurs cartographies élémentaires correspondantes pour les Silicium et Cuivre (échelle 30 et 20µm)

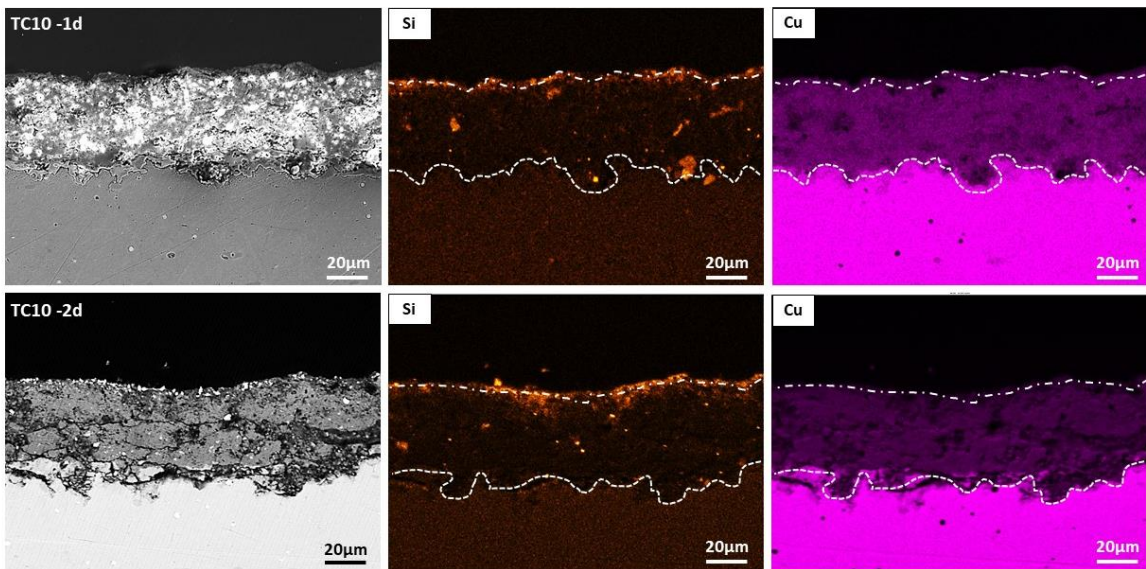


Figure 86 : images MEB des coupes transversales des coupons traités avec TC10, -1d (haut) et -2d (bas), avec leurs cartographies élémentaires correspondantes pour les Silicium et Cuivre (échelle 20µm)

Pour tous les traitements, on observe une même stratigraphie des couches qui concorde avec celle observée au MO : du Cu en fond de coupe, la CPC délimitée sur les images par les pointillés, composée de cuivre, soufre et oxygène (Cu, S et O), et la résine dans la partie supérieure. Pour tous les traitements, on observe la présence de Si dans la CPC avec une partie supérieure plus riche en Si (zone orange plus dense sur les cartographies du Si, proche des pointillés supérieurs à l'interface avec la résine), encore accentuée dans le cas des traitements -2d avec l'apparition d'un dépôt de surface de Si au-dessus de la CPC.

Dans le cas du TMOS (Figure 83) -1d et -2d, on observe la présence de Si dans toute la couche de brochantite, avec, pour le -2d, un dépôt de surface compact de Si au-dessus de la CPC sous forme d'une couche fragmentée d'épaisseur d'environ 6 à 8  $\mu\text{m}$ . Ce dépôt est observé sur la totalité de la coupe et se dégage très nettement de la CPC, comme on pouvait déjà le voir dans les images MO présentées plus haut.

Pour les traitements TC7, TC8 et TC10 -1d et -2d, les observations sont similaires, avec une répartition du Si dans la majorité de la CPC, bien que ce phénomène soit nettement moins marqué que pour les coupons TMOS seul du fait de la présence des acides ajoutés à la matrice silice, diminuant la quantité de Si. Pour les coupons TC7 et TC8 -1d et -2d (Figure 84 et Figure 85), les coupes sont similaires, avec du Si dans la majorité de la couche de brochantite et une présence plus importante du Si dans la partie supérieure. De même on observe un dépôt de surface très fin de Si au-dessus de la CPC, nettement visible dans les coupons -2d, sur une épaisseur d'environ 2 à 3  $\mu\text{m}$ . Ceci confirme, comme pour les coupons TMOS, les observations antérieures faites au MO. Pour les coupons TC10 -1d et -2d (Figure 86), on observe aussi cette même répartition du Si dans la brochantite bien que moins marquée dans l'épaisseur de la CPC. On observe aussi pour le TC10-2d le dépôt de surface de Si au-dessus de la CPC sur épaisseur d'environ 3 à 4  $\mu\text{m}$ .

Ainsi, pour chaque traitement, on retrouve la présence de Si dans la majorité de la CPC avec une concentration plus marquée en zone externe de la couche de brochantite. Les traitements -2d présentent aussi un dépôt de surface très fin d'environ 2 à 4  $\mu\text{m}$  au-dessus de la CPC, sauf pour le TMOS-2d qui, lui, présente un dépôt légèrement plus épais et fragmenté (6-8  $\mu\text{m}$ ).

Afin de mieux évaluer la pénétration du Si dans les CPC des coupons traités, les profils élémentaires des compositions massiques relatives des couches sont examinés. Ces profils sont moyennés sur une zone rectangulaire de 10 x 80  $\mu\text{m}^2$  et mesurés en trois zones pour chaque coupon. Les Figure 87, Figure 88, Figure 89 et Figure 90 présentent pour chaque traitement l'un des trois profils moyennés mesurés, représentatif de l'ensemble des profils obtenus sur une même coupe. L'ensemble des profils est présenté en Annexe IV. La délimitation du seuil de Si dans la CPC non traitée est effectuée sur les compositions massiques relatives sans le C, puisque les profils massiques présentés sont calculés en relatif sans le C. La valeur considérée de Si dans la CPC non traitée est alors de 2,8%wt (pourcentage relatif).

Pour tous les traitements, on observe une même distribution des profils qui concorde avec la stratigraphie des coupes décrite précédemment composée successivement d'oxygène représentant la résine dans la partie supérieure de la coupe, de cuivre, soufre et oxygène correspondant à la brochantite ( $\text{Cu}_4\text{SO}_4(\text{OH})_6$ ), de cuivre et oxygène seuls dans la zone de

cuprite ( $\text{Cu}_2\text{O}$ ) et de cuivre correspondant au métal dans la partie inférieure. Pour tous les traitements on observe au sein de la CPC, une zone plus concentrée en Si dans la partie supérieure de la CPC correspondant à la zone externe de la couche de brochantite (délimitée par les pointillés indiquant les dix premiers microns de surface de la couche de brochantite dans les profils) et une limite de pénétration du Si (front de pénétration). Dans le cas des traitements -2d, on remarque en plus la formation d'un pic de Si à l'interface entre la résine et la brochantite, indiquant la présence d'un dépôt de surface de Si au-dessus de la CPC.

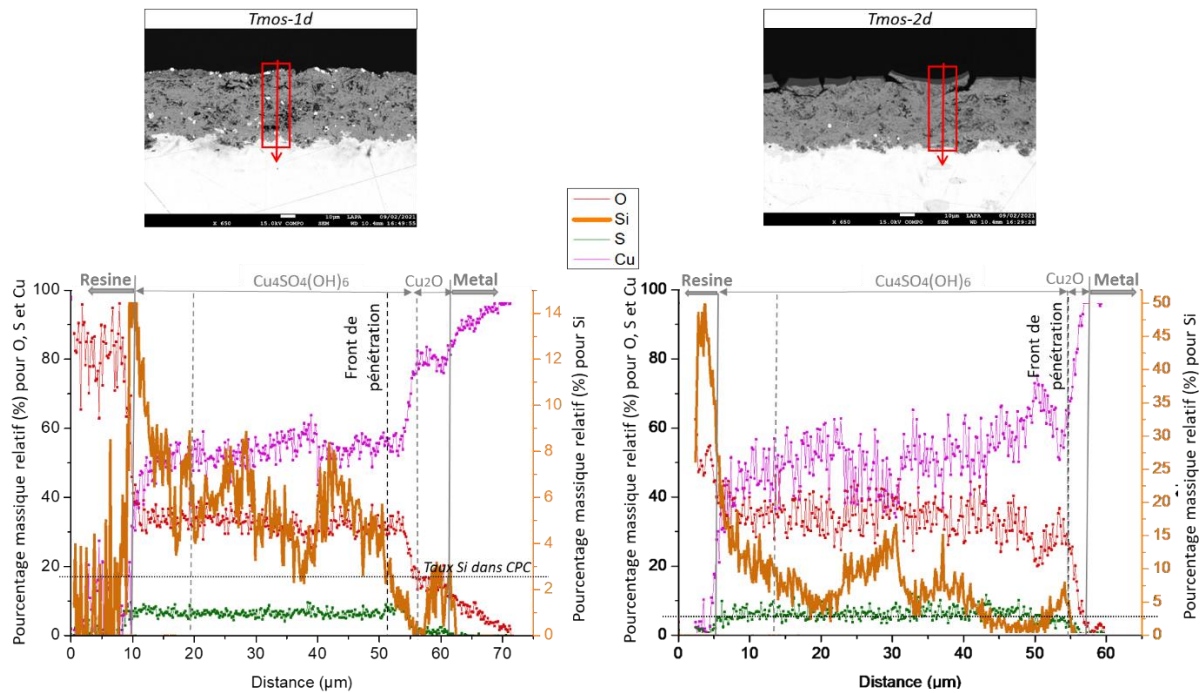


Figure 87 : lignes de profils des compositions élémentaires massiques relatives des coupes transversales des coupons traités avec TMOS -1d et -2d (double échelle avec les éléments O, S et Cu à gauche et l'élément Si à droite) accompagnés de leurs images MEB respectives indiquant la zone de tracé du profil moyenné considéré (en rouge). Les différentes couches sont indiquées, les dix premiers microns de surface, le front de pénétration, et le taux de Si dans la CPC non traitée (2,8% wt)

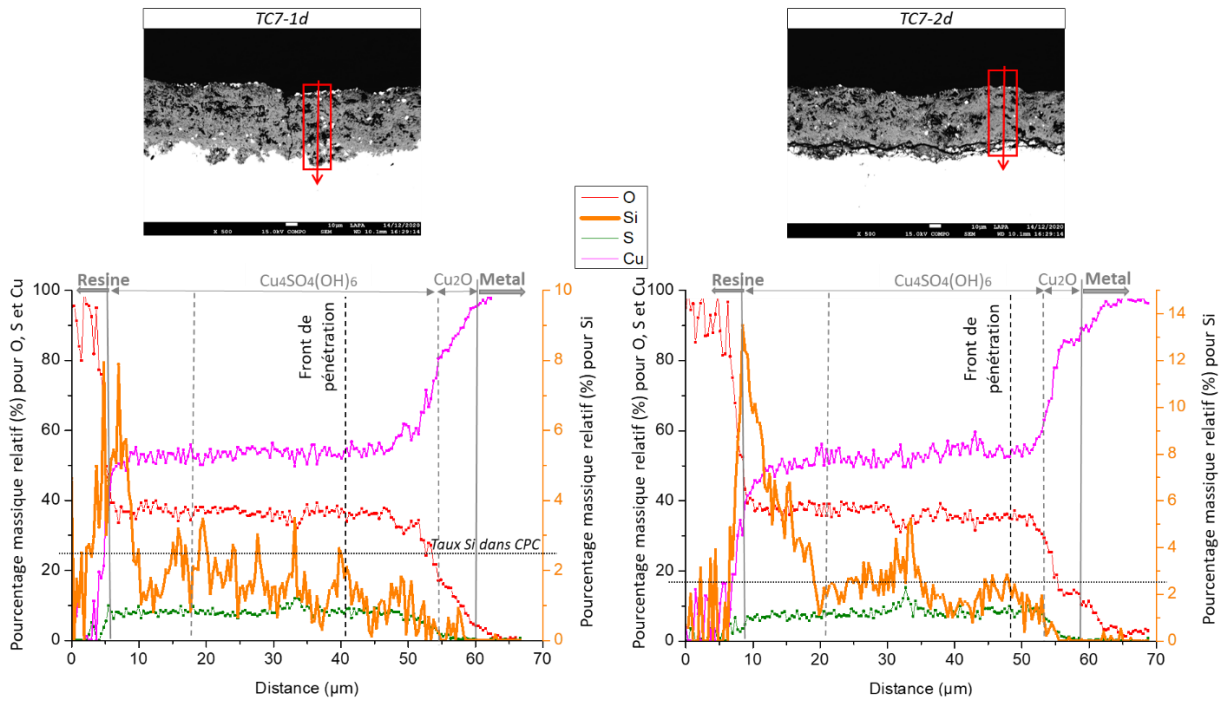


Figure 88 : lignes de profils des compositions élémentaires massiques relatives des coupes transversales des coupons traités avec TC7, en -1d et -2d (double échelle avec les éléments O, S et Cu à gauche et l'élément Si à droite), accompagnés de leurs images MEB respectives indiquant la zone de tracé du profil moyenné considéré (en rouge). Les différentes couches sont indiquées, les dix premiers microns de surface, le front de pénétration, et le taux de Si dans la CPC non traitée (2,8% wt)

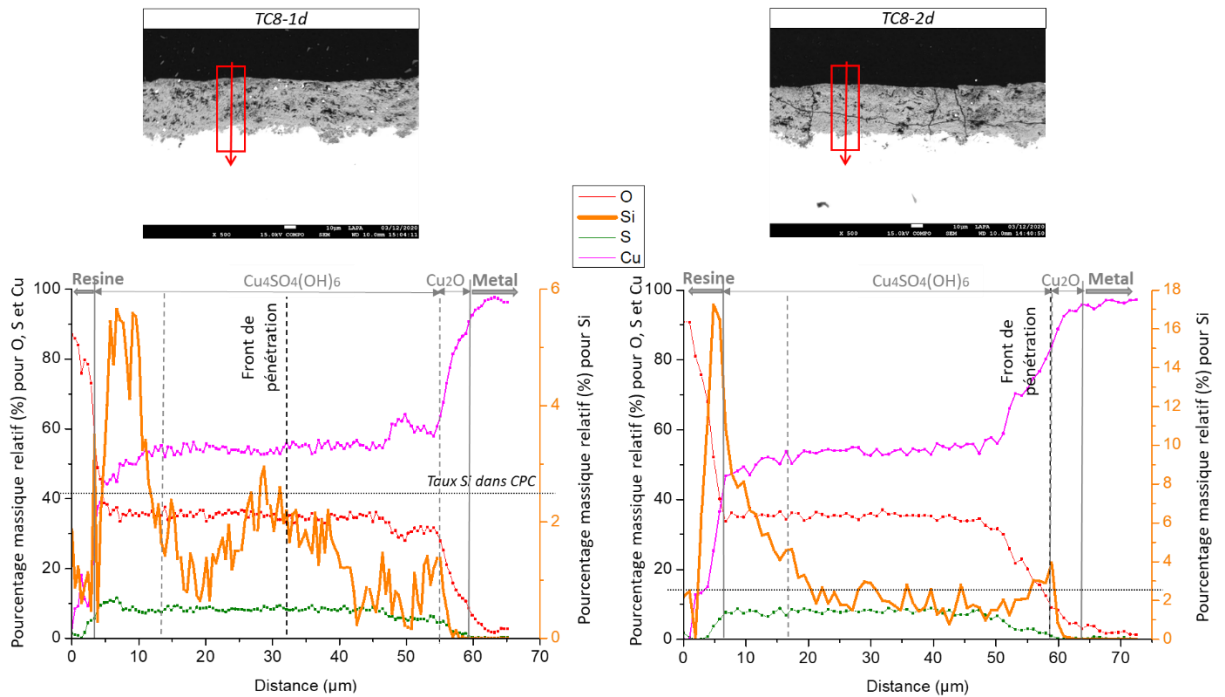


Figure 89 : lignes de profils des compositions élémentaires massiques relatives des coupes transversales des coupons traités avec TC8 -1d et -2d (double échelle avec les éléments O, S et Cu à gauche et Si à droite), accompagnés de leurs images MEB respectives indiquant la zone du profil (en rouge). Les différentes couches sont indiquées, les dix microns de surface, front de pénétration, et taux de Si dans la CPC non traitée (2,8% wt)

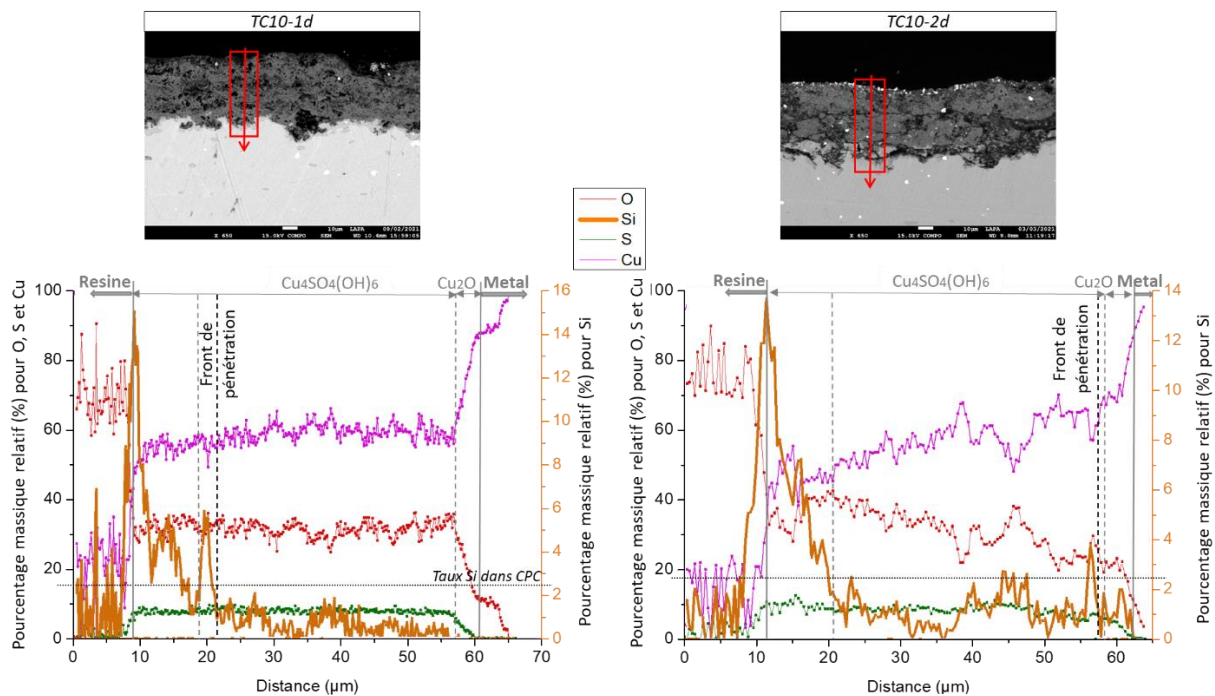


Figure 90: lignes de profils des compositions élémentaires massiques relatives des coupes transversales des coupons traités avec TC10, en -1d et -2d (double échelle avec les éléments O, S et Cu à gauche et Si à droite), accompagnés de leurs images MEB respectives indiquant la zone du profile (en rouge). Les différentes couches sont indiquées, les dix microns de surface, front de pénétration, et taux de Si dans la CPC non traitée (2,8% wt)

Pour mieux décrire la pénétration du Si dans la CPC, il a été choisi de relever plusieurs paramètres :

- l'épaisseur du dépôt de surface de Si au-dessus de la CPC, ainsi que sa composition ;
- la composition des 10 premiers microns de surface, correspondant à la zone externe de la couche de brochantite, ce qui exclut le pic de Si au-dessus de la CPC ;
- la position du front de pénétration du Si dans la CPC, défini par l'amortissement de la courbe de Si jusqu'à atteindre un plateau de concentration qui correspond à la teneur en Si de la couche de brochantite non traitée (2,8%wt), ainsi que la composition de cette zone de front ;
- l'épaisseur totale de la CPC ainsi que sa composition ;
- le pourcentage de pénétration du Si en épaisseur, en calculant le rapport entre la position du front de pénétration et l'épaisseur de la CPC totale ;
- le nombre de coups moyen de silicium normalisé au cuivre,  $Si/(Si+Cu)$  (%), calculé dans les deux parties de la zone riche en Si, les 10 premiers microns de la partie supérieure de la CPC, et le front de pénétration, ainsi que dans la brochantite et dans la CPC totale.

Ces valeurs sont présentées dans les Tableau 28 et Tableau 29 ci-après.

Tableau 28: épaisseurs tirées des profils moyennés, relatives aux différentes zones des coupes transversales des coupons traités avec TMOS, TC7, TC8 et TC10, -1d et -2d: pic de silicium et front de pénétration du Si, comparées à l'épaisseur de la CPC totale pour chaque profil ; et pourcentage de pénétration du Si par rapport à l'épaisseur totale de la CPC

Echantillon	Profil n°	Epaisseur du pic de Si par-dessus la CPC (µm)	Front de pénétration du Si dans la CPC (µm)	Epaisseur de la CPC (µm) brochantite-cuprite	Pourcentage de pénétration du Si dans la CPC (% en épaisseur)	
					par profil	moyenne par coupon
Coupon TMOS	1	-	36	52	69	73
	2	-	40	51	78	
	3	-	35	50	70	
Coupon TC7	1	-	27	48	56	57
	2	-	30	50	60	
	3	-	26	47	55	
Coupon TC8	1	-	30	50	60	71
	2	-	35	45	78	
	3	-	38	50	76	
Coupon TC10	1	3	25	45	56	64
	2	2	35	49	71	
	3	2	30	46	65	
					<b>2d-</b>	
					par profil	moyenne par coupon
Coupon TMOS	1	10	33	47	70	76
	2	7	38	49	78	
	3	9	38	48	79	
Coupon TC7	1	1	30	50	60	63
	2	1	35	57	61	
	3	2	37	54	69	
Coupon TC8	1	3	35	55	64	66
	2	1	38	58	66	
	3	3	32	47	68	
Coupon TC10	1	4	25	40	63	65
	2	3	35	48	73	
	3	3	25	42	60	

Tableau 29 : nombre de coups moyen de silicium normalisé au cuivre (Si/(Si+Cu)) (%) moyenné sur trois profils pour les coupons traités TMOS, TC7, TC8 et TC10, -1d et -2d, mesuré dans les 10 premiers microns de surface de la CPC (à l'interface avec la résine), le front de pénétration du Si, et la CPC totale (brochantite et cuprite)

Echantillon	Si/(Si/Cu)moyenné sur 3 profils (% en nombre de coups )					
	Premiers 10 µm de surface de la CPC		Front de pénétration du Si dans la CPC		CPC totale	
	1d-	2d-	1d-	2d-	1d-	2d-
Coupon TMOS	31	33	33	29	31	27
Coupon TC7	17	23	13	15	11	13
Coupon TC8	18	24	13	16	11	14
Coupon TC10	18	29	18	16	15	13

On constate ainsi une pénétration du Si dans la majorité de la CPC (Tableau 28), avec un pourcentage de pénétration du Si dans l'épaisseur totale de la CPC variant en moyenne de 60% à 70% de l'épaisseur totale de la CPC. Il n'apparaît pas de corrélation entre profondeur de pénétration et nombre de dip-coatings, ni entre profondeur de pénétration et longueur de chaîne de l'acide carboxylique. Par ailleurs, on constate que dans le cas des traitements -2d, la formation du dépôt de surface de Si au-dessus la CPC (pic de Si) a une épaisseur variable, constituant une couche très fine variant de 1 à 10 µm pour les TMOS, TC7, TC8 et TC10, avec l'épaisseur la plus importante pour l'application d'un gel non dopé, et une épaisseur qui croît avec la longueur de chaîne de l'acide carboxylique.



En examinant les rapports Si/(Si+Cu) (%) (Tableau 29), on observe, pour tous les traitements, une même tendance, avec un rapport toujours plus élevé dans les 10 premiers microns de surface de la couche de brochantite que dans le front de pénétration. Mais on remarque également que dans cette zone de surface des dix premiers microns, les traitements -2d donnent des valeurs de Si/(Si+Cu) (%) plus élevées que les -1d, indépendamment de l'acide. Dans le cas des coupons TMOS cependant, ce fait est moins marqué, avec des valeurs proches de 30% quelle que soit la zone de la coupe considérée et le nombre de dip-coatings. Dans le cas des TC7, TC8 et TC10 à l'inverse, on observe des valeurs de 16,7 à 18,2% pour les -1d (de TC7 à TC10) et de 23,1 à 29,2% pour les -2d dans les 10 premiers microns de surface, alors que ces valeurs sont plus faibles dans le front de pénétration, allant de 13,3 à 17,6% pour les -1d (de TC7 à TC10) et de 14,8 à 16,5% pour les -2d. Ceci indique une concentration plus forte en Si dans les 10 premiers microns de la couche de brochantite avec un taux de pénétration du Si (quantitatif) qui augmente avec le nombre de dip-coatings, mais indépendant de la longueur de chaîne de l'acide carboxylique.

Pour tous ces traitements TMOS, TC7, TC8 et TC10, il est aussi intéressant de noter l'évolution de la quantité relative de carbone dans les CPC des coupons traités par rapport au coupon de référence. D'où l'intérêt de regarder les compositions élémentaires massiques associées aux différentes stratigraphies des coupes, afin de comparer ces taux de carbone par rapport à celui mesuré dans la CPC du coupon non traité. Les Tableau 30, Tableau 31, Tableau 32 et Tableau 33 présentent les compositions élémentaires moyennées (%wt, en pourcentage massique relatif) des coupons TMOS, TC7, TC8 et TC10, -1d et -2d mesurées dans les trois zones précédemment identifiées des CPC.

*Tableau 30 : composition massique relative (%wt) moyennée sur les différentes zones (EDS) des coupes transversales des coupons TMOS, -1d et -2d : dépôt surfacique contenant du silicium (Pic de Si), 10 premiers microns de surface, et front de pénétration du Si, comparé à la composition moyennée de la CPC totale*

	Coupon + TMOS							
	<i>dépôt de surface au-dessus la CPC</i>		<i>premiers 10 µm de surface dans la partie supérieure de la CPC</i>		<i>front de pénétration du Si dans la CPC</i>		<i>CPC totale brochantite-cuprite</i>	
	<i>1d-</i>	<i>2d-</i>	<i>1d-</i>	<i>2d-</i>	<i>1d-</i>	<i>2d-</i>	<i>1d-</i>	<i>2d-</i>
	Masse %	Masse %	Masse %	Masse %	Masse %	Masse %	Masse %	Masse %
<b>Cu</b>	—	2,3	8,9	18,8	34,4	37,8	34,0	37,8
<b>S</b>	—	0,3	2,5	2,1	4,1	4,4	4,0	4,4
<b>O</b>	—	31,2	16,6	29,4	26,5	28,9	25,8	28,9
<b>Si</b>	—	14,4	5,0	9,5	4,9	4,5	4,0	4,5
<b>C</b>	—	51,8	66,5	40,1	30,0	24,2	32,0	24,2

Tableau 31 : composition massique relative (%wt) moyennée sur les différentes zones (EDS) des coupes transversales des coupons TC7, -1d et -2d : dépôt surfacique contenant du silicium (Pic de Si), 10 premiers microns de surface, et front de pénétration du Si, comparé à la composition moyennée de la CPC totale

	Coupon + TC7							
	dépôt de surface au-dessus la CPC		premiers 10 µm de surface dans la partie supérieure de la CPC		front de pénétration du Si dans la CPC		CPC totale brochantite-cuprite	
	1d-	2d-	1d-	2d-	1d-	2d-	1d-	2d-
	Masse %	Masse %	Masse %	Masse %	Masse %	Masse %	Masse %	Masse %
<b>Cu</b>	—	6,7	24,9	19,2	33,2	25,1	38,9	34,9
<b>S</b>	—	0,9	3,3	2,6	4,8	3,7	5,7	5,0
<b>O</b>	—	25,3	27,3	27,7	29,4	25,3	29,9	30,5
<b>Si</b>	—	11,1	6,2	6,1	3,1	4,5	1,4	2,4
<b>C</b>	—	55,9	38,1	44,3	29,3	41,2	24,0	27,2

Tableau 32: composition massique relative (%wt) moyennée sur les différentes zones (EDS) des coupes transversales des coupons TC8, -1d et -2d : dépôt surfacique contenant du silicium (Pic de Si), 10 premiers microns de surface, et front de pénétration du Si, comparé à la composition moyennée de la CPC totale

	Coupon + TC8							
	dépôt de surface au-dessus la CPC		premiers 10 µm de surface dans la partie supérieure de la CPC		front de pénétration du Si dans la CPC		CPC totale brochantite-cuprite	
	1d-	2d-	1d-	2d-	1d-	2d-	1d-	2d-
	Masse %	Masse %	Masse %	Masse %	Masse %	Masse %	Masse %	Masse %
<b>Cu</b>	—	8,6	16,4	22,3	28,7	30,6	33,9	34,9
<b>S</b>	—	1,0	2,4	2,9	4,0	3,8	4,8	4,1
<b>O</b>	—	26,0	25,0	25,8	28,8	29,3	28,7	28,4
<b>Si</b>	—	9,4	5,2	5,4	2,6	3,3	1,1	2,1
<b>C</b>	—	55,1	50,0	43,4	35,9	33,0	31,3	30,5

Tableau 33: composition massique relative (%wt) moyennée sur les différentes zones (EDS) des coupes transversales des coupons TC10, -1d et -2d : dépôt surfacique contenant du silicium (Pic de Si), 10 premiers microns de surface, et front de pénétration du Si, comparé à la composition moyennée de la CPC totale

	Coupon + TC10							
	dépôt de surface au-dessus la CPC		premiers 10 µm de surface dans la partie supérieure de la CPC		front de pénétration du Si dans la CPC		CPC totale brochantite-cuprite	
	1d-	2d-	1d-	2d-	1d-	2d-	1d-	2d-
	Masse %	Masse %	Masse %	Masse %	Masse %	Masse %	Masse %	Masse %
<b>Cu</b>	8,2	6,3	22,7	25,7	28,8	30,1	39,0	31,4
<b>S</b>	1,6	1,2	3,3	3,7	4,2	4,5	2,6	3,9
<b>O</b>	26,6	25,7	23,6	25,0	26,0	25,1	28,8	23,9
<b>Si</b>	8,9	11,0	2,4	4,9	1,6	2,9	0,4	0,6
<b>C</b>	54,6	56,8	47,7	40,2	39,3	37,1	26,4	39,9

Ces analyses permettent de mettre en évidence trois points importants :

- la présence de Si et C dans les zones de front de pénétration pour tous les coupons traités -1d et -2d, avec des taux de Si et C supérieurs à ceux du coupon de référence non traité. Ces valeurs (%wt) de Si et C sont observées plus élevées dans le cas des traitements -2d, avec des valeurs de Si variant de 4,9 et 4,5 % pour les TMOS -1d et -2d respectivement, à 1,6 et 2,9 % pour les TC10 -1d et -2d et des teneurs en C variant de 30 et 24,2% pour les TMOS -1d et -2d, à 39,3 et 37,1% pour les TC10 -1d et -2d, alors que dans le coupon non traité, ces valeurs sont de 1,5% pour Si et 22,8 pour C.
- une concentration nettement plus importante de Si et C dans les dix premiers microns de surface de la couche de brochantite par rapport aux reste de la CPC, pour tous les

coupons traités, indépendamment du nombre de dip-coatings, avec des valeurs de Si variant de 5 à 9,5% pour les TMOS -1d et -2d, et de 2,4 à 4,9% pour les TC10 -1d et -2d, et des valeurs de C variant de 66,5 à 44,1% pour les TMOS -1d et -2d, et de 47,7 à 40,2% pour les TC10 -1d et -2d.

- un dépôt de surface constitué très majoritairement de Si et de C, observé dans les traitements -2d, avec des valeurs(%wt) de 14,4 et 51,8% (Si et C respectivement) pour le TMOS-2d, 11,1 et 55,9% pour le TC7-2d, 9,4 et 55,1% pour le TC8-2d et 11 et 56,8% pour le TC10-2d.

On remarque ainsi, dans les zones des 10 premiers microns de surface de la couche de brochantite et du dépôt surfacique de Si (pour les -2d), une corrélation entre l'augmentation du pourcentage massique du Si et celui du C. Ces deux éléments sont observés conjointement de façon plus concentrée dans ces zones. Ceci tend à indiquer que ces deux zones sont bien représentatives du traitement sol-gel dopé en acide carboxylique, avec le silicium représentatif de la matrice silice et le carbone représentatif des acides carboxyliques dopants et du TMOS dans une moindre mesure. Il est aussi possible de conclure de ces résultats que le dépôt de surface au-dessus de la CPC correspond au film fin de revêtement sol-gel et que le traitement sol-gel pénètre de façon plus concentrée dans les dix premiers microns de la CPC.

Ces résultats permettent ainsi d'identifier quatre zones au sein des coupes transversales des coupons de cuivre historique traités par TC7, TC8 et TC10 définies comme suit :

- la cuprite (CPC interne) sur 5  $\mu\text{m}$  (z1)
- le front de pénétration du silicium sur 60 à 70% de l'épaisseur totale de la CPC (z2), indiquant la limite de pénétration du traitement sol-gel dans la CPC
- les 10 premiers microns de surface de la couche de brochantite, très riche en silicium et en carbone (z3),
- le dépôt surfacique au-dessus de la CPC (pic de Si), équivalent au film fin du revêtement sol-gel (z4) sur 1-4  $\mu\text{m}$  en fonction du traitement (6-8 dans le cas du TMOS seul) observé dans le cas des traitements en -2d.

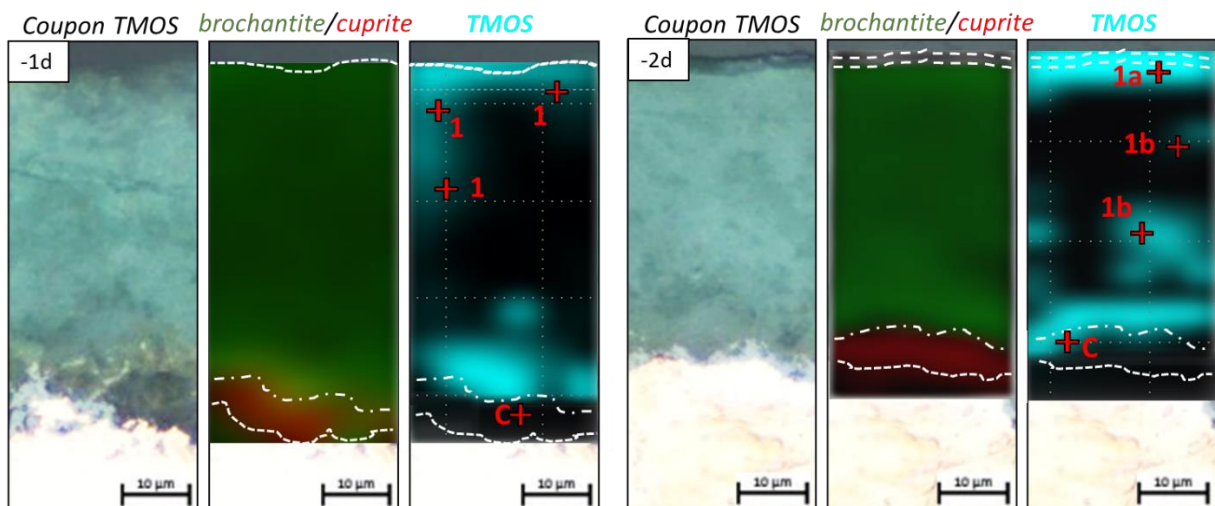
### 2.3. Structure cristalline des couches de produits de corrosion après traitement par dip-coating des sol-gels dopés

Après ces analyses de composition élémentaire, des analyses de spectroscopie  $\mu$ -Raman sont conduites sur les coupes transversales des coupons traités. Ces dernières vont permettre d'apporter une information complémentaire de structure à la composition chimique des différentes zones précédemment identifiées par les analyses MEB-EDX, notamment

concernant la distribution des différentes phases TMOS, acide HCn et carboxylate de cuivre CuCn dans la CPC. L'objectif est de définir la distribution du traitement sol-gel dopé en acide carboxylique dans la CPC, et d'observer la présence d'acide carboxylique, complexé (CuCn) ou non (HCn). Les cartographies Raman obtenues (et leurs images MO correspondantes) et les spectres Raman caractéristiques des différentes phases relevées, pour les coupes transversales des coupons traités avec TMOS seul, TC7, TC8 et TC10 -1d et -2d sont présentés dans les Figure 91, Figure 92, Figure 93 et Figure 94. Pour faciliter la lecture des cartographies, un code couleur est adopté, avec le vert pour la brochantite, le rouge pour la cuprite, le cyan pour la matrice silice seule, et le magenta pour le mélange HCn/CuCn (cf chap.2).

Pour tous les traitements, on observe toujours la stratigraphie présentée précédemment, avec le cuivre (en bas sur les images), la CPC composée de cuprite (en rouge, à l'interface avec le métal ; 5 µm d'épaisseur environ) et de brochantite (en vert, partie externe de la CPC ; 40 µm d'épaisseur environ) et la résine dans la partie supérieure (en haut sur les images). On observe en plus, pour tous les traitements, une distribution mixte et hétérogène de la matrice TMOS, et de l'acide carboxylique sous forme d'un mélange d'acide HCn et de carboxylate de cuivre CuCn dans le cas des sol-gels dopés.

Pour les coupons traités avec TMOS, la distribution des composés identifiés dans la CPC est présentée dans la Figure 91, montrant les cartographies des distributions de la brochantite et de la cuprite, caractéristiques de la CPC, et du TMOS dans la CPC des coupons traités par sol-gel TMOS -1d et -2d ainsi que leurs spectres caractéristiques.



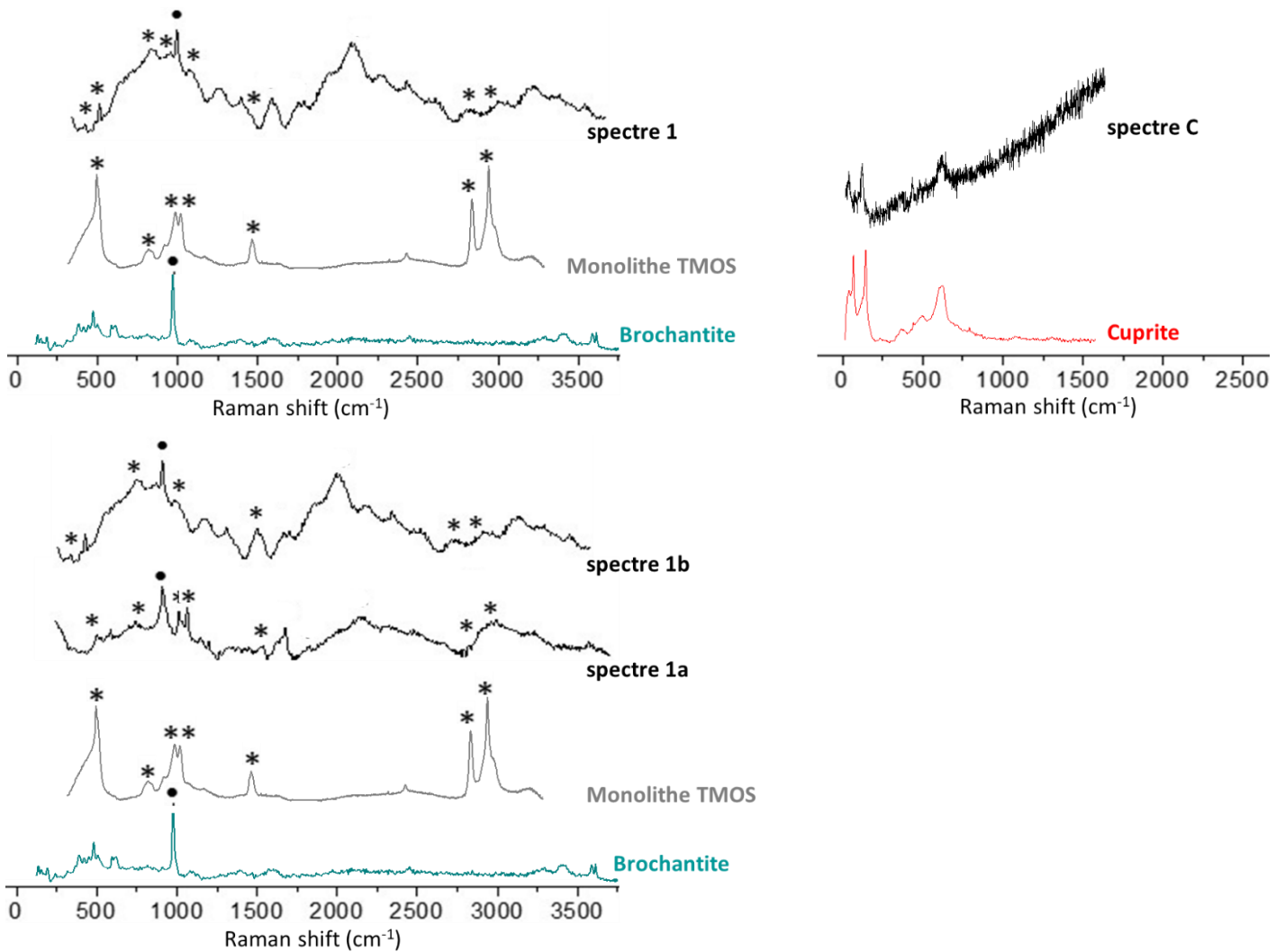


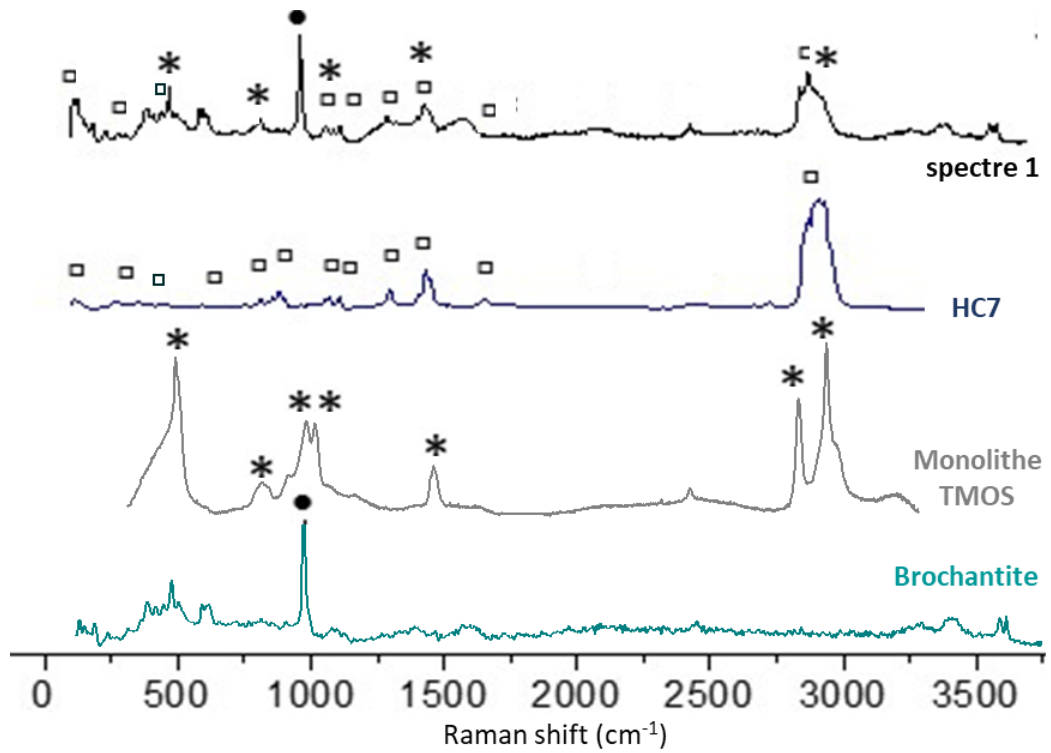
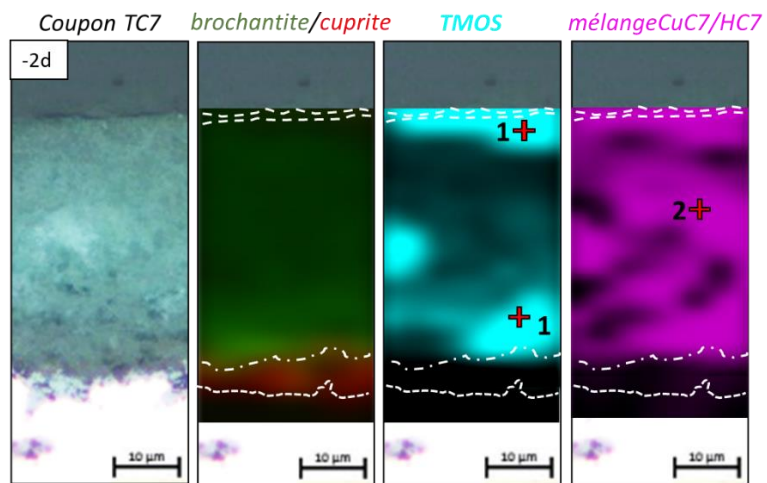
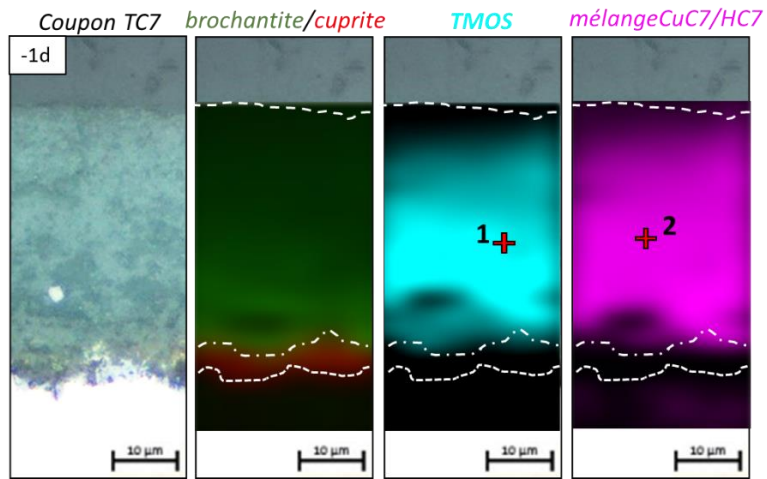
Figure 91: cartographies Raman de la brochantite et cuprite, et de la répartition du TMOS dans les coupes transversales des coupons traités avec TMOS-1d (spectre 1) et TMOS-2d (spectres 1a et 1b) et spectres raman normalisés des phases considérées ; images présentées avec les images MO correspondantes à l'échelle 10  $\mu\text{m}$

On observe une distribution de la matrice sol-gel TMOS plutôt hétérogène au sein de la CPC, autant pour le coupon -1d que le -2d, avec une concentration plus marquée dans la couche externe (correspondant à la zone des dix premiers microns de surface de la CPC riche en Si, la z3 définie p.166) et en fond de couche à l'interface avec la cuprite. Il semblerait donc que le front de pénétration du traitement (z2), autant pour le -1d que le -2d, aille jusqu'à l'interface avec la cuprite mais que le TMOS ne pénètre pas dans la cuprite, comme le montre le spectre Raman C, pris dans la cuprite, à la limite de détection du TMOS à l'interface brochantite/cuprite. Dans l'application -1d, le TMOS est observé dans la couche comme le montre le spectre 1, qui indique la détection de l'ensemble des pics caractéristiques du TMOS, même si on remarque une forte fluorescence. Dans le cas de l'application -2d, les spectres qui permettent de détecter le TMOS sont similaires (spectres 1a et 1b) et présentent des pics caractéristiques de ce composé, observés à 490  $\text{cm}^{-1}$ , 810  $\text{cm}^{-1}$ , 978 et 1012  $\text{cm}^{-1}$ , puis le doublet à 1451 et 1462  $\text{cm}^{-1}$  et les massifs à 2850 et 2954-2995  $\text{cm}^{-1}$  qui correspondent,

respectivement, aux vibrations des liaisons Si-O-Si, au déplacement du Si dans sa cage tétraédrique, aux liaisons Si-OH puis Si-CH<sub>2</sub> et enfin aux liaisons CH<sub>3</sub> et CH<sub>2</sub>.

Pour les coupons traités avec TC7, la distribution des phases dans la CPC (brochantite, cuprite sol-gel TMOS, et mélange HC7/CuC7) obtenue par l'exploitation des données cartographiques est représentée dans la Figure 92 du haut pour le coupon TC7-1d et dans la Figure 92 du bas pour le coupon TC7-2d. On remarque une distribution des phases légèrement différentes entre les coupons -1d et -2d, plutôt homogène dans le cas de l'application -1d et un peu plus hétérogène dans l'application -2d. Pour le coupon TC7-1d, la distribution du sol-gel TMOS et celle du mélange HC7/CuC7 sont identiques et sont distribuées dans la totalité de la brochantite jusqu'à l'interface avec la cuprite (zones z3 et z2). Pour le coupon TC7-2d, le TMOS est davantage réparti de façon similaire aux coupons traités avec TMOS seul, plus concentré dans la partie externe de la CPC et à l'interface avec la cuprite (z2 et z3-z4). Il est intéressant de noter que la détection du TMOS s'accompagne de la détection de certains marqueurs de l'acide HC7 comme le montre le spectre 1. La détection du mélange CuC7/HC7 se fait par la détection d'un spectre 2 présentant une nette majorité des pics caractéristiques des composés carboxylés (d'où un mélange CuCn/HCn sans distinction entre acide seul ou phase complexée seule) mais aussi les pics caractéristiques du CuC7 (spectre 2) à 162, 271, 383 et 469 cm<sup>-1</sup>. Dans ce spectre 2, il est également possible de détecter quelques marqueurs du TMOS, montrant bien le recouvrement des deux phases TMOS et mélange HC7/CuC7.

Pour rappel, les pics caractéristiques des groupes carboxyles sont observés à 598 et 609cm<sup>-1</sup> (liaison COO), à 896 cm<sup>-1</sup> (liaison CC), à 1061, 1436 et 1445 cm<sup>-1</sup> (déformation et élongations des CH<sub>3</sub>) puis à 1297 (liaison CO) et le massif à 2850-3000 cm<sup>-1</sup> (liaisons CH<sub>3</sub> et CH<sub>2</sub>). Les pics caractéristiques des carboxylates de cuivre sont observés à 203, 242 et 271 cm<sup>-1</sup> (respectivement 200, 239 et 280 cm<sup>-1</sup> pour le CuC8 et 208, 236 et 290 cm<sup>-1</sup> pour le CuC10) pour la déformation de la liaison O-Cu-O, et à 359 cm<sup>-1</sup> (respectivement 368 cm<sup>-1</sup> pour le CuC8 et 369 cm<sup>-1</sup> pour le CuC10) pour l'élongation O-Cu-O, ainsi que ceux non attribués à 162, 271, 383 et 469 cm<sup>-1</sup> spécifiques du CuC7, ceux à 107, 258, 280, 320 et 454 cm<sup>-1</sup> pour le CuC8 et à 119 et 290 cm<sup>-1</sup> pour le CuC10.



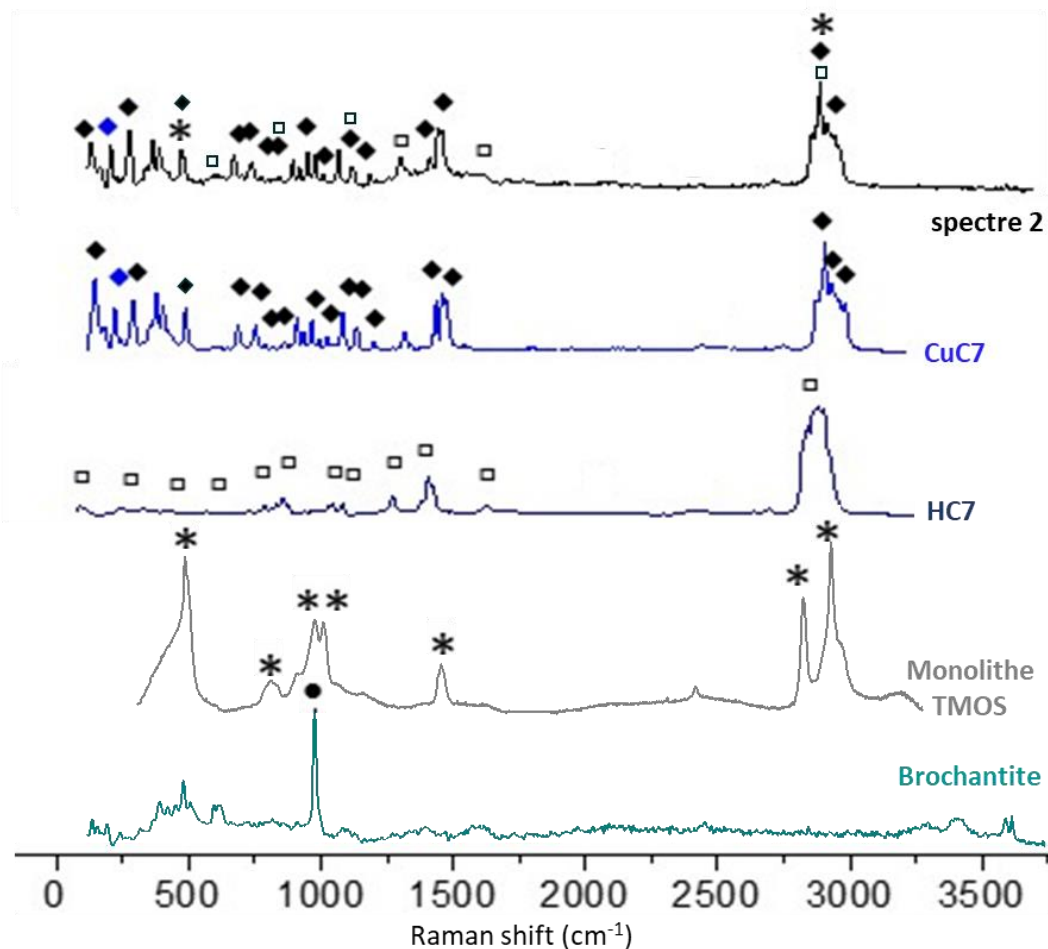
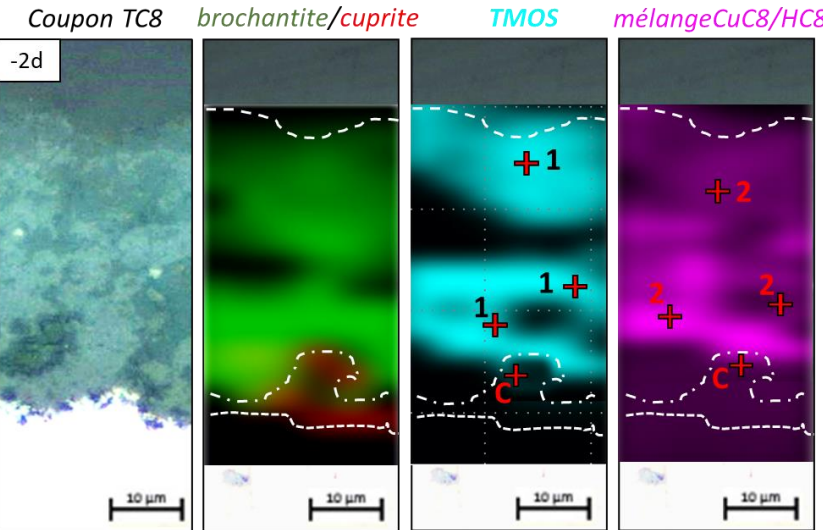
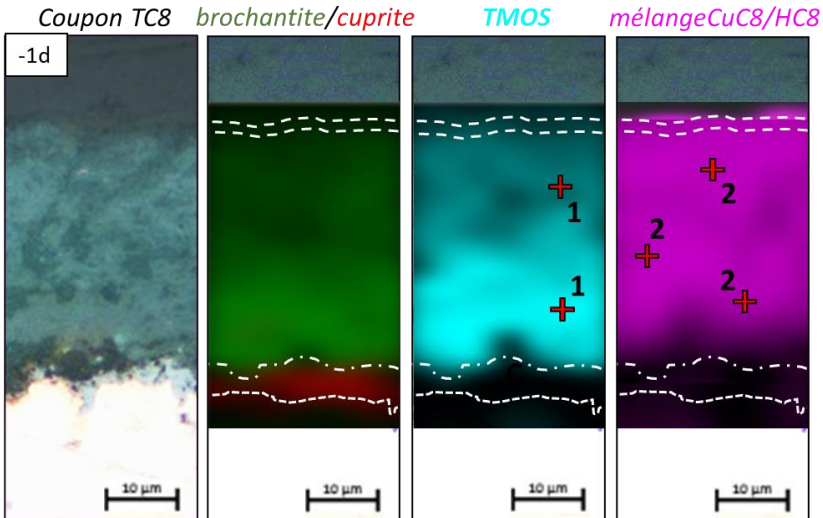


Figure 92: cartographies Raman de la brochantite et cuprite, et de la répartition du TMOS et du mélange HC7/CuC7 dans les coupes transversales des coupons traités TC7-1d (haut) et TC7-2d (bas) ainsi que des spectres raman des phases considérées ; images présentées avec les images MO correspondantes à l'échelle 10 $\mu$ m

Pour les coupons traités avec TC8, la distribution des phases dans la CPC obtenue par l'exploitation des données cartographiques est représentée dans la Figure 93. On remarque une distribution similaire à celle observée dans les coupons TC7, avec des distributions de phases légèrement différentes entre les coupons -1d et -2d, bien que dans l'ensemble, les deux phases TMOS et mélange HC8/CuC8 soient réparties dans la majorité de la brochantite jusqu'à l'interface avec la cuprite pour les deux applications, même si moins marquée dans le -2d. Pour le coupon TC8-1d, la distribution du TMOS et celle du mélange HC8/CuC8 sont identiques et sont distribuées dans la totalité de la brochantite jusqu'à l'interface avec la cuprite (zones z3 et z2). Pour le coupon TC8-2d, les deux phases sont réparties de façon plus hétérogène et davantage concentrées dans la partie externe de la CPC et à l'interface avec la cuprite (fond de couche z2 et z3-z4). Comme pour les coupons TC7, les spectres caractéristiques de la phase TMOS s'accompagnent de la détection de certains marqueurs de l'acide HC8 (spectre 1). La phase de mélange HC8/CuC8 caractérisée par les pics des composés carboxylés et ceux spécifiques du CuC8 (spectre 2) à 107, 258, 280, 320 et 454



cm<sup>-1</sup>, s'accompagne de certains marqueurs du TMOS, montrant bien le recouvrement des deux phases TMOS et mélange HC8/CuC8.



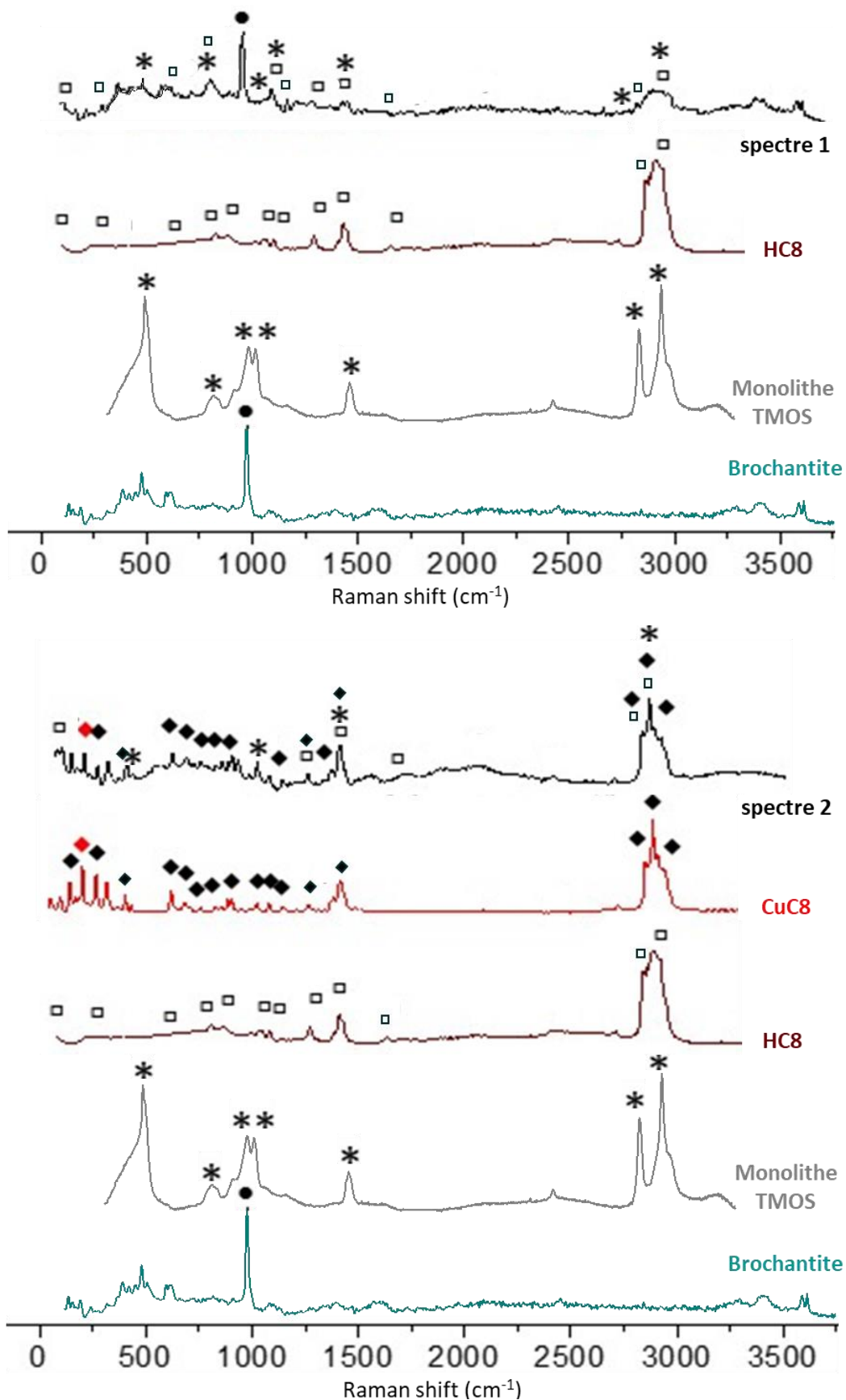
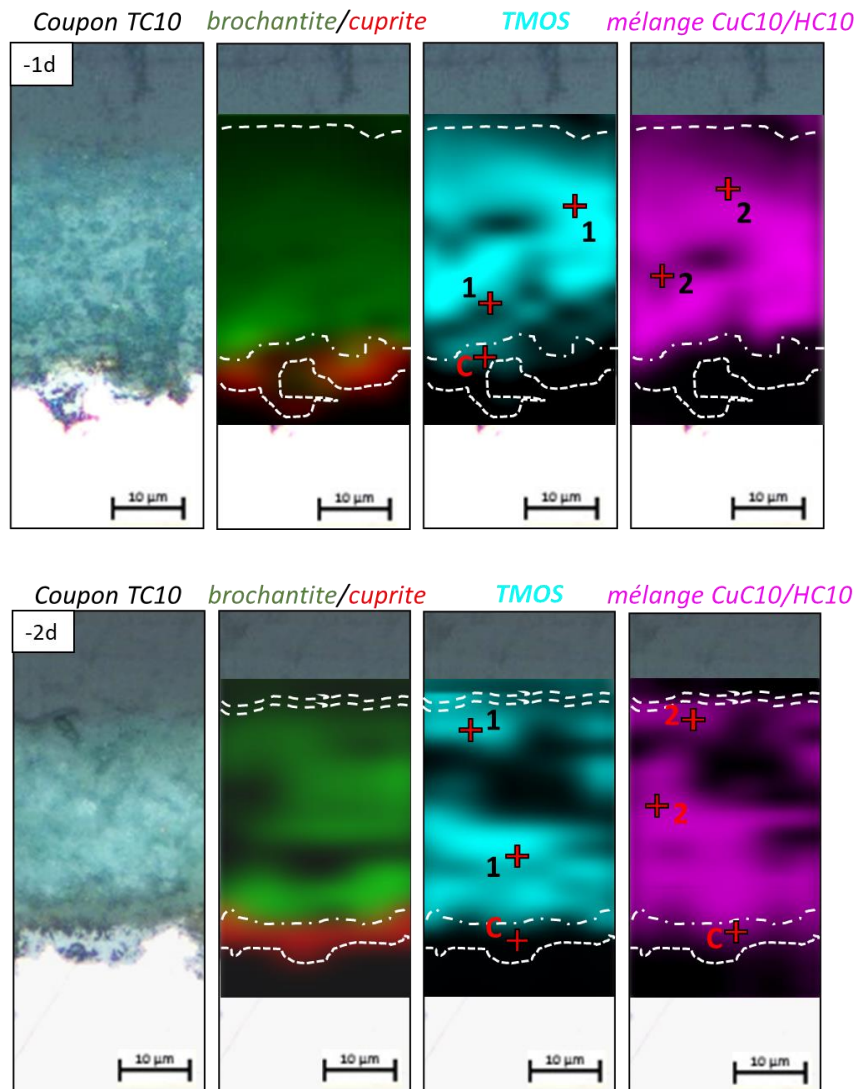


Figure 93: cartographies Raman de la brochantite et cuprite, et de la répartition du TMOS et du mélange HC8/CuC8 dans les coupes transversales des coupons traités TC8-1d (haut) et TC8-2d (bas) et spectres raman normalisés des phases considérées ; images présentées avec les images MO correspondantes à l'échelle 10µm

Pour les coupons traités avec TC10, la distribution des phases dans la CPC obtenue par l'exploitation des données cartographiques, est représentée dans la Figure 94. On remarque une distribution des phases TMOS et du mélange HC10/CuC10 très similaire à celle observée dans les coupons TC8. Pour les deux applications les deux distributions du TMOS et du mélange HC10/CuC10 sont identiques et sont distribuées dans la totalité de la brochantite jusqu'à l'interface avec la cuprite (zones z3 et z2), même si dans le cas du -2d ces phases semblent plus concentrées dans la partie externe de la CPC et à l'interface avec la cuprite (fond de couche z2 et z3-z4). Comme pour les deux autres traitements, les spectres 1 et 2 caractéristiques des deux phases TMOS et mélange HC10/CuC10 présentent aussi les marqueurs de l'acide pour la première et du TMOS pour la seconde, indiquant là encore le recouvrement des deux phases TMOS et mélange HC10/CuC10.



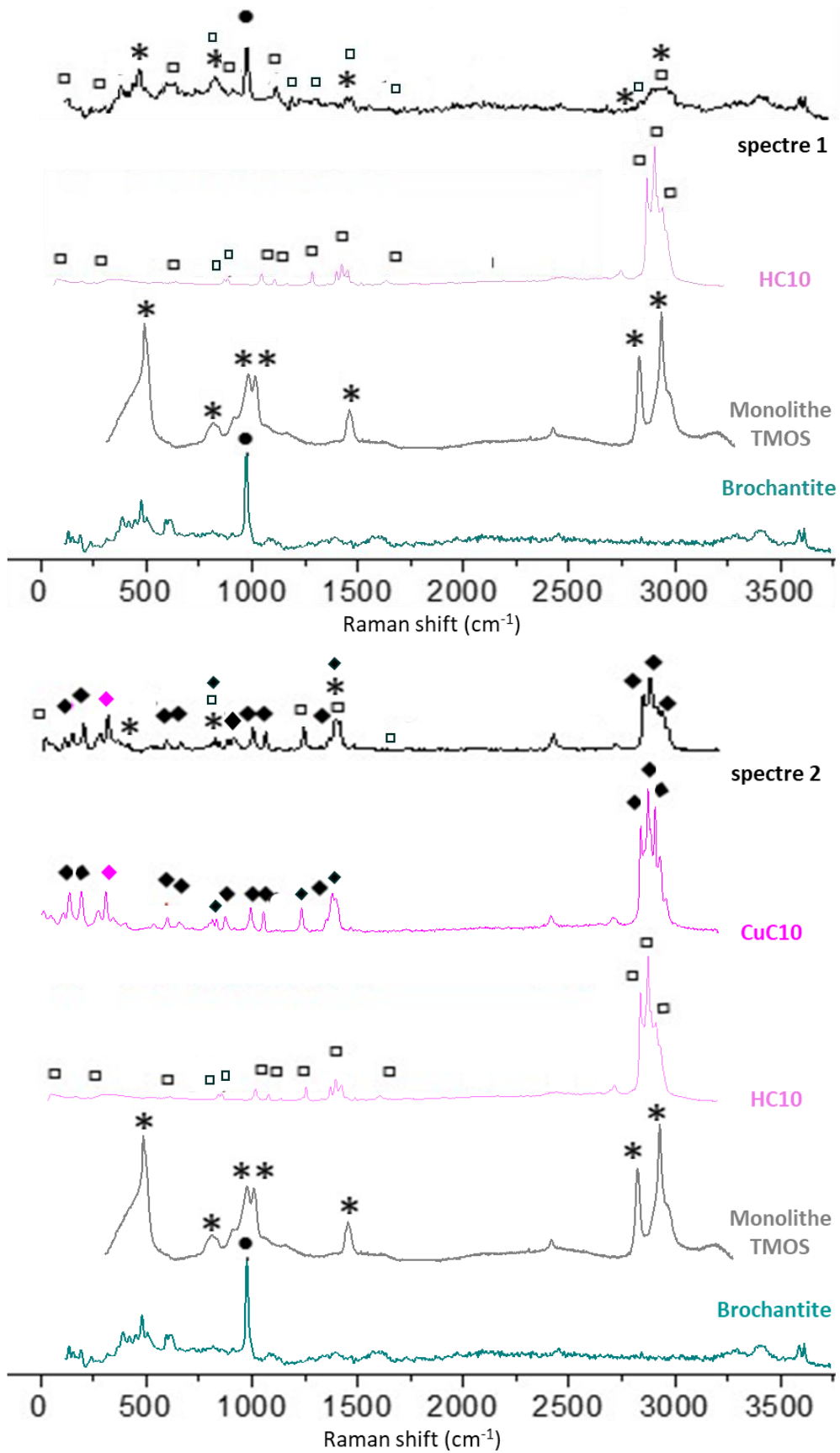


Figure 94: cartographies Raman de la brochantite et cuprite, et de la répartition du TMOS et du mélange HC10/CuC10 dans les coupes transversales des coupons traités TC10-1d (haut) et TC10-2d (bas) et spectres raman normalisés des phases considérées ; images présentées avec les images MO correspondantes à l'échelle 10 $\mu$ m

Ces résultats permettent de confirmer la pénétration du traitement sol-gel dopé en acide carboxylique HCn dans la couche de brochantite jusqu'à l'interface avec la cuprite, pour tous les traitements TC7, TC8 et TC10 -1d et -2d. de même que l'on observe un recouvrement des phases TMOS et mélange HCn/CuCn dans toutes les coupes, avec une tendance à une distribution plus homogène dans le cas des applications -1d et une plus forte concentration de ces phases dans la couche externe et en fond de couche de la brochantite à l'interface avec la cuprite dans le cas des -2d.

#### 2.4. Bilan de la pénétration des traitements sol-gels dopés en acides carboxyliques dans les CPC et des paramètres d'influence

Les analyses macro puis micrométriques permettent de montrer la pénétration des traitements sol-gels dopés en acides carboxyliques dans la totalité de la couche de brochantite, avec un front de pénétration se situant proche ou à l'interface avec la cuprite. Mais les traitements ne pénètrent pas dans la cuprite. De plus, dans le cas des applications -2d, il semblerait que les phases TMOS et mélange HCn/CuCn soient davantage concentrées en surface et en fond de couche. Ces informations complètent ainsi la caractérisation des différentes zones de la CPC traitée déjà initiée dans la partie des caractérisations de composition EDS, avec l'établissement de 4 zones distinctes :

- z1 : la cuprite (CPC interne) (5  $\mu\text{m}$ ) ;
- z2 : le front de pénétration du silicium sur 60 à 70% de l'épaisseur totale de la CPC (z3), indiquant la limite de pénétration du traitement sol-gel dopé dans la CPC, observé à l'interface avec la cuprite pour tous les traitements ; les groupes carboxyles étant à la fois sous forme d'acide carboxylique et de carboxylate de cuivre complexé ;
- z3 : les 10 premiers microns de surface de la brochantite, très riche en silicium et en carbone (z2), correspondant à la zone de plus forte concentration du traitement sol-gel dopé en acide carboxylique; les groupes carboxyles étant à la fois sous forme d'acide carboxylique et de carboxylate de cuivre ;
- z4 : le film fin de sol-gel dopé au-dessus de la CPC, pour les traitements -2d (1-4  $\mu\text{m}$  pour les TCn et 6-8  $\mu\text{m}$  dans le cas de la matrice sol-gel TMOS).

### 3. Influence de la viscosité sur la pénétration des traitements sol-gels dopés dans les couches de produits de corrosion

Cette étude complémentaire de l'influence de la viscosité sur la pénétration du traitement dans la couche est conduite sur deux traitements, les coupons traités avec TC7 et TC8. Les coupons sont traités par dip-coating, chaque trempage étant effectué à des temps de synthèse du sol différents. A l'instant où le dip-coating commence, une mesure de viscosité est faite afin de déterminer la viscosité du sol au moment du dip-coating. Pour chaque traitement TC7 et TC8, deux valeurs de viscosité sont considérées : faible, à 0,0015 Pa.s (obtenues pour des temps de synthèse très courts, proche du temps initial, et élevée, à 0,024 Pa.s pour le TC7 et à 0,014 Pa.s pour le TC8 (obtenues pour des temps de synthèse de sol pris quelques minutes avant les temps de gel déterminés lors des synthèses à 50°C). Des analyses EDS et Raman sont conduites sur les coupes transversales des coupons traités TC7 et TC8 -1d et -2d (présentées en annexe V) à ces deux viscosités.

L'observation des profils EDS (annexe V) montre un même découpage des profils que dans le cas des traitements TC7 et TC8 aux viscosités d'encadrement précédemment étudiées (0.002-0.004 Pa.s), comme présenté dans la partie IV.2. On observe ainsi, pour toutes les viscosités, une zone de produits de corrosion interne, la cuprite (z1), et externe, la brochantite (z2), et une zone riche en silicium avec une zone externe dans la couche de brochantite (les dix premiers microns de surface de la couche) plus concentrée en silicium (z3) et un front de pénétration du silicium dans la brochantite (z2). Dans le cas des traitements -2d, on observe en plus la zone de dépôt surfacique au-dessus de la brochantite (z4).

On constate, pour les coupons TC7 et TC8, -1d et -2d, une évolution similaire des profils avec l'augmentation de la viscosité. Le front de pénétration du Si reste constant et s'étend sur la grande majorité de la CPC. La viscosité n'influence pas la profondeur de pénétration du traitement dans la CPC, qui varie entre 60 et 70% de l'épaisseur totale de la CPC quels que soient le traitement, la viscosité et le nombre de dip-coatings, comme indiqué dans le Tableau 34. Dans le cas des -2d, on remarque cependant que l'épaisseur du dépôt de surface au-dessus de la CPC augmente avec la viscosité, avec une variation de 0 à 4  $\mu\text{m}$ . On remarque aussi que pour des viscosités élevées ( $\geq 0,014$  Pa.s), il y a formation de ce dépôt surfacique même dans le cas des traitements -1d, avec des épaisseurs de dépôt variant entre 1 et 3  $\mu\text{m}$  (TC7-1d et TC8 -1d respectivement). Le Tableau 34 retranscrit l'épaisseur du dépôt de Si par-dessus la CPC, le front de pénétration du Si, l'épaisseur totale de la CPC et le pourcentage de pénétration du silicium par rapport à l'épaisseur totale de la CPC, pour chacun des traitements aux différentes viscosités.

Tableau 34 : épaisseur du dépôt de surface au-dessus la CPC (pic de Si, z4), front de pénétration du Si (z2), épaisseur totale de la CPC et pourcentage de pénétration du silicium par rapport à l'épaisseur totale de la CPC issus des profils EDS des coupes transversales des coupons traités TC7 et TC8 -1d et -2d, aux 2 viscosités différentes, n1 très faible et n2 très élevée

Echantillon	Viscosité		Epaisseur du pic de Si	Front de pénétration du Si	Epaisseur de la CPC	Pourcentage de pénétration du Si
	$\eta$ (Pa.s)		par-dessus la CPC ( $\mu\text{m}$ )	dans la CPC ( $\mu\text{m}$ )	brochantite-cuprite ( $\mu\text{m}$ )	dans la CPC (% en épaisseur)
	<i>1d-</i>					
Coupon TC7	$\eta_1$ 0,0015	—	—	—	—	—
	$\eta_2$ 0,0239	—	1	38	58	66
Coupon TC8	$\eta_1$ 0,0015	—	—	41	60	68
	$\eta_2$ 0,0144	—	3	42	55	76
	<i>2d-</i>					
Coupon TC7	$\eta_1$ 0,0015	—	—	26	42	62
	$\eta_2$ 0,0239	—	2	30	43	70
Coupon TC8	$\eta_1$ 0,0015	—	—	33	55	60
	$\eta_2$ 0,0144	—	4	33	45	73

Comme pour l'étude précédente et afin d'observer au mieux la pénétration du traitement dans la CPC, le nombre de coups moyen de silicium normalisé au cuivre, Si/(Si+Cu) (%), est calculé dans les deux parties de la zone riche en Si : les 10 premiers microns de la partie supérieure de la brochantite, et le front de pénétration. Ces valeurs sont ensuite comparées aux nombres de coups moyen de Si normalisé mesuré dans la CPC totale. L'ensemble des données calculées pour les coupons TC7 et TC8 -1d et -2d, aux différentes viscosités et extraites des profils EDS (annexe V) sont rassemblées dans le Tableau 35 ci-dessous.

Tableau 35: nombre de coups moyen de silicium normalisé au cuivre (Si/(Si+Cu)) (%) moyenné sur trois profils, mesuré dans les 10 premiers microns de la brochantite (z3), le front de pénétration du Si (z2), et la CPC totale (brochantite et cuprite) pour les coupons traités TC7 et TC8 -1d et -2d aux 2 viscosités différentes, n1 et n2

Echantillon	Viscosité $\eta$ (Pa.s)	Si/(Si+Cu) (% en nombre de coups)					
		Premiers 10 $\mu\text{m}$ de surface		Front de pénétration du Si		CPC totale	
		<i>1d-</i>	<i>2d-</i>	<i>1d-</i>	<i>2d-</i>	<i>1d-</i>	<i>2d-</i>
Coupon TC7	$\eta_1$ 0,0015	—	28	—	22	—	17
	$\eta_2$ 0,0239	30	23	15	17	12	15
Coupon TC8	$\eta_1$ 0,0015	23	28	17	19	14	16
	$\eta_2$ 0,0144	32	37	20	19	18	16

Pour les deux traitements TC7 et TC8 -1d et -2d, on observe une même tendance avec des rapports de Si/(Si+Cu) (%) significatifs dans le front de pénétration du Si, quelle que soit la viscosité. On remarque aussi une tendance à l'augmentation de ce ratio dans les dix premiers microns de surface avec la viscosité, surtout dans les traitements -1d. Pour le coupon TC7-1d, on observe un rapport Si/(Si+Cu) (%) qui passe de 0% pour  $\eta_1$ , à 30% pour le  $\eta_2$ . Pour le coupon TC8-1d, ce rapport suit la même évolution avec des valeurs de 23% pour  $\eta_1$  et 32% pour  $\eta_2$ . Dans le cas des traitements -2d, cette évolution avec la viscosité est moins marquée. Mais dans l'ensemble, on constate que le taux de pénétration dans les dix premiers microns augmente avec l'augmentation de la viscosité.

Cependant, il est important de remarquer ici que la gamme de viscosités normalement utilisée dans ce travail (0,002 et 0,004 Pa.s), correspondante à des temps d'application pris 20 min en

amont du temps de gel, est choisie pour des raisons de praticité de l'application, afin de permettre une application sans risque de gélification du sol. Ces conditions se sont révélées pertinentes et permettant un bon taux de pénétration du sol ainsi qu'un dépôt surfacique du revêtement sol-gel très fin. Mais cette étude des viscosités sur les coupes transversales des coupons TC7 et TC8 nous montre que plus la viscosité est élevée, plus le taux de pénétration est important. Toutefois, des viscosités très élevées représentent un risque plus important de gélification du sol lors de l'application et impliquent des temps de mise en œuvre pour l'application des sol-gels dopés plus limités. De plus elles conduisent à la formation d'un dépôt surfacique plus épais, et donc à une modification de la surface plus marquée, moins souhaitée pour la conservation.

On peut donc conclure que la gamme de viscosité utilisée dans l'ensemble de ce travail, comprise entre 0,002 et 0,004 Pa.s est un bon compromis entre taux de pénétration du Si, formation d'un film de coating le plus fin possible et temps de mise en œuvre pour l'application relativement long. C'est une viscosité trop faible en revanche, (inférieure à 0,04 Pa.s) qu'il faut éviter pour l'application des traitements par dip-coating, car limitant la pénétration du silicium dans la CPC.

En examinant ces deux viscosités très faible et très élevée, des analyses  $\mu$ -Raman sont conduites sur les coupes transversales des coupons TC7 et TC8, avec cette fois des valeurs de  $\eta_1 = 0,0015$  Pa.s et  $\eta_2 = 0,015$  Pa.s, identiques pour les deux types de coupons.

Qu'il s'agisse du TC7 ou du TC8, -1d ou -2d, les spectres détectés sur les coupes sont les mêmes pour les deux viscosités considérées (annexe V). Pour le TC7 comme pour le TC8, les distributions de phases sont les mêmes que précédemment décrites dans la partie sur les coupons traités avec des revêtements sol-gels de viscosité comprise entre 0,002 et 0,004 Pa.s. On observe pour les traitements -1d et -2d une distribution mixte de sol-gel TMOS, d'acide carboxylique et de carboxylate de cuivre dans les zones des dix premiers microns de surface de la brochantite (z3), et de front de pénétration (z2), avec pour les traitements -2d le dépôt de surface (z4) présentant une distribution mixte de TMOS et d'Hcn ou de CuCn.

Il n'y a donc aucune influence de la viscosité sur la nature chimique et la répartition de phases des coupons traités. On identifie à la fois les groupes carboxyliques du revêtement sol-gel sous forme d'acide et de complexe au sein de la CPC, ce quelle que soit la viscosité.



#### **4. Bilan des observations sur les interactions entre les traitements sol-gels dopés en acides carboxyliques et la couche de produits de corrosion**

Afin de synthétiser l'ensemble des résultats mis en avant dans cette partie, un récapitulatif des informations majeures relatives aux interactions entre la couche de produits de corrosion et les traitements sol-gels dopés en acides (TC7, TC8 et TC10) est présenté dans la partie suivante.

Le premier facteur remarquable est la pénétration du traitement sol-gel dopé en acide carboxylique dans la CPC. Les analyses de composition MEB-EDX, ont permis de mettre en évidence la pénétration du traitement suivant une progression particulière, avec i) la pénétration du traitement dans la partie supérieure de la brochantite avec une concentration majeure dans les dix premiers microns de surface riches en silicium et en carbone (z3), ii) un front de pénétration du traitement détecté à l'interface avec la cuprite pour les traitements -1d et pénétrant la cuprite pour les traitements -2d (z2) et iii) le dépôt surfacique d'un revêtement sol-gel au-dessus la CPC sur 1 à 4 $\mu$ m dans le cas des traitements -2d (z4).

Un second point extrêmement important est la mise en évidence de la réaction de complexation entre les groupes carboxyles des traitements sol-gels dopés TC7, TC8 et CT10 -1d et -2d, avec les ions cuivre II de la brochantite, qui est observée suivant une distribution hétérogène dans la CPC, dans la zone de pénétration du traitement (z2). En effet, la pénétration du traitement dans la CPC (observée au MEB-EDX avec un front de pénétration du silicium) est démontrée comme étant un ensemble de silicium (provenant du sol-gel matrice TMOS) et de carboxyles, retrouvés à la fois sous forme d'acide et de complexe de carboxylates (analyses de  $\mu$ -structure Raman).

Enfin, un troisième facteur à considérer est le paramètre viscosité d'application du sol, qui a été montré comme pouvant influencer le taux de pénétration du traitement dans la CPC. Plus la viscosité du sol lors de son application à la surface des coupons de cuivre corrodé est élevée, plus le taux de pénétration du sol va être élevé, en particulier dans les dix premiers microns de surface de la brochantite, et plus le dépôt surfacique du revêtement observé dans le cas des traitements -2d est épais. Mais la viscosité ne semble pas influencer la distribution des phases traitantes au sein de la CPC, avec une présence mixte de sol-gel TMOS, d'acide carboxylique et de carboxylate de cuivre dans la zone de pénétration du traitement.

## **CHAPITRE 4. DISCUSSION**

L'objectif de ce dernier chapitre est de comprendre et proposer des mécanismes d'interaction entre les traitements sol-gels dopés en acide carboxylique et les couches de produits de corrosion. Le chapitre s'attache d'abord à confronter les résultats obtenus aux cours de ce travail afin de comprendre les différents phénomènes observés dans les monolithes de sol-gel d'abord puis dans les couches de produits de corrosion (CPC). Dans un second temps, il met en regard les interactions observées entre acide carboxylique HCn et TMOS dans les sol-gels dopés et dans les CPCs traitées par ces matrices sol-gels dopées afin de proposer des hypothèses relatives aux pénétration et distribution des TMOS et HCn dans les CPCs. Enfin, il confronte l'efficacité des traitements à base d'acides carboxyliques lorsque ceux-ci sont appliqués par immersion et par voie sol-gel, rendant ainsi compte de leurs efficacité et tenue à la surface des cuivres du patrimoine.

# I. Synthèse des caractérisations des monolithes sol-gels dopés en acides carboxyliques et des traitements carboxylates appliqués par voie sol-gel aux coupons de cuivre corrodé

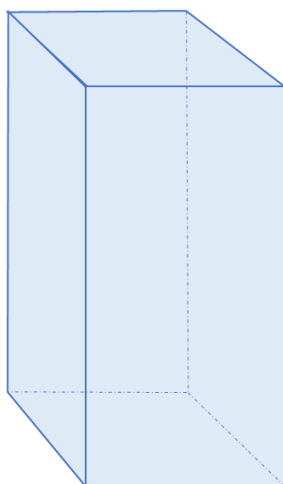
## 1. Récapitulatif de la répartition des acides carboxyliques dans les monolithes sol-gels : influence du séchage et capacités de relargage

Dans le chapitre précédent les monolithes dopés en acides carboxyliques ont été étudiés afin de déterminer leur porosité et leur composition chimique respectives en silice et en acide carboxylique HCn. Ceci a permis de mettre en évidence deux répartitions différentes des acides carboxyliques au sein des matrices sol-gel TMOS.

### 1.1. Répartition des acides carboxyliques dans la matrice sol-gel TMOS

#### 1.1.1. Le monolithe de TMOS seul

Le monolithe TMOS est pris comme référence afin de pouvoir ensuite comparer les monolithes dopés en acides carboxyliques avec un monolithe sans dopage, en termes de surface spécifique, de volume poreux et de taille de pores. Ces informations sont rassemblées dans la Figure 95 ci-dessous.



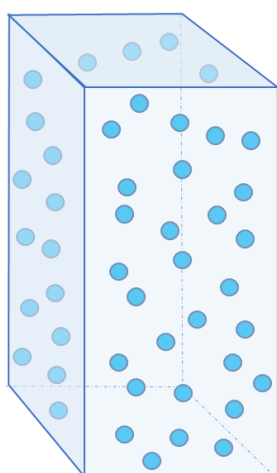
Monolithe TMOS
<b>Homogène</b>
surface spécifique : $556 \pm 56 \text{ m}^2.\text{g}^{-1}$
volume poreux : $0,2684 \pm 0,027 \text{ cm}^3.\text{g}^{-1}$
majorité de micropores ( $< 20 \text{ \AA}$ )
taille des pores ( $\varnothing$ en $\text{\AA}$ ) : 8-20 $\text{\AA}$ (77%) et 20-30 $\text{\AA}$ (22%)

Figure 95: schéma représentatif d'un monolithe de TMOS homogène obtenu après séchage contrôlé du sol et fiche récapitulative des propriétés du matériau

Le monolithe de TMOS est un matériau homogène qui présente une surface spécifique importante ( $556 \text{ m}^2.\text{g}^{-1}$ ) et un volume poreux faible ( $0,268 \text{ cm}^3.\text{g}^{-1}$ ), indiquant un très grand nombre de petits pores. La distribution des pores montre une grande majorité de micropores répartis de façon homogène dans tout le matériau et d'un diamètre compris entre 8 et 20  $\text{\AA}$ .

### 1.1.2. Le monolithe TC7

Le monolithe de TMOS dopé en acide carboxylique HC7 présente une répartition homogène des acides carboxyliques au sein de la matrice silice, comme l'ont montré les analyses Raman, avec un spectre représentatif majoritairement de l'acide carboxylique HC7 dans tout le monolithe, mais aussi les analyses de thermogravimétrie, qui ont permis de détecter la présence conjointe de silice et d'acide carboxylique dopant, ce dernier ayant été mesuré avec une teneur de 17% en masse. Ces informations ainsi que celles relatives à la surface spécifique, au volume poreux et à la taille des pores sont rassemblées dans la Figure 96 ci-dessous.



Monolithe TC7
<b>Homogène</b>
<b>Dopage en acide : HC7</b>
taille des agrégats de molécules acides relativement faible
pourcentage d'acide (en masse) : 17,06%
surface spécifique : $755 \pm 76 \text{ m}^2.\text{g}^{-1}$
volume poreux : $0,748 \pm 0,075 \text{ cm}^3.\text{g}^{-1}$
majorité de mésopores (entre 20 et 500 Å) : 2 familles de pores
taille des pores ( $\varnothing$ en Å) : 25-65 Å (61%) et 65-140 Å (26%)

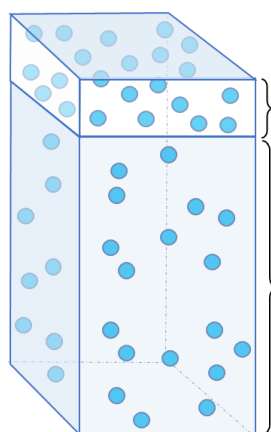
Figure 96: schéma représentatif d'un monolithe de TMOS dopé en acide HC7 obtenu après séchage contrôlé du sol, avec répartition homogène des acides (points bleus) et fiche récapitulative des propriétés du matériau

Le monolithe TC7 est un matériau davantage poreux que le monolithe TMOS seul présentant une surface spécifique plus élevée ( $755 \text{ m}^2.\text{g}^{-1}$ ) et un volume poreux trois fois plus grand ( $0,748 \text{ cm}^3.\text{g}^{-1}$ ), avec des pores plus importants dont la majorité ont une taille comprise entre 25 et 65 Å, largement supérieurs aux micropores du TMOS ( $<20 \text{ Å}$ ). Ces informations, combinées à la teneur massique en acide carboxylique de 17%, indiquent que ces mésopores sont formés par la condensation des silanols autour des molécules d'acide carboxylique, assemblées en agrégats de petite taille dispersés de façon homogène dans la matrice. Ce point sera discuté ultérieurement dans le point relatif à la formation du réseau poreux dopé en acide carboxylique. La formation du réseau de silice se fait alors autour de ces agrégats de tailles diverses, d'où deux familles de pores, entre 25 et 65 Å et entre 65 et 140 Å.

### 1.1.3. Le monolithe TC8

Le monolithe de TMOS dopé en acide carboxylique HC8 présente une répartition hétérogène des molécules d'acides carboxyliques au sein de la matrice silice, le monolithe obtenu après

séchage étant diphasé avec une partie inférieure majoritaire et transparente et une partie supérieure de faible épaisseur et blanche. Les analyses Raman et thermogravimétrique permettent de mettre en évidence la présence d'acide carboxylique dans les deux parties du monolithe, révélant respectivement un spectre majoritairement représentatif de l'acide carboxylique HC8 pour les deux parties de monolithe, mais aussi des marqueurs de la silice, et une teneur en acide doublée dans la partie supérieure blanche avec un pourcentage en masse de 18% contre 9 % pour la partie transparente. Ces informations ainsi que celles relatives aux surface spécifique, volume poreux et taille des pores sont rassemblées dans la Figure 97 ci-dessous.



Monolithe TC8	
<b>Diphasé</b>	
<b>Partie supérieure : blanche et minoritaire</b>	
<b>Dopage en acide : HC8</b>	
taille des agrégats de molécules acides plus importante	
pourcentage d'acide (en masse) : 18,45%	
surface spécifique : $271 \pm 27 \text{ m}^2.\text{g}^{-1}$	
volume poreux : $0,660 \pm 0,066 \text{ cm}^3.\text{g}^{-1}$	
majorité de mésopores (entre 20 et 500 Å) : 3 familles de pores	
taille des pores ( $\varnothing$ en Å) : 28-100 (33%), 100-150 (43%) et 150-220 (38%)	
Monolithe TC8	
<b>Diphasé</b>	
<b>Partie inférieure : transparente et majoritaire</b>	
<b>Dopage en acide : HC8</b>	
taille des agrégats de molécules acides relativement faible	
pourcentage d'acide (en masse) : 9,44%	
surface spécifique : $291 \pm 29 \text{ m}^2.\text{g}^{-1}$	
volume poreux : $0,440 \pm 0,044 \text{ cm}^3.\text{g}^{-1}$	
majorité de mésopores (entre 20 et 500 Å) : 2 familles de pores	
taille des pores ( $\varnothing$ en Å) : 21-50 Å (8%) et 55-125 Å (82%)	

Figure 97: schéma représentatif d'un monolithe de TMOS dopé en acide HC8 obtenu après séchage contrôlé du sol, diphasé et présentant une partie supérieure blanche peu épaisse et une partie inférieure majoritaire transparente, avec répartition hétérogène des acides carboxyliques (points bleus) dans ces deux parties de monolithe et fiche récapitulative des propriétés du matériau

Le monolithe TC8 présente une surface spécifique nettement plus faible que celles des TMOS et TC7 dans ces deux parties, supérieure ( $291 \text{ m}^2.\text{g}^{-1}$ ) et inférieure ( $272 \text{ m}^2.\text{g}^{-1}$ ). Mais il présente surtout deux types de porosités distinctes, corrélées chacune à ces deux parties respectives :

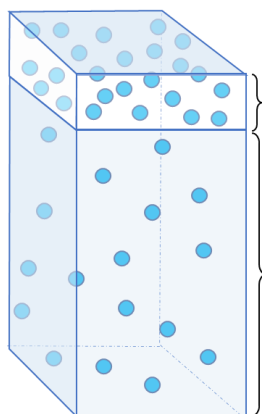
- La partie supérieure blanche présente un volume poreux ( $0,660 \text{ cm}^3.\text{g}^{-1}$ ) nettement supérieur à celui du monolithe TMOS et légèrement inférieur à celui du monolithe TC7 et se dénote par des pores entre 150 et 220 Å, qui représentent 38% du volume poreux ;

- La partie inférieure transparente présente un volume poreux ( $0,440 \text{ cm}^3 \cdot \text{g}^{-1}$ ) également supérieur à celui du monolithe TMOS mais aussi largement inférieur à celui du monolithe TC7 et de la partie blanche. Il présente des tailles de pores similaires à celles du monolithe TC7 avec deux familles de pores, entre 21 et 50 Å et entre 55 et 125 Å, bien que les quantités de chacune soient inversées par rapport au TC7, avec une large majorité de pores à 55-125 Å (82% du volume poral).

Ces informations, combinées aux teneurs en acide carboxylique mesurées, de 18% dans la partie blanche et de 9% dans la partie transparente, indiquent clairement une répartition différente des acides carboxyliques entre ces deux parties, et donc une distribution de pores différente. La présence de très gros pores (compris entre 150 et 220 Å) observés dans la partie blanche s'explique par la condensation des silanol autour d'agrégats d'acides carboxyliques HC8, formés par la plus grande concentration d'acide dans cette partie. Ce point peut aussi s'expliquer par la plus faible solubilité du HC8 dans le mélange eau : acétone, utilisé comme solvant dans la synthèse du sol, contrairement au HC7 qui se dissout mieux dans le mélange, ce qui conduit à la formation d'agrégats plus importants avec le HC8 qu'avec le HC7. Les deux autres familles de pores observées sont similaires dans les deux parties de monolithe, avec une majorité des pores de diamètre autour de 50 Å pour la première, et de 120 Å pour la seconde.

#### 1.1.4. Le monolithe TC10

Comme pour le monolithe TC8, le monolithe de TMOS dopé en acide carboxylique HC10 obtenu est diphasé, avec une partie inférieure majoritaire et transparente et une partie supérieure de faible épaisseur et blanche, indiquant une répartition hétérogène des acides carboxyliques au sein de la matrice silice. Ces informations ainsi que celles relatives aux surface spécifique, volume poreux et taille des pores sont rassemblées dans la Figure 98 ci-dessous.



Monolithe TC10
<b>Diphasé</b>
<b>Partie supérieure : blanche et minoritaire</b>
<b>Dopage en acide : HC10</b>
taille des agrégats de molécules acides plus importante
pourcentage d'acide (en masse) : 9,76%
surface spécifique : NA
volume poreux : NA
majorité de mésopores (entre 20 et 500 Å) : NA
taille des pores (Ø en Å) : NA

Monolithe TC10
<b>Diphasé</b>
<b>Partie inférieure : transparente et majoritaire</b>
<b>Dopage en acide : HC10</b>
taille des agrégats de molécules acides relativement faible
pourcentage d'acide (en masse) : 1,19%
surface spécifique : $509 \pm 55 \text{ m}^2.\text{g}^{-1}$
volume poreux : $0,269 \pm 0,027 \text{ cm}^3.\text{g}^{-1}$
micropores et mésopores (entre 20 et 500 Å) : 2 familles de pores
taille des pores (Ø en Å) : 9,4-20 (31%) et 20-38 (53%)

Figure 98: schéma représentatif d'un monolithe de TMOS dopé en acide HC10 obtenu après séchage contrôlé du sol, diphasé et présentant une partie supérieure blanche peu épaisse et une partie inférieure majoritaire transparente, avec répartition hétérogène des acides (points bleus) dans ces deux parties de monolithe et fiche récapitulative des propriétés du matériau

Pour le monolithe TC10 toutes les données sur la partie blanche n'ont pas pu être évaluées. Mais il est clair que la répartition de l'acide carboxylique n'est pas la même dans les deux parties, comme le montrent les teneurs en acides carboxyliques mesurées par ATG. On observe, de façon similaire au monolithe TC8, une teneur en acide carboxylique doublée dans la partie supérieure blanche avec un pourcentage en masse de 9,76% d'acide carboxylique contre 1,19% dans la partie inférieure transparente. En ce qui concerne la porosité, la partie transparente du monolithe présente des caractéristiques très similaires au monolithe de TMOS non dopé, avec une surface spécifique élevée ( $509 \text{ m}^2.\text{g}^{-1}$ ) et un volume poral faible ( $0,269 \text{ cm}^3.\text{g}^{-1}$ ) indiquant des pores plutôt petits. Les diamètres moyens des pores observés sont compris entre 9 et 38 Å. On observe une majorité de micropores comme pour le TMOS. Ces informations vont dans le sens des taux massiques d'acides carboxyliques mesurés, qui montrent une concentration d'acide nettement supérieure dans la partie blanche, impliquant donc que la partie transparente est en partie exempte d'acides carboxyliques, avec un ratio plus important que dans le cas du TC8. Il y a donc moins d'acide carboxylique dans la partie transparente du monolithe TC10 que dans le monolithe TC8, ce qui explique la formation de micropores non observés dans le TC8, du fait d'un réseau de silice similaire à celui du TMOS seul sans acide carboxylique. La très faible quantité d'acides carboxyliques présents dans la partie transparente ne s'agrègent pas et restent sous forme de monomères autour desquels

le réseau de silice se forme. On obtient des tailles de pores-autour de 20-38 Å comme ceux observés dans la partie transparente du TC8.

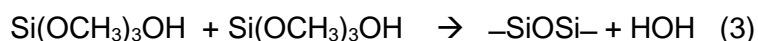
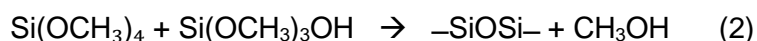
Ces différentes répartitions des acides carboxyliques dans les matrices sol-gels peuvent s'expliquer par les différentes solubilités des acides carboxyliques dans les sols et le processus de séchage des monolithes comme cela est présenté dans la partie suivante.

## 1.2. Processus de séchage des monolithes

### 1.2.1. Formation du réseau poreux dopé en acide carboxylique

Lors des synthèses sol-gels utilisées, les composants en présence sont l'eau (l'initiateur de réaction), l'acétone (le solvant), le TMOS (le réticulant) et l'acide carboxylique HCn (l'agent dopant inhibiteur de corrosion). Les acides HCn sont utilisés au même ratio molaire dans toutes les synthèses pour HC7, HC8 et HC10. Ceci conduit à des sols présentant une concentration en acide de 0,55 mol/L (eau : acétone : TMOS : acide aux ratios molaires 8 : 4 : 1 : 0,34), mais des concentrations massiques variant de 7,22 g/L pour le HC7 à 8 g/L pour le HC8 et 9,55 g/L pour le HC10.

La polymérisation de particules de silice dans un milieu aqueux suit un modèle général bien connu de nucléation et de croissance en trois étapes [170]. La première consiste en la nucléation des monomères et oligomères qui vont croître de quelques nanomètres à quelques centaines de nanomètres (étape 1). Ces particules de silice sont ensuite ionisées et forment des agrégats de taille micrométrique (étape 2) qui réagissent entre eux pour former un réseau tridimensionnel (étape 3). En prenant le TMOS comme réticulant, il se produit d'abord la réaction d'hydrolyse du TMOS en présence d'eau(1), avec la formation d'espèces intermédiaires, les silanols (majoritaires) et le méthanol CH<sub>3</sub>OH puis la réticulation par polycondensation (2) et enfin la formation du réseau tridimensionnel de Si-O-Si (3) [78] :



Les acides carboxyliques utilisés dans la synthèse du sol vont donc se retrouver piégés dans ce réseau tridimensionnel de siloxanes qui continue à se former au fur et à mesure de la synthèse. Des travaux antérieurs sur l'acide acétique dans les mélanges eau-acétone



montrent une variation exponentielle du pK de l'acide carboxylique en fonction du % pondéral de l'acétone (Figure 99 ci-dessous) :

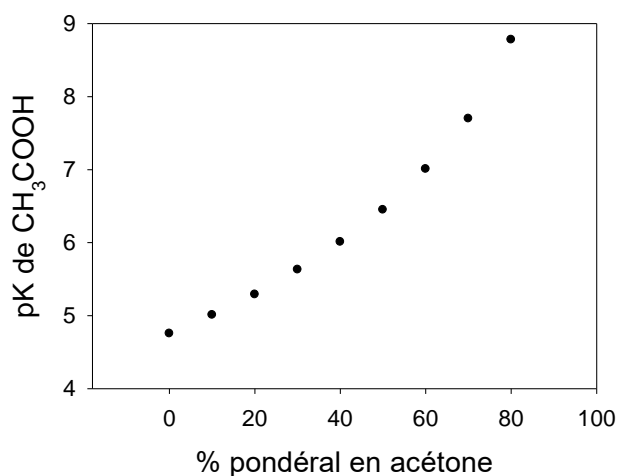


Figure 99. Variation du pK de l'acide acétique dans les mélanges eau-acétone en fonction du % pondéral de l'acétone. Courbe tracée à partir des données de J-P Morel, extraites du Bulletin de la Société Chimique de France (1966), (6), 2112-13

Selon ces résultats, dans un mélange eau/acétone à 67/33 % en volume (pour rappel dans les sols utilisés, TMOS/acétone/HcN/H<sub>2</sub>O sont introduits aux ratios molaires 1/4/0,34/8), soit avec un pourcentage pondéral d'acétone de 36,9%. Le pK de l'acide acétique augmenterait de 4,79 à 6,7. Une telle variation est également observée pour les acides acétique, pentanoïque, 2-méthylpropionique, benzoïque, dans d'autres mélanges hydroorganiques contenant des solvants aprotiques tels que le diméthylformamide, diméthylsulfoxyde ou acétonitrile (d'après les données de J-P Morel, extraites du Bulletin de la Société Chimique de France (1966)). Selon ces données, les valeurs de pK des HcN dans les mélanges eau-acétone en proportion 67/33 en volume se situeraient autour de 6,3-6,7. Dans ces mélanges, la proportion d'ions carboxylate serait 2 à 5 fois plus élevée que la forme acide, si on considère que le pH reste celui de l'eau (pH=7).

En présence de TMOS, le pK des HcN va évoluer avec les changements de proportion des solvants. Dans la formulation utilisée pour HC8 par exemple (TMOS/acétone/Hc8/H<sub>2</sub>O aux ratios molaires 1/4/0,34/8), le sol de départ contient de l'acétone (9,593 mL soit 0,13 mole), de l'eau (4,703 mL soit 0,261 mole), le TMOS (4,854 mL soit 0,033 mole) et l'acide HcN (1,742 mL soit 0,011 mole) et le pK de HcN se situe autour de 6,3-6,7. Lorsque l'hydrolyse du TMOS démarre, il y a formation de silanols et de méthanol, soit une production de méthanol dont la quantité est 4 fois celle de TMOS, soit de 0,13 moles. La proportion de solvant organique augmente donc lors de l'hydrolyse lorsque la condensation des silanols n'a pas encore démarré. Le pK de HC8 augmenterait à cette étape. Dès qu'il y a suffisamment de groupements silanols, le processus de condensation démarre et il a production d'une molécule

d'eau pour la condensation de 2 silanols, soit environ 0,065 mole d'eau lorsque la condensation est complète. Le pK de HC8 rediminue à cette étape. L'évolution du pK de HC8 n'est pas importante car l'étape de condensation succède rapidement à celle d'hydrolyse. Dans ce sol, le pH resterait celui de l'eau (pH=7) et le pK de HC8, qui a augmenté puis rediminué serait autour de 6,7-7,0. La proportion des espèces déprotonées et protonées est donnée par la relation :

$$\text{Log} \left( \frac{\text{anion}}{\text{acide}} \right) = \text{pH} (\text{eau}) - \text{pKa} \text{ soit, } \frac{\text{anion}}{\text{acide}} = 10^{(\text{pH}-\text{pKa})} \quad (\text{Eq 1}),$$

serait proche de 1, soit 50% de chaque espèce.

Ces considérations ne tiennent pas compte de l'évolution structurelle des HCn en fonction de la variation des proportions de solvants.

Les acides à longue chaîne peuvent s'assembler en petits agrégats de molécules acides, comme le montre une étude de Shieh et al. de 2007 [171] qui étudie les acides carboxyliques en présence d'une solution aqueuse à faible pH. Ceux-ci vont présenter une déprotonation restreinte et former des liaisons hydrogène intramoléculaires entre groupes COOH, conduisant à la formation d'agrégats. De fait, dans les sols employés, les acides se regroupent en agrégats de tailles diverses, leurs propriétés tensioactives induisant l'attraction des queues apolaires ( $\text{CH}_3\text{-(CH}_2\text{)}_{n-1}$ ) hydrophobes entre elles et la disposition des têtes polaires (COOH) hydrophiles vers l'extérieur. Une étude de Ruiz et al. de 2007 [172] se penche sur la coacervation d'acides carboxyliques (C8 à C16) en micelles inverses en milieu aqueux pour l'extraction de molécules organiques dans le cadre analytique. Le procédé de coacervation est étudié dans des mélanges binaires miscibles d'eau et divers solvants protiques et aprotiques. Le comportement de phase des acides carboxyliques est présenté dépendant du paramètre de solubilité d'Hilderbrand ( $\delta$ ) et de la capacité du solvant à former des liaisons hydrogène. Les solvants les plus adaptés pour l'extraction analytique sont ceux présentant un  $\delta$  le plus bas. Or, en s'intéressant au cas de l'acétone, l'étude montre les différentes phases sous lesquelles se présente un acide décanoïque lorsqu'il est dissous dans un mélange eau : acétone en fonction des pourcentages d'acide carboxylique et d'acétone. L'expérience révèle ainsi que pour un ratio de 1 à 4 % d'acide carboxylique et de 5 à 45 % d'acétone, l'acide carboxylique se présente sous forme de coacervats de micelles inverses (Figure 100a). Les résultats de l'étude montrent également l'évolution du paramètre de solubilité Hildebrand ( $\delta$ ) de l'acide carboxylique comparé à celui de l'acétone et du méthanol, indiquant qu'en présence de méthanol, l'acide est d'autant plus enclin à se solubiliser (Figure 100b). En transposant ces données au cas des acides carboxyliques dans le sol TMOS, en présence d'eau d'acétone et de méthanol, il est alors possible de considérer que les acides vont être sous forme de

coacervats de deux types selon la forme de l'acide carboxylique dans le milieu : soit en agrégats avec les COOH vers l'extérieur pour la forme protonée, soit en micelles inverses avec les COO<sup>-</sup> vers l'intérieur pour la forme déprotonée (Figure 101a et b).

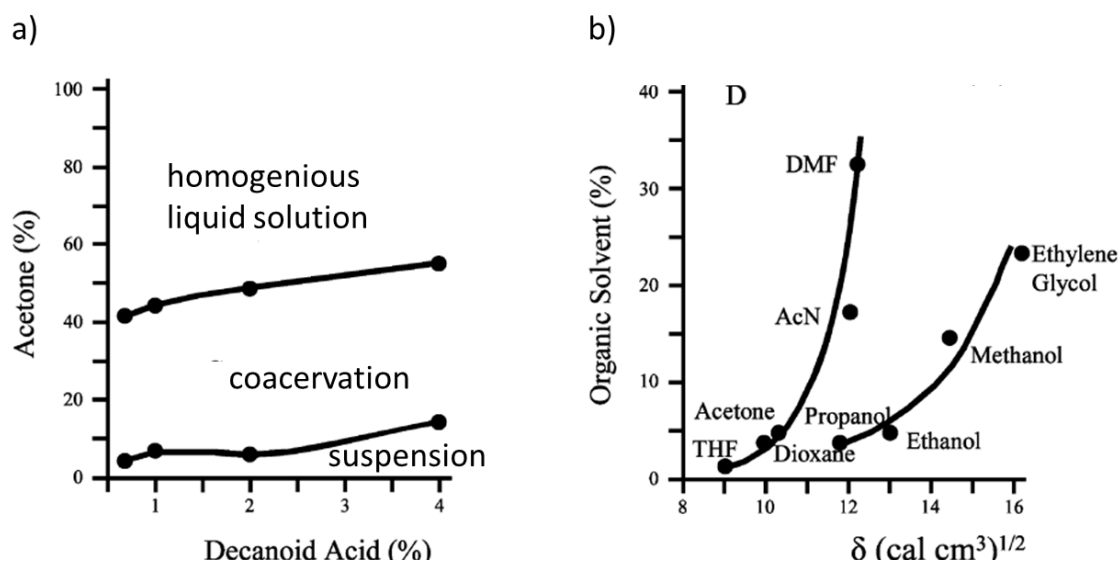
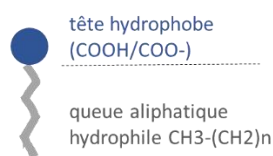


Figure 100: diagramme binaire des phases de liaison dans le système ternaire acétone - acide décanoïque - eau (a) et dépendance du pourcentage minimum de solvant organique nécessaire à la coacervation de 1% d'acide décanoïque en fonction de son paramètre de solubilité Hildebrand ( $\delta$ ) (b) [172]

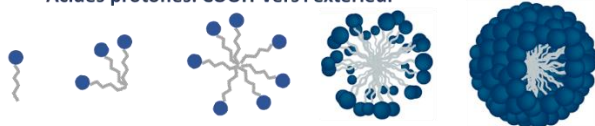
Enfin une étude de Schmidt de 1988 [173] sur l'insertion de molécules organiques amphiphiles (tête polaire et queue apolaire) dans un sol-gel de silice déposé sur du métal montre la disposition de ces composés dans la structure réticulée. L'auteur explique l'orientation des têtes polaires vers les siloxanes du réseau sol-gel, formant une liaison hydrogène entre les OH des silanols et les têtes polaires des molécules amphiphiles tandis que les queues apolaires et hydrophobes se rassemblent entre elles. Dans le sol, dans lequel les acides carboxyliques sont en présence d'eau, d'acétone et de méthanol, les molécules acides en agrégats avec les COOH vers l'extérieur vont alors se disposer de sorte à présenter les têtes polaires vers les siloxanes, formant des liaisons faibles avec la matrice silice. Puis, lors de la réticulation des siloxanes, les agrégats d'acides carboxyliques de diverses tailles (Figure 101b) sont alors progressivement piégés dans les porosités du réseau sol-gel (Figure 101c).

a) Représentation d'un acide carboxylique



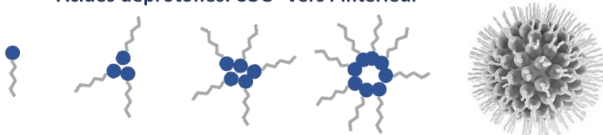
b) Tailles des agrégats d'acides carboxyliques

- Acides protonés: COOH vers l'extérieur



Formation de micelles avec l'augmentation du pH

- Acides déprotonés: COO<sup>-</sup> vers l'intérieur



c) Dispersion des acides carboxyliques dans le réseau de silanes en cours de réticulation

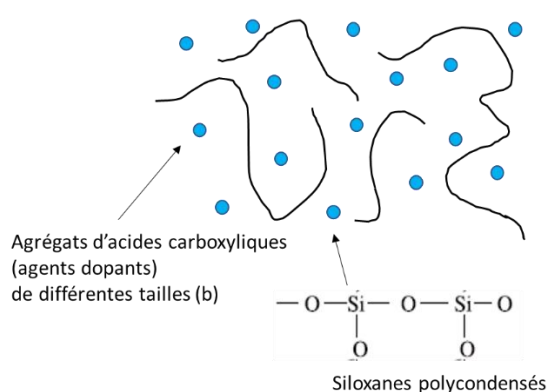


Figure 101: schémas représentatifs d'une molécule d'acide avec une tête hydrophobe et une queue hydrophile (a), de la taille des agrégats d'acides carboxyliques jusqu'à la formation de micelles avec les COOH à l'extérieur pour les acides protonés et de micelles inverses avec les COO<sup>-</sup> à l'intérieur pour les acides déprotonés (b) ainsi que de la dispersion des agrégats d'acide carboxylique dans le réseau sol-gel (c)

### 1.2.2. Séchage du sol-gel dans le cas des monolithes et influence des solvants

Le séchage des monolithes de sol-gels suit le même protocole pour tous les monolithes. Il s'agit d'un séchage contrôlé, conduit sur des sols au préalable introduits dans des cuves spectroscopiques verticales. Celles-ci sont placées dans un dessiccateur sous flux d'air sec contrôlé, ajusté en fonction de l'atmosphère dans le dessiccateur. Le séchage est complet lorsque l'atmosphère dans le dessiccateur est totalement sèche (cf protocole décrit dans chap.2). La formation du réseau poreux du monolithe va alors être dictée par ce séchage. Elle va être influencée par la forme verticale des cuves mais surtout par les solvants en présence et l'acide carboxylique utilisé dans la synthèse, dont la constante de dissociation peut varier de manière importante dans les solutions hydro-organiques.

Lors de la maturation du gel, et donc du séchage du monolithe, les solvants vont s'évaporer de la matrice, successivement dans cet ordre : 1) l'acétone et le méthanol (formé par l'hydrolyse des alcoxydes) qui sont très volatiles, et 2) l'eau.

Dans le sol avant séchage, le mélange en présence, eau : acétone : TMOS : acide (8 : 4 : 1 : 0,34 ratio molaires), présente une concentration en acide de 0,55 mol/L, en proportion à 50% protoné et 50% déprotoné comme expliqué précédemment. Les acides sont alors disposés en

partie en agrégats d'acides protonés (COOH vers l'extérieur) et en partie en agrégats d'acides déprotonés (COO<sup>-</sup> vers l'intérieur) (Figure 101).

#### Etape 1 : évaporation de l'acétone et du méthanol

L'acétone et le méthanol s'évaporent en premier et très rapidement du fait de leur volatilité. Au cours de ce processus d'évaporation les acides carboxyliques piégés dans le réseau de silice, en fonction de leur chaîne alkyle, vont être différemment solubles dans l'eau [174] et dans l'acétone et le méthanol. Plus les acides ont une chaîne alkyle longue, moins ils sont miscibles dans l'eau au contraire de l'acétone et dans une moindre mesure le méthanol. De fait, lors de l'évaporation de l'acétone et du méthanol du monolithe, une partie des acides protonés est entraînée avec les solvants vers la surface. Ce phénomène est particulièrement marqué pour les acides HC8 et HC10, nettement moins solubles dans l'eau que dans l'acétone par rapport au HC7. C'est ce phénomène qui est à l'origine de la plus forte concentration d'acide dans la partie supérieure des monolithes TC8 et TC10. On peut d'ailleurs s'appuyer sur une étude de Huffman et al. de 2012 sur l'effet des solvants polaires protiques et aprotiques sur l'ionisation et la séparation des molécules acides pour la séparation par chromatographie. L'étude compare l'influence des solvants acétone, méthanol, et eau sur la séparation des molécules d'acides en solution. Les auteurs montrent la séparation des phases acides COOH et COO<sup>-</sup> dans les milieux eau : acétone (plus marquée) et eau:méthanol [175]. En s'appuyant sur ces résultats il est alors possible de proposer un mécanisme basé sur l'entraînement des COOH par convection avec l'acétone et le méthanol, vers la surface dans le cas des monolithes biphasés.

Après évaporation totale de l'acétone et du méthanol le pK de l'acide carboxylique a alors une valeur proche de 6,7 – 7, dans un milieu (le réseau de silice en présence d'eau) a un pH de 7 [159]. Les acides dans le milieu sont alors à 50% protonés et 50% déprotonés (cf Eq 1):

#### Etape 2 : évaporation de l'eau

Enfin, c'est l'eau qui s'évapore en dernier. Le milieu est alors saturé en acide HCn. Il n'y a pas suffisamment d'eau pour stabiliser l'anion et le proton. Les composés carboxyles sont alors sous leur forme acide et se rassemblent en agrégats dans le réseau de silice.

En effet, lorsque le réseau de silice durcit, tous les HCn sont piégés dans des pores dont la taille est dépendante de la taille des agrégats. Cependant il reste dans les pores de l'eau interstitielle avec un pH intrapore qui dépend de l'environnement des pores. Bamogo et al. ont

mesuré le pH intrapore de la matrice nanoporeuse de TMOS en incorporant dans celle-ci un colorant, le bleu de bromothymol. Ce composé a été choisi comme molécule-sonde pour l'étude du transfert de proton intrapore, car il possède un pK égal à 7,1 proche du pH de l'eau déionisée et est sensible aux faibles variations de pH. De plus, les formes acide (jaune) et déprotonée (bleue) mises en jeu dans l'équilibre acido-basique présentent des bandes d'absorption dans le visible avec des coefficients d'extinction molaire élevés. En injectant de l'eau sous forme gazeuse à la matrice et en mesurant les variations de teneur des espèces « jaunes » et « bleues », ces auteurs ont pu mesurer un pH intrapore de 4,65. Cette valeur est très proche de celle du pK des acides carboxyliques dans l'eau [159].

Ainsi dans le milieu considéré, l'acide HCn est présent dans les pores comportant à leur surface des groupements silanols libres qui confèrent un pH intrinsèque de 4,65 lorsque les pores sont remplis d'eau [159]. Dans le milieu en présence d'eau à un pH de 4,65 équivalent à la valeur du pK de l'acide carboxylique HCn dans l'eau, le calcul selon l'équation 1 (Eq 1) conduit à un rapport (anion)/(acide) de 1, soit à une proportion d'acide 50% protoné et 50% déprotoné. Les acides sont, comme expliqué précédemment, disposés en agrégats soit d'acides protonés (COOH vers l'extérieur) soit d'acides déprotonés (COO<sup>-</sup> vers l'intérieur) (cf Figure 101).

### 1.3. Capacité de relargage en acide des monolithes de sol-gel dopés

Un autre paramètre a été mis en avant dans ce travail. Il s'agit de la capacité de relargage en acides carboxyliques des monolithes de sol-gels dopés en conditions atmosphériques ambiantes. L'expérience relative à la mise en contact des monolithes TC7 et TC10 avec des pastilles de brochantite de synthèse a révélé la formation croissante de carboxylates de cuivre dans la brochantite à la suite d'un contact prolongé avec les monolithes, indiquant l'échange des acides carboxyliques du sol-gel vers la brochantite sur une période d'au moins 10 mois (comme le montrent les analyses de DRX par transmission).

C'est une donnée qu'il est important de conserver en mémoire et qu'il sera possible de transposer aux traitements sol-gels appliqués dans les CPC des coupons de cuivre.

## **2. Schémas tridimensionnels représentatifs de la répartition des traitements sol-gels dopés en acides carboxyliques en surface et dans les couches de produits de corrosion**

A la fin du chapitre 3 Résultats, les pénétration et distribution des traitements sol-gels dopés en acides carboxyliques avaient permis de mettre en évidence quatre zones principales dans les couches de produits de corrosion traitées, représentatives de l'ensemble des traitements TMOS et TC7, TC8 et TC10 -1d et -2d, comme rappelées ici :

- z1 : la cuprite (CPC interne)
- z2 : le front de pénétration du silicium dans la CPC, indiquant la limite de pénétration du traitement sol-gel dopé dans la CPC, observée à l'interface brochantite/cuprite ; les carboxylates étant à la fois sous forme d'acide carboxylique et de carboxylate de cuivre complexé (mélange HCn/CuCn)
- z3 : les 10 premiers microns de surface de la brochantite (définis arbitrairement mais représentatifs de la partie supérieure de la CPC externe) ; très riche en silicium et en carbone, correspondant à une plus forte concentration du traitement sol-gel dopé en surface. Les carboxylates sont aussi sous forme de mélange HCn/CuCn
- z4 : le film fin de sol-gel dopé au-dessus de la CPC, pour les traitements -2d

Toutefois, il est intéressant de commenter plus avant les schémas représentatifs de chaque traitement sol-gel dopé individuellement, afin d'évaluer tout d'abord l'influence de l'acide carboxylique, puis dans un second temps, l'influence du nombre de dip-coatings sur les pénétration et distribution des sol-gels dopés dans les CPC. Les schémas présentés dans la suite se basent sur l'ensemble des résultats des analyses en surface et en coupe obtenus en termes d'aspect et d'hydrophobicité de surface mais aussi de morphologie, de composition chimique et de structure cristalline (MO, MEB-EDX et Raman).

### 2.1. Evaluation de la distribution du traitement en fonction de l'acide carboxylique : propriétés de surfaces et propriétés dans la CPC

Pour tous les traitements comparés ici, l'application aux coupons de cuivre corrodés a été effectuée dans les mêmes conditions, par trempage, ou dip-coating, -1d et -2d. Le dip-coating est réalisé en conditions contrôlées à 40% d'humidité relative et à 20°C. Les sols sont synthétisés à 50°C pendant 100 min pour le TMOS, 100 min pour le TC7, 60 min pour le TC8 et 120 min pour le TC10. La gamme de viscosité de référence des sols est de 0,002 à 0,004 Pa.s (cf chap.3.II.4).

La partie qui suit présente des schémas tridimensionnels illustrant les coupes des coupons de cuivre traités par TMOS, TC7, TC8 et TC10 -1d et -2d, dans lesquels sont indiqués les observations faites quant à la pénétration des traitements dans les CPCs. Afin de faciliter la lecture des schémas, les mêmes codes couleurs sont repris, relatifs aux différentes couches des CPCs et aux différentes phases détectées (par des caractérisations de structure chimique en spectroscopie Raman). La couche interne de produits de corrosion, la cuprite (z1) est indiquée en orange et la couche externe de produits de corrosion, la brochantite (z2) est indiquée en vert clair. La pénétration du sol-gel TMOS est marquée en bleu et la présence du mélange HCn/CuCn en magenta. Les dix premiers microns de surface de la CPC sont aussi indiqués (z3), de même que le dépôt de surface au-dessus de la CPC dans le cas des applications -2d (z4). Ces quatre zones sont indiquées une fois sur la première figure présentée puis sont sous entendues dans les suivantes (code couleur).

### 2.1.1. Le traitement sol-gel TMOS

La Figure 102 présente la pénétration schématique du sol-gel dans les CPC des coupons traités avec TMOS -1d et -2d.

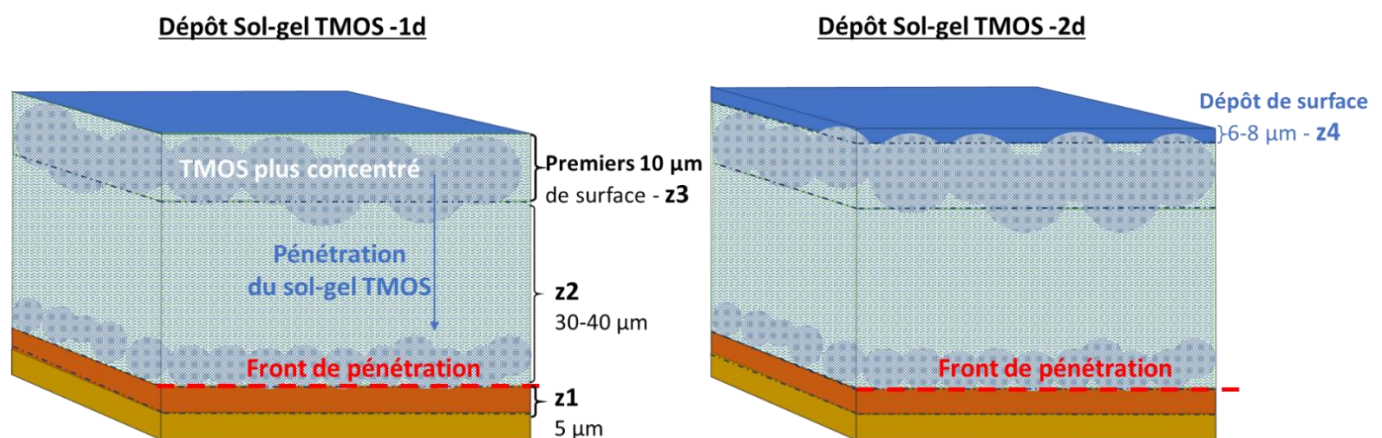


Figure 102: schémas tridimensionnels des coupons de cuivre corrodé lors de l'application du traitement sol-gel TMOS par dip-coating -1d et -2d avec l'indication des quatre zones caractéristiques de la CPC, z1, z2, z3 et z4

Lors de l'application par dip-coating la matrice sol-gel va recouvrir la surface du coupon d'une couche très fine de TMOS (MEB de surface), avec un aspect de surface modifié en fonction des traitements -1d et -2d. Dans le cas du coupon TMOS -1d la surface est similaire à celle du coupon non traité. Dans le cas du coupon TMOS -2d la surface est entièrement recouverte d'un dépôt de surface sur une épaisseur de plusieurs micromètres (6-8), et craquelée.

Les mesures de mouillabilité montrent que le traitement sol-gel TMOS n'apporte aucune hydrophobicité aux surfaces tant pour le TMOS-1d que le TMOS-2d (angles de contact très



faibles présentant une valeur moyenne de 40°). En termes de couleur de surface, aucune variation de couleur n'est perceptible par rapport au coupon non traité.

Par ailleurs, la pénétration du traitement sol-gel TMOS dans la CPC est observée pour les coupons TMOS -1d et -2d, révélant un front de pénétration à l'interface brochantite/cuprite (profils EDS). Le taux de pénétration quant à lui est plus important dans la zone de surface des 10 premiers microns de brochantite pour les deux applications (-1d et -2d). La répartition de la matrice sol-gel est homogène dans la totalité de la couche de brochantite (les rapports Si/(Si+Cu) sont identiques dans les différentes zones z2 et z3, variant entre 29 et 32%). Les cartographies Raman des coupons TMOS-1d et -2d semblent indiquer une concentration du sol-gel plus marquée en fond de couche à l'interface brochantite/cuprite, que ne confirment pas les résultats des profils EDS.

### 2.1.2. Le traitement sol-gel TC7

La Figure 103 schématise le recouvrement et les pénétration/distribution du traitement sol-gel dopé en acide carboxylique HC7 sur un coupon corrodé, lorsqu'il est appliqué par dip-coating -1d (Figure 103 gauche) et -2d (Figure 103 droite).

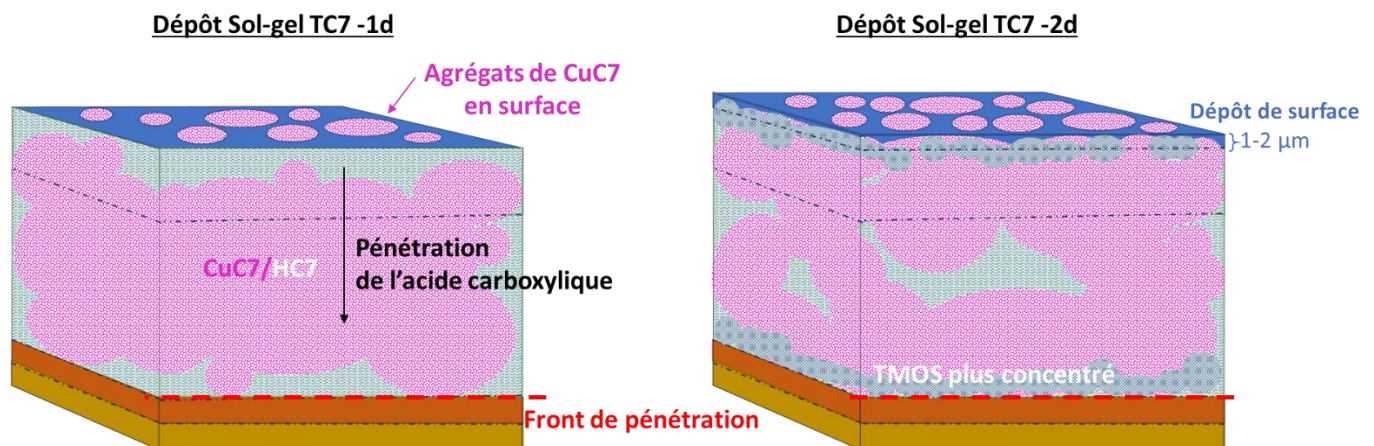


Figure 103: schémas tridimensionnels des coupons de cuivre corrodé traités par sol-gel dopé TC7 -1d et -2d indiquant le recouvrement de surface sol-gel (bleu) avec la formation d'agrégats de carboxylates de cuivre CuC7 et un dépôt de surface pour le -2d, et la pénétration du traitement dans la CPC présentant le TMOS, le mélange CuC7/HC7 (magenta) et le front de pénétration à l'interface brochantite/cuprite

En ce qui concerne les propriétés de surface, les analyses MEB et Raman en surface des coupons TC7-1d et -2d ont permis de mettre en évidence la formation d'agrégats de carboxylates de cuivre CuC7 répartis sur la totalité de la surface suivant des agrégats de tailles similaires dans les deux applications, compris entre 20 et 50 µm. Les agrégats sont observés relativement distants les uns des autres (diamètre des agrégats d'environ 20 à 50 µm. et distances entre chaque agrégat du même ordre de grandeur). Dans le coupon TC7-2d le

recouvrement par les agrégats est légèrement plus important que pour le coupon TC7-1d et conduit à la formation d'un dépôt de surface de sol-gel sur 1 à 2  $\mu\text{m}$ .

Par ailleurs, les analyses de mouillabilité de surface ont mis en évidence l'hydrophobicité des surfaces traitées TC7-1d et -2d, avec des angles de contact moyens de  $120^\circ$  et  $125^\circ$  respectivement. De même la variation de couleur a été montrée comme relativement faible, avec un  $\Delta E$  moyen autour de 5 dans les deux cas d'application.

Pour ce qui est des propriétés chimiques observées dans la CPC, on constate la pénétration du traitement sol-gel dopé TC7-1d et -2d dans la totalité de la couche de brochantite, avec un front de pénétration à l'interface avec la cuprite (profils EDS). Mais le taux de pénétration du traitement (rapport  $\text{Si}/(\text{Si}+\text{Cu})$ ) est plus élevé dans les dix premiers microns de surface. Cette observation est d'autant plus marquée dans le coupon TC7-2d ( $\text{Si}/(\text{Si}+\text{Cu})$  de 14,8% contre 23% dans les 10 premiers micromètres de surface). Autre constat, ce taux de surface est quasiment doublé ( $\times 1,5$ ) entre l'application -1d et -2d ( $\text{Si}/(\text{Si}+\text{Cu})$  % de 16,5% pour -1d et 23% pour -2d). Quant à la distribution du mélange HC7/CuC7 dans la CPC, caractérisée par spectroscopie Raman, elle est relativement homogène dans l'application -1d alors qu'elle semble relativement hétérogène dans l'application -2d, où l'on observe une concentration plus marquée de TMOS en fond de couche à l'interface brochantite/cuprite. Dans les deux cas, une grande partie des zones z3 (10 premiers microns de surface) et z2 (brochantite) contient le mélange HC7/CuC7.

### 2.1.3. Le traitement sol-gel TC8

La Figure 104 schématise le recouvrement et les pénétration/distribution du traitement sol-gel dopé en acide carboxylique HC8 sur un coupon corrodé, lorsqu'il est appliqué par dip-coating -1d (Figure 104 gauche) et -2d (Figure 104 droite).

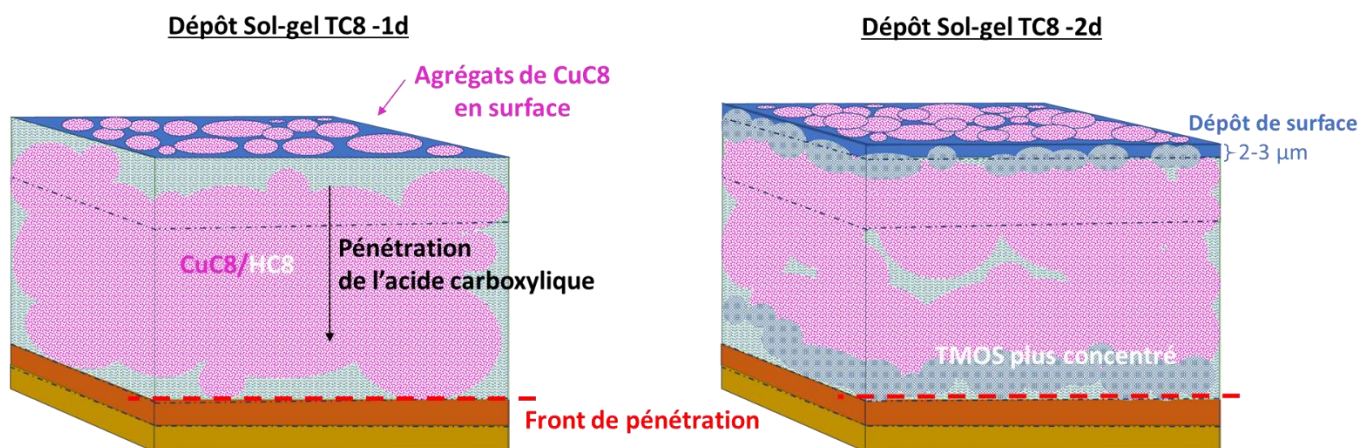


Figure 104: schémas tridimensionnels des coupons de cuivre corrodé traités par sol-gel dopé TC8 -1d et -2d indiquant le recouvrement de surface sol-gel (bleu) avec la formation d'agrégats de carboxylates de cuivre CuC8 et un dépôt de surface pour le -2d, et la pénétration du traitement dans la CPC présentant le TMOS, le mélange CuC8/HC8 (magenta) et le front de pénétration à l'interface brochantite/cuprite

En ce qui concerne les propriétés de surface, comme pour les coupons TC7, les analyses MEB et Raman en surface des coupons TC8-1d et -2d ont permis de mettre en évidence la formation d'agrégats de carboxylates de cuivre CuC8 répartis sur la totalité de la surface, plus abondants que dans le cas des coupons TC7. Dans le coupon TC8-1d la taille de ces agrégats est d'environ 10 µm de diamètre et est relativement recouvrante tandis que dans le coupon TC8-2d le recouvrement de surface par les structures CuC8 est total. Là encore, pour le coupon -2d on observe la formation d'un dépôt de surface de sol-gel sur 2 à 3 µm.

De façon similaire aux coupons traités TC7, on mesure une bonne hydrophobicité des surfaces traitées TC8-1d et -2d, avec des angles de contact moyens de 130° et 135° respectivement. De plus, la variation de couleur des surfaces mesurée est très proche de celle d'un coupon non traité, avec un  $\Delta E$  moyen autour de 5 dans les deux cas d'application.

Pour ce qui est des propriétés chimiques observées dans la CPC, on constate la pénétration du traitement sol-gel dopé TC8-1d et -2d dans la totalité de la couche de brochantite, avec un front de pénétration à l'interface avec la cuprite (profils EDS), et le même constat est fait sur le taux de pénétration du traitement (rapport Si/(Si+Cu)) que pour les coupons TC7, avec une augmentation dans les dix premiers microns de surface et une valeur de 33 % pour le coupon TC8-2d par rapport au -1d (rapport Si/(Si+Cu) de 17% pour -1d et 23,5% pour -2d), indiquant une zone plus concentrée en TMOS dans les dix premiers microns de surface particulièrement accentuée dans le coupon TC8-2d. En ce qui concerne la distribution du traitement dans la CPC, caractérisée par spectroscopie Raman, elle est homogène pour l'application -1d que ce soit pour le TMOS ou pour le mélange HC8/CuC8 alors qu'elle est davantage hétérogène pour l'application -2d où, comme pour le coupon TC7-2d, on observe une concentration plus marquée de TMOS en fond de couche à l'interface brochantite/cuprite (d'après les analyses

Raman). Dans les deux cas, une grande partie des zones z3 (10 premiers microns de surface) et z2 (brochantite) contient le mélange HC8/CuC8.

#### 2.1.4. Le traitement sol-gel TC10

La Figure 105 schématise le recouvrement et les pénétration/distribution du traitement sol-gel dopé en acide carboxylique HC8 sur un coupon corrodé, lorsqu'il est appliqué par dip-coating -1d (Figure 105 gauche) et -2d (Figure 105 droite).

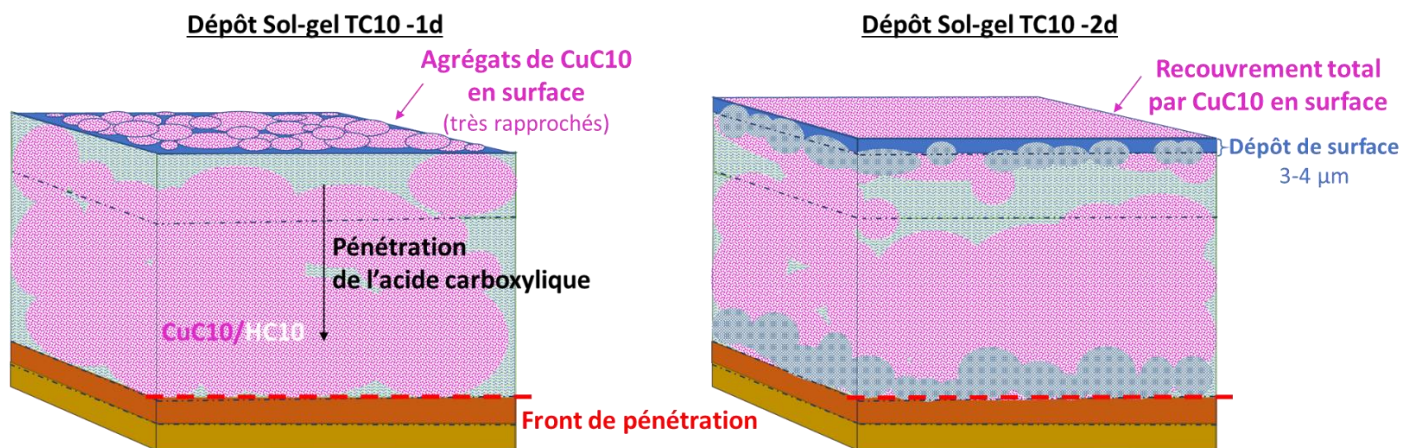


Figure 105: schémas tridimensionnels des coupons de cuivre corrodé traités par sol-gel dopé TC10 -1d et -2d indiquant le recouvrement de surface sol-gel (bleu) avec la formation d'agrégats de carboxylates de cuivre CuC10 et du dépôt de surface pour le -2d, et la pénétration du traitement dans la CPC présentant le TMOS, le mélange CuC10/HC10 (magenta) et le front de pénétration à l'interface brochantite/cuprite

En ce qui concerne les propriétés de surface, comme pour TC8, le recouvrement des coupons TC10-1d et -2d par les agrégats de carboxylates de cuivre CuC10 est quasiment total dans le cas du coupon TC10-1d puisque les agrégats sont difficilement distinguables, et total pour le coupon TC10-2d. Toujours suivant le même schéma que les autres traitements, le coupon -2d présente un dépôt de surface de sol-gel sur 3 à 4 µm.

De façon similaire aux autres traitements, on mesure une très bonne hydrophobicité des surfaces traitées TC10-1d et -2d, avec des angles de contact moyens d'environ 145° pour chacun. De même une variation de la couleur de surface est observée pour le coupon TC10-1d avec un  $\Delta E$  moyen de 6, tandis qu'une plus forte augmentation de cette variation est constatée pour le coupon TC10-2d avec un  $\Delta E$  moyen de 11.

Pour ce qui est des propriétés chimiques observées dans la CPC, on constate la pénétration du traitement sol-gel dopé TC10-1d et -2d dans la totalité de la couche de brochantite, avec un front de pénétration à l'interface avec la cuprite (profils EDS), et un taux de pénétration du traitement (rapport Si/(Si+Cu) plus important dans les dix premiers microns de surface par

rapport au reste de la CPC, ainsi que, comme pour les autres traitements, une augmentation de ce taux de surface à 35 % entre l'application -1d et -2d ( $\text{Si}/(\text{Si}+\text{Cu})$ ) de 18,2% pour -1d et 29,2% pour -2d). Quant à la distribution du traitement dans la CPC, caractérisée par spectroscopie Raman, elle est très similaire à celle observée dans le coupon TC7, plutôt homogène dans l'application -1d pour le mélange HC10/CuC10 et le TMOS, et relativement hétérogène dans l'application -2d, où l'on observe une concentration plus marquée de TMOS en fond de couche à l'interface brochantite/cuprite, avec une répartition dans la totalité de la couche brochantite où il est principalement observé dans les zones z3 et z2. Dans le cas de l'application en -2d on remarque aussi une plus faible concentration du mélange CuC10/HC10 dans la partie supérieure des dix premiers microns (z3) à l'inverse des deux autres traitements. Mais dans l'ensemble, comme pour les autres traitements, autant par l'application -1d que -2d le mélange HC10/CuC10 est observé dans la couche de brochantite.

## 2.2. Influence du nombre de dip-coating sur la distribution du traitement

Les schémas présentés plus haut permettent d'identifier des faciès similaires entre les traitements en fonction du nombre de dip-coatings, bien que dans certains cas une représentation synthétique soit plus difficile.

Dans le cas des applications -1d on constate une similitude dans la distribution des traitements sol-gel dopés pour les coupons traités TC7, TC8 et TC10. Pour tous on observe le même front de pénétration à l'interface brochantite/cuprite, avec un taux de pénétration majoritaire dans les dix premiers microns de surface. Pour tous on observe une distribution plutôt homogène du mélange  $\text{CuC}_n/\text{HC}_n$  dans la totalité de la brochantite, présent majoritairement dans les zones z2 et z3 de la CPC, alors que le TMOS est réparti dans la totalité de la couche.

Dans le cas des applications -2d il est aussi possible de conclure quant à une distribution des phases dans les CPC similaires pour tous les traitements, avec une majorité de mélange  $\text{HC}_n/\text{CuC}_n$  et de TMOS répartis dans la totalité de la brochantite, bien que cette répartition est plus hétérogène que pour l'application -1d. Tous les traitements présentent un front de pénétration qui est observé jusqu'à l'interface brochantite/cuprite et un taux de pénétration plus important dans les dix premiers microns de surface. Ce dernier est d'ailleurs plus élevé d'une fois et demie dans cette zone de surface z3 par rapport aux traitements -1d. De façon générale, pour tous les traitements -2d on observe une distribution hétérogène du mélange  $\text{CuC}_n/\text{HC}_n$  dans la totalité de la brochantite, observée jusqu'à l'interface avec la cuprite, et le TMOS davantage concentré dans les zones des dix premiers microns (z3) et en fond de

couche à l'interface avec la cuprite (fond de z2). Le coupon TC10-2d présente une différence dans la distribution du mélange CuCn/HCn dans la zone z3, où il est moins présent.

Il y a donc une certaine généralisation quant à la distribution des traitements sol-gels dopés en acides dans la CPC notamment entre les applications -1d des différents traitements avec un même schéma d'une distribution homogène du mélange CuCn/HCn dans la totalité de la brochantite et un front de pénétration qui se situe à l'interface avec la cuprite. Pour les applications en -2d la conclusion générale est similaire, à la différence du coupon TC10-2d qui présente une zone z3 de surface légèrement moins concentrée en mélange CuCn/HCn.

Ces légères différences peuvent probablement être expliquées par des différences dans les temps de séchage des différents coupons en fonction de l'acide utilisé. Ce temps diffère de l'étape de séchage contrôlé de 10 min dans la chambre de dip-coating à 40% d'humidité relative et à 20°C, qui elle fait partie intégrante du processus de traitement et d'application du sol-gel dopé. Le temps de séchage auquel il est fait référence ici correspond au temps pendant lequel le coupon traité a été laissé en contact avec l'air ambiant avant sa mise en résine pour la préparation de la coupe transverse (les coupons sont conservés dans des contenants fermés non hermétiques à l'air ambiant). Les paramètres de température et d'humidité relative ambiante peuvent alors impacter ce séchage.

C'est un paramètre qui semble influencer la pénétration du traitement sol-gel dopé dans la CPC. Il est donc important d'aborder son influence, comme suit dans la partie II ci-après, qui traite des mécanismes de pénétration des traitements sol-gels dopés dans la CPC.

## **II. Comportement du traitement sol-gel dopé en acides carboxyliques et mécanismes d'interaction avec la couche de produits de corrosion**

Dans la partie précédente les systèmes étudiés ont été décrits par des caractérisations de composition chimique et de structure cristalline qui ont permis de montrer la pénétration du sol-gel et des acides carboxyliques dans les CPC externes des coupons traités. Les composés carboxyles ont été observé sous forme acide et complexée de carboxylate de cuivre CuCn. Ces résultats vont permettre d'apporter des informations quant aux mécanismes et phénomènes réactionnels en jeu entre les acides carboxyliques des traitements sol-gels dopés et les produits de corrosion. En effet, les CPC externes, composées de brochantite sont poreuses, et l'intérêt est porté ici sur les interactions possibles entre les traitements et ces couches, en examinant d'abord les réactions à l'échelle de la surface du pore puis dans un

second temps, les mécanismes de pénétration dans les couches de produits de corrosion à l'échelle de l'ensemble de la couche. Enfin en troisième partie seront discutés les phénomènes en jeu sur le long terme, en proposant des hypothèses de fonctionnement du système couche/traitement en considérant les variations air humide air sec dans l'atmosphère.

## **1. Réactivité en fond de pores des traitements sol-gels dopés en acides carboxyliques avec la brochantite**

Les caractérisations de composition chimique (EDS) conduites sur les coupons de cuivre traités par les sol-gels dopés TC7, TC8 et TC10 ont montré la présence de silicium (Si) et de carbone (C) dans les CPCs, indicatifs de la présence des siloxanes du sol-gel et des acides carboxyliques, dans la couche de brochantite. Il est donc pertinent de se poser la question de la réaction entre les silanols, les acides carboxyliques, et la brochantite, en considérant tout d'abord les porosités de la brochantite. Celle-ci est un minéral hétérogène et poreux, qui présente des pores micro et nanométriques qui vont être considérés dans ces interactions sol-gel dopé/CPC. Dans un premier point, présenté ci-dessous, est donc examiné l'interaction entre ces divers composés à l'échelle de la surface des pores, micro et/ou nanométrique, de la brochantite.

### 1.1. Interaction entre le sol-gel et la brochantite

Afin d'évaluer l'interaction des traitements sol-gels mis en œuvre avec la couche de brochantite des coupons de cuivre traités, il est intéressant d'examiner d'abord les réactions d'un sol-gel TMOS à la surface d'un métal. En se référant à la littérature des revêtements sol-gel pour les métaux il est établi qu'une telle interaction suit un mécanisme déjà bien décrit dans la littérature [76], [78], [83], [85], [94], [173], [176]–[178].

Ainsi lorsque le sol-gel est appliqué par dip-coating sur une surface métallique le processus de formation du film fin de gel (~100 nm) peut être schématisé comme suit [87](Figure 106) :

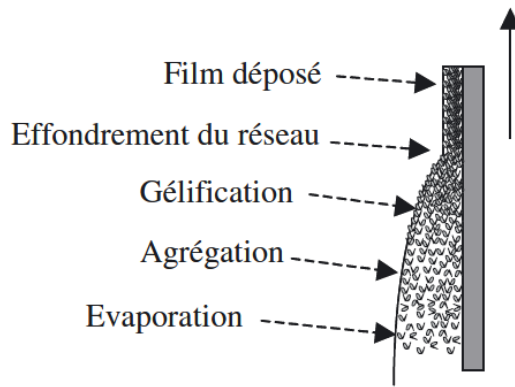


Figure 106: étapes de formation d'un film de sol-gel à la surface du métal par application par dip-coating [87]

Pendant le dip-coating puis le séchage, il se produit une réticulation du TMOS, puis une évaporation d'eau, suivie de l'agrégation des molécules de silice à la surface du métal. Enfin il y a gélification du sol, qui s'accompagne de l'effondrement du réseau et de la déposition du film par formation de liaisons covalentes entre les silanols et le métal.

A l'échelle des molécules, il se produit une polycondensation des particules de silice comme cela a été décrit précédemment (cf partie I.1.2.1). Pour rappel, lors de la réticulation des TMOS, il y a hydrolyse des alkoxydes. Dans le cas d'une surface métallique les groupes silanols présents au sein du réseau tridimensionnel de Si-O-Si formé par la réticulation, vont alors réagir avec les groupes hydroxyles adsorbés à la surface du métal, formant des liaisons hydrogènes faibles et temporaires [78]. Ce n'est qu'ensuite lors du séchage, que les liaisons fortes covalentes métalo-siloxane vont se former par condensation (Figure 107) :

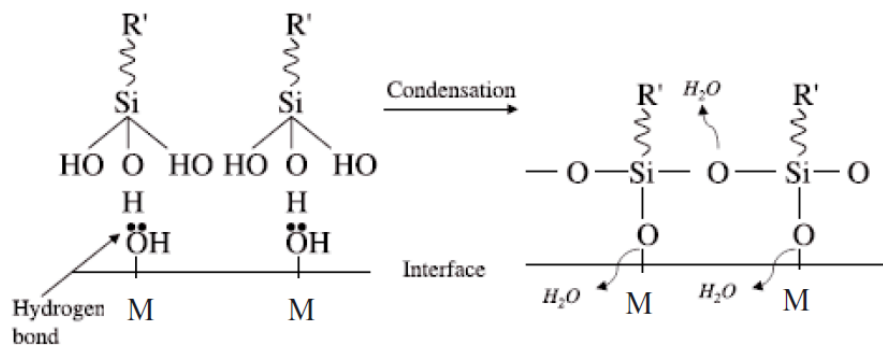


Figure 107: schéma simplifié du mécanisme de réaction d'adhésion du sol-gel à la surface du métal par formation de liaisons hydrogènes puis condensation entre les hydroxydes métalliques et les silanols [78]

Les caractéristiques d'adhésion du dépôt sur le substrat métallique vont donc dépendre de l'établissement de ces liaisons mais aussi des caractéristiques physiques (topographie) et physico-chimiques (mouillabilité) du substrat.

Cependant, dans cette étude, le substrat n'est pas un métal nu, mais un métal corrodé présentant une couche d'oxyde de cuivre en surface, la brochantite,  $\text{Cu}_4\text{SO}_4(\text{OH})_6$ , formée sur



une centaine d'années. Celle-ci est poreuse et présente épaisseur d'environ 50  $\mu\text{m}$ . La matrice sol-gel va donc interagir avec cette couche poreuse, qui représente un volume conséquent par rapport à l'échelle des particules de silice, impliquant des interactions entre le sol-gel et la surface des pores de la brochantite. Afin de pouvoir évaluer la réaction du sol-gel TMOS avec la brochantite il est donc fondamental de considérer la porosité de la couche de brochantite aux échelles micro- et nanométriques.

Si l'on s'intéresse à l'échelle de la maille de la brochantite, qui est un minéral à maille monoclinique, la structure prismatique dans laquelle les atomes de cuivre (Cu) sont piégés, au centre des octaèdres  $\text{CuO}_6$  ne dispose pas de groupes hydroxyles (OH) libres de réagir avec les silanols comme dans le cas de la condensation du TMOS à la surface d'un métal. Les hydroxyles de la brochantite sont situés aux extrémités des octaèdres  $\text{CuO}_6$  et des tétraèdres  $\text{SO}_4$ , liés par des liaisons covalences fortes. Les travaux de Schmidt et Lutz de 1992 [179] en particulier, étudient les énergies des différentes liaisons en jeu dans la brochantite et montrent que les interactions entre les OH au sein d'un monocristal de brochantite sont trop fortes pour permettre la liaison des OH avec d'autres molécules extérieures. De fait, ces groupes OH ne sont pas susceptibles de réagir avec les silanols du réseau sol-gel TMOS. La réaction entre le sol-gel et la brochantite ne va donc pas suivre le même mécanisme que sur un métal nu. Il n'y a pas formation de liaisons fortes entre les silanols du réseau de siloxanes et la brochantite.

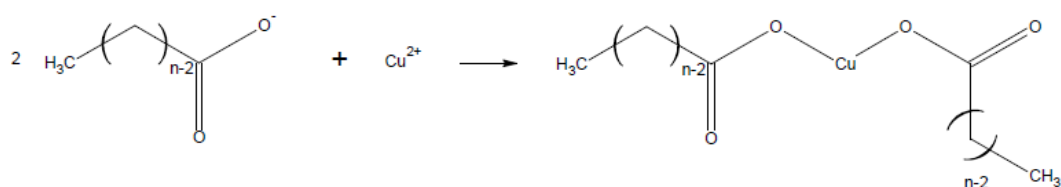
La matrice sol-gel, constitué d'un réseau de siloxanes partiellement réticulés lorsque le dip-coating est effectué, va donc pénétrer dans les différentes porosités de la brochantite, puisque de taille nettement inférieure à la taille des pores de la brochantite. Il n'y a cependant pas formation de liaisons chimiques avec la surface à l'intérieur des porosités de la brochantite du fait de l'absence de groupements OH disponibles à sa surface. Il y a alors, à priori, formation d'un réseau tridimensionnel de sol-gel dans les pores, qui se condense en surface à l'intérieur des pores de la brochantite et remplit progressivement l'ensemble de la porosité de la couche

En outre, il faut également considérer la porosité du sol-gel TMOS, qui présente une forte quantité de pores nanométriques, et permet ainsi son dopage avec les acides carboxyliques utilisés dans cette étude. La présence des acides dans la matrice sol-gel, et donc dans les pores de la brochantite, implique alors des interactions entre les acides et la brochantite. La répartition des acides au sein du sol-gel a été analysée en première partie (cf partie I.1.2.2.), montrant que les acides étaient à 50% protonés et 50% déprotonés dans le sol, ce qui conduit à la formation d'agrégats d'acides de petite taille (entre 50 et 150Å de diamètre) dans la matrice TMOS. C'est ce point qui est examiné ci-dessous.

## 1.2. Interaction entre la brochantite et les acides carboxyliques

Les analyses de structure cristalline des coupons traitées ont montré qu'il y avait formation de carboxylates de cuivre dans la couche de brochantite. En effet, la brochantite en présence d'eau et en milieu acide va se dissoudre, libérant ainsi des ions  $\text{Cu}^{2+}$ .

Une étude de Fitzgerald et al. explique les mécanismes de précipitation et dissolution des produits de corrosion du cuivre en particulier de la brochantite [2]. Les ions  $\text{Cu}^{2+}$  dissous dans l'eau peuvent alors réagir avec les acides carboxyliques. De multiples études ont montré la réaction de complexation entre les ions cuivre II et les acides carboxyliques produite par un mécanisme de dissolution reprécipitation du minéral [49], [60]–[63], [180]. Cette réaction conduit à la formation d'une couche protectrice hydrophobe, comme cela a été présenté dans le premier chapitre. Une étude de L'hérone et al. de 2019 en particulier [181], sur l'étude de l'interaction entre les produits de corrosion du cuivre et l'acide décanoïque, montre la formation de décanoate de cuivre protecteur dans la brochantite, par dissolution reprécipitation de cette dernière. Bien que l'acide décanoïque dans l'étude considéré soit dissous dans un mélange eau : éthanol (50:50 V) et non eau : acétone (67:33 V) en présence de TMOS comme dans le cas de cette étude, la réaction est identique du fait de la présence d'eau dans les porosités. La solution porale présente des pH intrinsèques probablement autour de 4,65 dans ces deux types de conditions, provoquant les mêmes mécanismes de dissolution de la brochantite. Il se produit alors la réaction suivante :



Cette réaction conduit à la formation de complexes organométalliques qui vont précipiter à la surface de la brochantite ( $\text{Cu}_4\text{SO}_4(\text{OH})_6$ ) à l'échelle des pores micrométriques et nanométriques. Il y a alors formation des complexes carboxylates de cuivre  $\text{CuCn}$  à la surface des pores, comme représenté sur la Figure 108 ci-dessous :

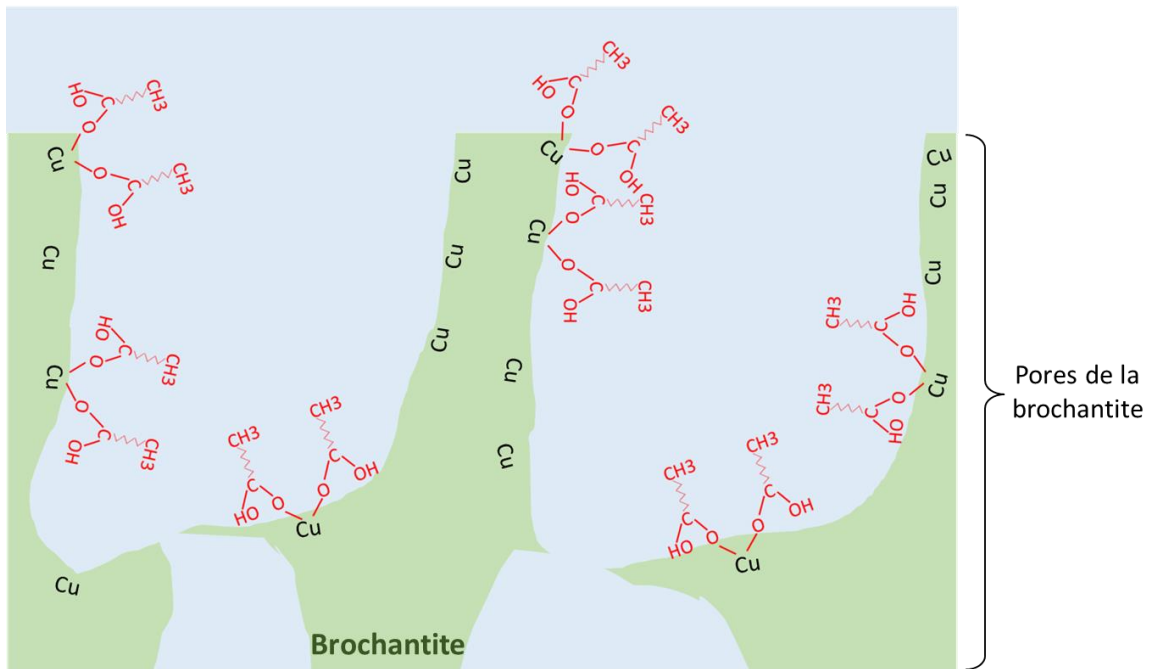


Figure 108: disposition des carboxylates de cuivres précipités à la surface de la brochantite  $Cu_4SO_4(OH)_6$  dans les pores (en présence d'eau dans les pores)

### 1.3. Interaction entre la brochantite et le sol-gel dopé en acides carboxyliques

Dans le cas d'étude présenté, les pores de la brochantite sont donc en présence de silanols et d'acides carboxyliques. Il y a alors d'une part la formation du réseau de sol-gel poreux réticulé à la surface du pore, mais aussi la formation de carboxylates de cuivres entre les acides présents dans le sol et qui sont entrés en contact avec la brochantite dissoute, toujours en surface du pore.

## **2. Mécanismes de pénétration des traitements sol-gels dopés en acides carboxyliques et réaction entre les carboxylates et les couches de produits de corrosion à l'échelle de l'ensemble de la couche**

Les résultats présentés dans le chapitre précédent ont permis de mettre en avant la pénétration des traitements sol-gels dopés dans la couche de produits de corrosion des coupons de cuivre, caractérisée par des analyses de composition chimique (EDS) et de structure cristalline (Raman) montrent la présence combinée de silicium (Si) et de carbone (C) (sous forme d'acide carboxylique protoné et déprotoné et de carboxylate de cuivre) répartis de façon hétérogène dans la couche de brochantite. Les analyses de composition chimique ont par ailleurs permis de mettre en avant une profondeur de pénétration du traitement

indépendante de la longueur de chaîne de l'acide carboxylique et du nombre de dip-coatings (cf Tableau 28, chap.3). Cependant elles ont aussi montré que la quantité de silice (taux de Si) dans la couche de brochantite était dépendante du nombre de dip-coatings et de la viscosité du sol (cf Tableau 29 et Tableau 35, chap.3).

Ces différents facteurs (longueur de chaîne de l'acide carboxylique, nombre de dip-coatings et viscosité du sol) et leur influence sur la pénétration dans les CPC (à l'échelle de la couche, ~ 50 µm) sont examinés ci-dessous, afin de proposer des hypothèses pour les mécanismes impliqués lors de la pénétration des traitements sol-gel dopés en acides dans les CPCs.

### 2.1. Description des processus physico-chimiques en jeu lors de la pénétration et de la réaction du traitement sol-gel dopé avec la couche

Dans cette partie sont examinés les CPCs des coupons traités par les sol-gels TC7, TC8 et TC10 appliqués par dip-coating dans les conditions standard de cette étude, pour une gamme de viscosité de référence comprise entre 0,002 et 0,004 Pa.s, obtenue pour des temps de synthèse des sols à 50°C rappelés ici, de 100 min pour le TC7, 60 min pour le TC8 et 120 min pour le TC10. Le séchage des coupons est fait en conditions contrôlées à 40% d'humidité relative et à 20°C.

Le mécanisme de la pénétration du traitement dans la CPC repose d'une part sur la porosité du sol-gel dopé et d'autre part sur celle de la couche de brochantite. Comme expliqué plus haut, lors du dip-coating le sol est encore un liquide visqueux dans lequel les réactions d'hydrolyse et de condensation sont déjà en cours et forment des particules de silice de différentes tailles dans lesquels sont piégés les agrégats de molécules acides carboxyliques. Le sol dopé va alors pénétrer dans les porosités de la brochantite et va réagir suivant les mécanismes de réaction entre le sol-gel dopé et le fond d'un pore (micro et nanométriques) de brochantite précédemment décrits dans le point 1.1.3. La porosité de la couche de brochantite présente à la surface des cuivres corrodés utilisés dans cette étude a été étudiée dans une étude antérieure [182]. Les analyses de porosité mercure conduites ont permis de révéler une porosité mixte, avec des pores majoritairement compris entre 1 nm et  $10^3$  nm de diamètre et en plus faible quantité entre  $10^3$  et  $10^6$  nm de diamètre. La localisation de ces différentes gammes de porosités dans la couche reste cependant encore indéterminée. Cependant les images MEB de la couche semblent indiquer une distribution relativement homogène des porosités micrométriques (cf Figure 83, chap.3).

Dans la partie qui suit, l'intérêt est porté sur la pénétration de la matrice sol-gel dopée à l'échelle de la totalité de la couche de brochantite (40  $\mu\text{m}$ ). On considère alors les différents constituants du sol : l'eau, l'acétone, les silanes partiellement polymérisés lors de la synthèse à 50°C, le méthanol formé par hydrolyse des alcoxydes, et les acides carboxyliques (protonés et déprotonés).

### 2.1.1. Processus en jeu lors d'une application par dip-coating simple (-1d)

#### Etape 1 : le dip-coating et la pénétration par convection du sol dans la brochantite

Lors de l'application du sol-gel par dip-coating, la couche de brochantite du coupon trempé se remplit de sol (eau, acétone, particules de silicium nanométriques partiellement polymérisés, méthanol et acides carboxyliques). Tous les composés du sol sont donc entraînés par convection dans les porosités de la brochantite, l'eau et le TMOS étant tous deux hydrophiles et ayant un comportement similaire, et les acides carboxyliques étant liés aux silanols par des liaisons hydrogène faibles [183]. Cette première étape de remplissage des pores est représentée sur la Figure 109 notée étape 1. La couche de brochantite est alors remplie de particules de silice partiellement réticulées, de solvants et d'acides carboxyliques.

Pour rappel, le sol synthétisé est composé de TMOS/Acétone/H<sub>2</sub>O avec un ratio de 1/4/0,34/8. Dans cette formulation le rapport volumique H<sub>2</sub>O/Acétone est de 67/33, et l'acide carboxylique présente alors un pK proche de 6,7- 7, comme indiqué en Figure 99 (pKa de l'acide carboxylique en fonction du pourcentage pondéral d'acétone), soit des acides carboxyliques présents à 50% protonés et 50% déprotonés (cf équation 1), disposés en agrégats soit avec les COOH vers l'extérieur pour les acides protonés, soit avec les COO<sup>-</sup> vers l'intérieur pour les acides déprotonés.

Dans cette partie relative à la pénétration du traitement sol-gel dopé en acide carboxylique dans les CPC, les schémas sont décrits suivant une même méthode. Les schémas représentent une CPC en coupe transversale, avec la cuprite (orange) en bas de l'image, puis la brochantite (vert clair) comprenant des porosités. Le sol liquide, composé du TMOS et des solvants, est représenté en bleu clair, indicatif d'un liquide qui pénètre dans les pores de la brochantite. Les acides contenus dans le sol sous forme d'agrégats sont représentés par des ronds, soit bleu clair pour les acides déprotonés, soit jaune pour les acides protonés. Si les acides sont complexés en carboxylates de cuivre Cu<sub>n</sub> ils sont représentés par des ronds magenta. Si les acides ne sont pas ionisés, ils sont représentés par des ronds bleu foncé. Les siloxanes partiellement réticulés sont représentés par des filaments bleus pour les applications -1d et rouge pour les applications -2d.

① Etape 1 : dip-coating et pénétration du sol (siloxanes et acides) dans la brochantite  
Acides 50% protonés et 50% déprotonés

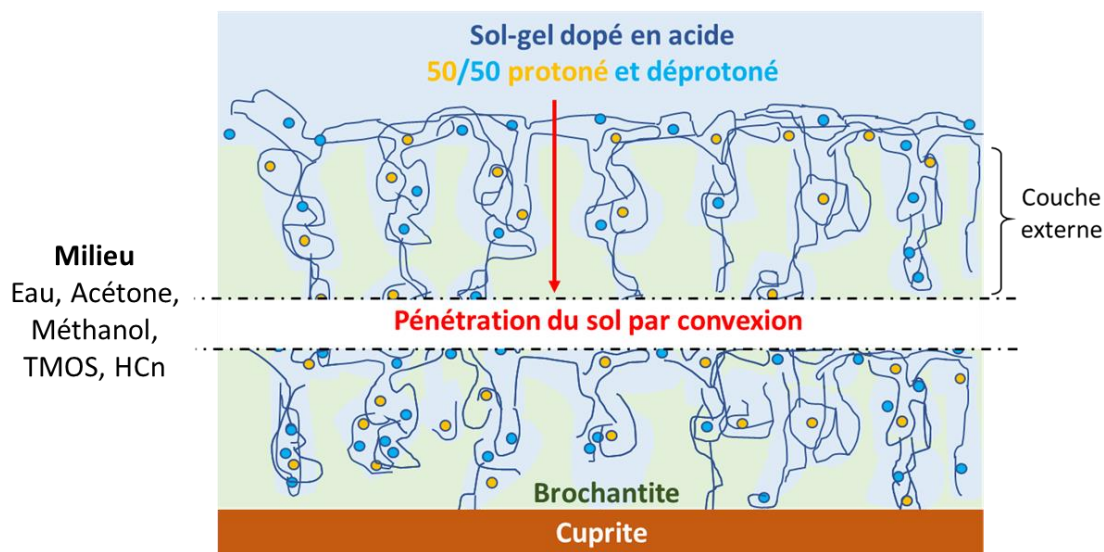


Figure 109 : étape 1, schéma de pénétration et distribution du sol-gel dopé en acides carboxyliques dans la couche de brochantite, avec indication des siloxanes partiellement condensés (filaments bleus) et des agrégats d'acides sous forme protonée (cercle jaune) et déprotonée (cercle bleu) présents à 50% chacun dans la couche

La matrice sol-gel dans les pores de la brochantite est alors en cours de condensation (du fait de l'évaporation de l'eau) et piège au fur et à mesure les acides carboxyliques dans son réseau tridimensionnel de silice réticulés. Les acides carboxyliques sont donc en partie piégés dans les porosités du sol et en partie en présence des solvants du sol dans les pores de la brochantite.

Après la première étape de dip-coating, s'en suit une étape de séchage contrôlé (10 min à 40% d'HR et 20°C), au cours de laquelle vont s'évaporer les solvants acétone, méthanol, et eau, qui vont ressortir des pores de la brochantite vers la surface. Cette évaporation va se faire suivant un certain ordre, décrit dans les étapes successives du séchage du coupon comme suit. Ces étapes s'appuient sur les phénomènes observés dans les monolithes comme précédemment décrits lors de l'explication relative à la maturation du gel, avec la considération de l'évolution du pKa de l'acide en fonction de l'évaporation des solvants volatiles, l'acétone et le méthanol (cf partie I.1.2.).

Etape 2 : le séchage contrôlé et l'évaporation de l'acétone et du méthanol

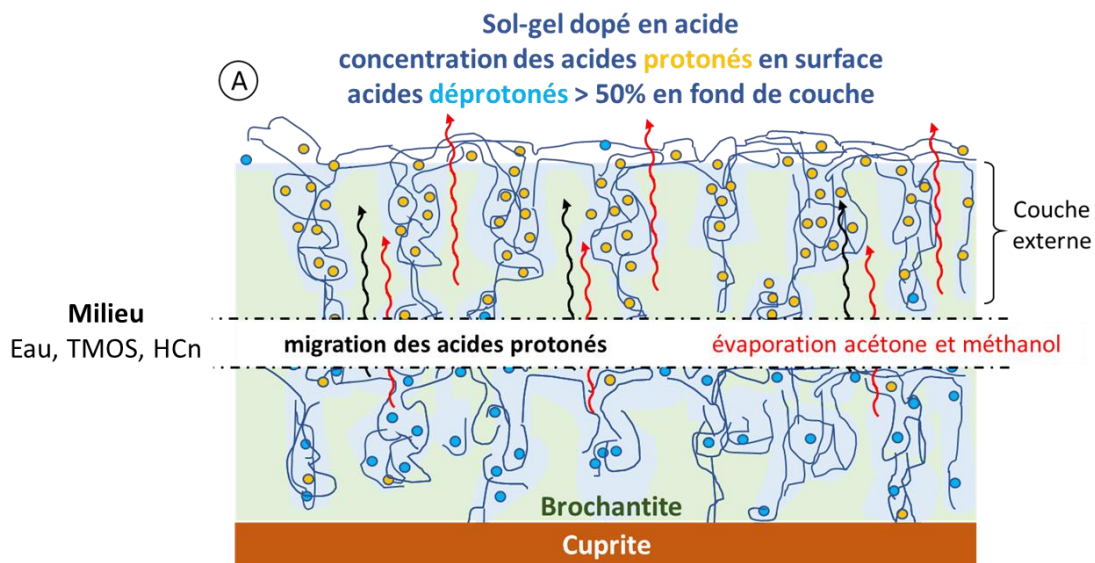
L'acétone et le méthanol vont s'évaporer en premier, très rapidement après le dip-coating. Mais les acides carboxyliques étant plus solubles dans l'acétone, et dans une moindre mesure le méthanol, que dans l'eau [175], on peut transposer le raisonnement tenu sur le séchage des monolithes de sol-gel dopés, et supposer qu'une partie des acides protonés COOH est entraînée avec l'acétone et le méthanol vers la surface. Plus la chaîne alkyle de l'acide

carboxylique est longue, plus ce phénomène va être marqué. Un tel mécanisme expliquerait la présence des traitements sol-gels TC7, TC8 et TC10 observée plus abondante dans les 10 premiers microns de surface de la couche de brochantite lors des caractérisations de composition chimique des coupes transversales des coupons traités (profils EDS).

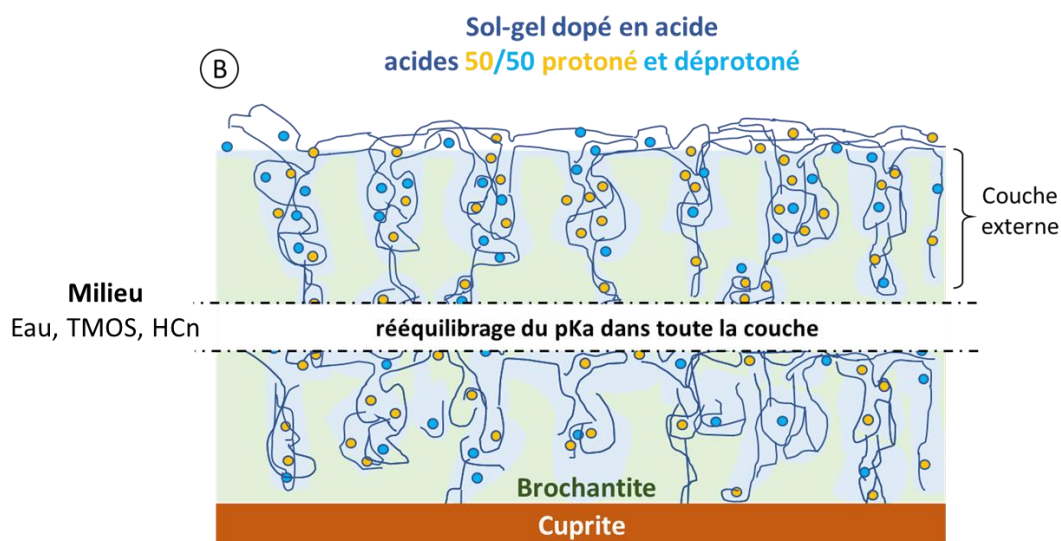
Il y a trois étapes de l'évaporation de ces deux solvants à considérer :

- *Etape 2A* (Figure 110 étape 2A) : évaporation de l'acétone et du méthanol dans la totalité de la couche et migration des acides protonés vers la surface. La partie supérieure de la couche de brochantite est alors plus concentrée en acides protonés, ce qui conduit à une tendance de l'acide majoritairement déprotoné dans le reste de la couche ;
- *Etape 2B* (Figure 110 étape 2B) : une fois l'acétone et le méthanol complètement évaporés, il y a une homogénéisation du pK dans la totalité de la couche de brochantite . le pK de l'acide dans le milieu est alors proche de 6,7-7 et le pH du milieu eau/TMOS est proche de celui de l'eau, de 7 [159]. Les acides dans le milieu sont alors à 50/50 protonés/déprotonés, dans toute la couche ;
- *Etape 2C* (Figure 110 étape 2C) : en parallèle de ces processus, les carboxylates encore répartis dans la couche de brochantite, et non piégés dans le réseau réticulé de silice, en présence d'eau, vont réagir avec la brochantite dissoute et former des complexes organométalliques qui vont alors être détectés dans la totalité de la couche.

- ② Etape 2A : évaporation de l'acétone et du méthanol et entrainement des acides déprotonés vers la surface  
Acides majoritairement protonés en surface et déprotonés dans le reste de la couche



Etape 2B : rééquilibrage du pKa dans la couche de brochantite  
Acides à 50/50 protonés et déprotonés dans la couche



Etape 2C : complexation des acides déprotonés dans la couche de brochantite

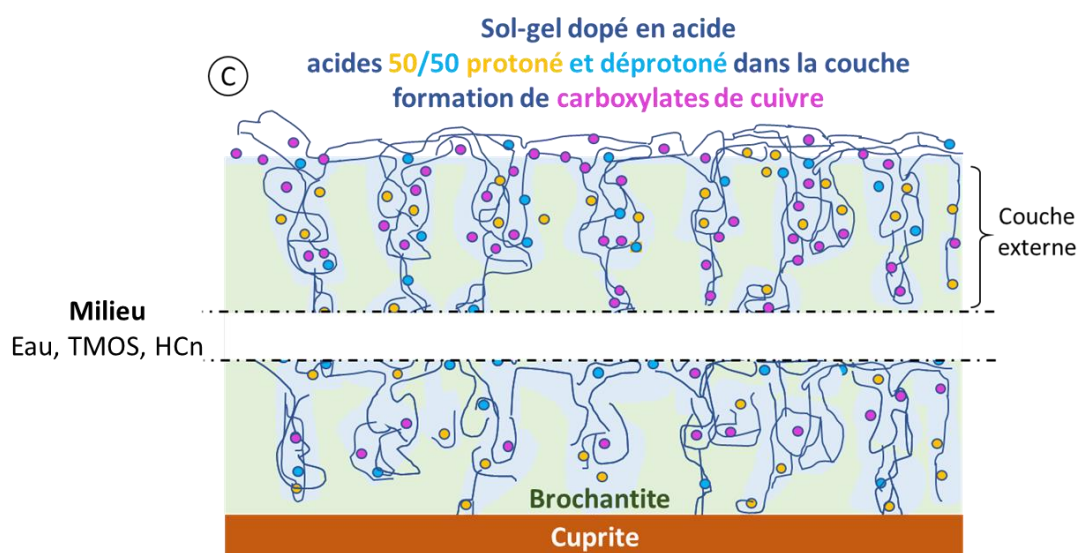


Figure 110 : étape 2, schéma du séchage contrôlé lors de l'évaporation de l'acétone et du méthanol indiquant la migration des agrégats d'acides protonés dans la couche externe de brochantite (2A) puis du rééquilibrage du pKa dans la couche (2B) et de la complexation des acides déprotonés encore présents dans la couche (acides complexés en magenta) (2C)

### Etape 3 : le séchage contrôlé et l'évaporation de l'eau

Enfin, c'est l'eau qui s'évapore en dernier si les conditions environnementales induisent des conditions favorables pour que ce processus puisse se produire en fond de couche. Cependant il faut tenir compte de la présence d'eau interstitielle qui, malgré une grande quantité d'eau évaporée, va rester piégée dans le réseau de silice en quantité plus importante plus en profondeur en fond de couche [184]. Cette eau interstitielle va modifier le pH du milieu.



De façon analogue au séchage des sol-gels expliqué précédemment (cf partie I.1.2.), il faut alors considérer dans le milieu en présence d'eau, un pH de 4,65 équivalent à la valeur du pKa de l'acide carboxylique HCn dans l'eau. Le calcul selon l'équation 1 conduit ainsi à un rapport (anion)/(acide) de 1, soit à une proportion d'acide 50% protoné et 50% déprotoné (Figure 111 étape 3).

En fonction de l'évolution de la proportion en eau dans les pores du sol-gel piégeant les acides, ces derniers sont présents dans la couche de brochantite sous forme d'agrégats d'acides 50% protoné et 50% déprotoné ou sous forme d'agrégats non ionisés.

- ③ Etape 3 : évaporation de l'eau  
Acides en agrégats et complexes majoritaires dans la couche de brochantite

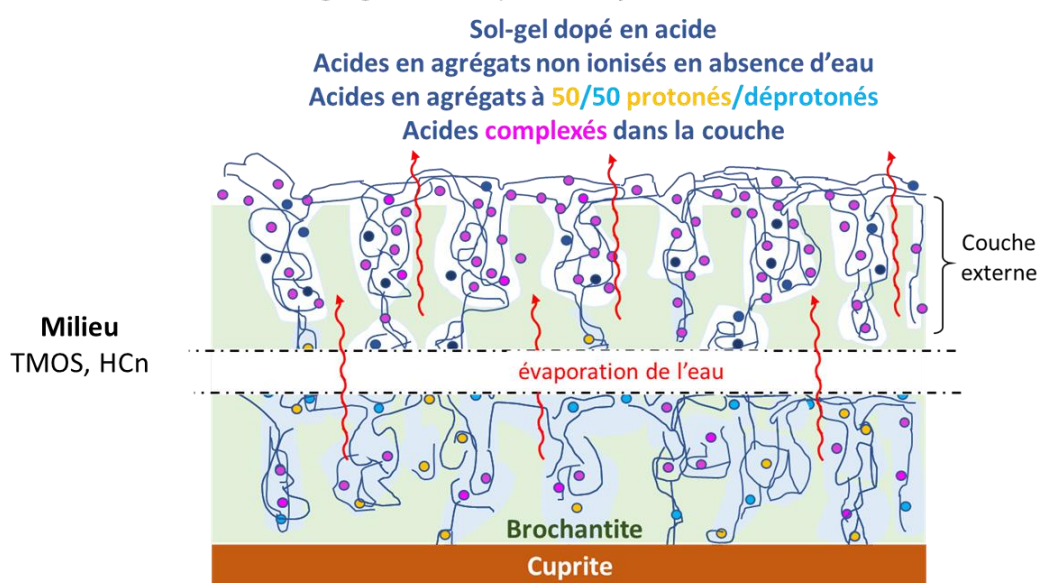


Figure 111 : schéma de la quatrième étape du séchage contrôlé indiquant la majorité des acides rassemblés en agrégats non ionisés (bleu foncé) ou 50/50 protonés/déprotonés et complexés (magenta) dans la couche lors de l'évaporation de l'eau (étape 3)

Le mécanisme en trois étapes présenté ci-dessus pourrait ainsi expliquer la plus forte concentration en sol-gel dopé en acide carboxylique et en carboxylates de cuivre observée dans la couche externe de brochantite (et en particulier dans les dix premiers microns de surface), de même que la présence du mélange HCn/CuCn détecté dans la totalité de la couche de brochantite comme le montrent les profils EDS des coupes transverses et les cartographies Raman. Un tel mécanisme tend aussi à indiquer la formation d'un réservoir en acides carboxyliques dans la couche de brochantite.

Les phénomènes présentés ici montrent une influence des solvants dans le comportement du traitement sol-gel dopé et de sa pénétration dans la couche de brochantite, qui va dépendre du pH de l'environnement dans lequel sont contenus les acides carboxyliques.

Mais de façon générale, lors de ces étapes de séchage, les solvants acétone et méthanol s'évaporent rapidement tandis que l'évaporation de l'eau est plus lente, permettant aux réactions de polymérisation et condensation des silanols de se poursuivre. Ces réactions vont donc avoir lieu entre particules de silice réparties dans la totalité de la brochantite, conduisant à la formation d'un réseau tridimensionnel dans la totalité des pores de la couche. La réticulation se fait donc entre les siloxanes dans les pores de surfaces et ceux dans les pores plus en profondeur, consolidant ainsi la tenue du sol-gel à la couche de brochantite.

### 2.1.2. Processus en jeu lors d'une application par deux dip-coatings (-2d)

En ce qui concerne l'influence du nombre de dip-coatings, il a été montré que les traitements TC7, TC8 et TC10 -2d présentaient un taux de pénétration du silicium (Si) plus important que les traitements -1d et s'accompagnaient d'un dépôt de surface (1 à 4  $\mu\text{m}$ ) du revêtement sol-gel au-dessus de la couche de brochantite (cf Tableau 28 et Tableau 29, chap.3). On peut alors se poser la question de la condensation des siloxanes du sol-gel lors du second dip-coating ainsi que de son interaction avec les siloxanes encore en cours de condensation du premier dip-coating.

Dans la littérature, diverses études se penchent sur l'influence du nombre de dip-coatings sur l'épaisseur du dépôt du revêtement sol-gel. Elles montrent l'augmentation de l'épaisseur de ce film fin de surface avec le nombre de dip-coatings [185][88]. Notamment dans l'étude de Tripathy de 2012 [185] sur l'évolution de l'épaisseur du revêtement de  $\text{SnO}_2$  déposé sur un substrat de verre par procédé sol-gel et appliqué par dip-coating, il est clairement démontré que l'épaisseur du dépôt augmente avec le nombre de dip-coating comme reporté sur la Figure 112. Plusieurs études concluent en effet quant à l'augmentation linéaire de l'épaisseur du dépôt en fonction du nombre de dip-coatings [88], [186].

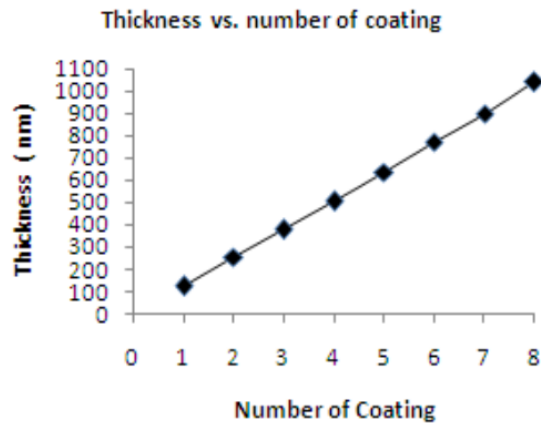
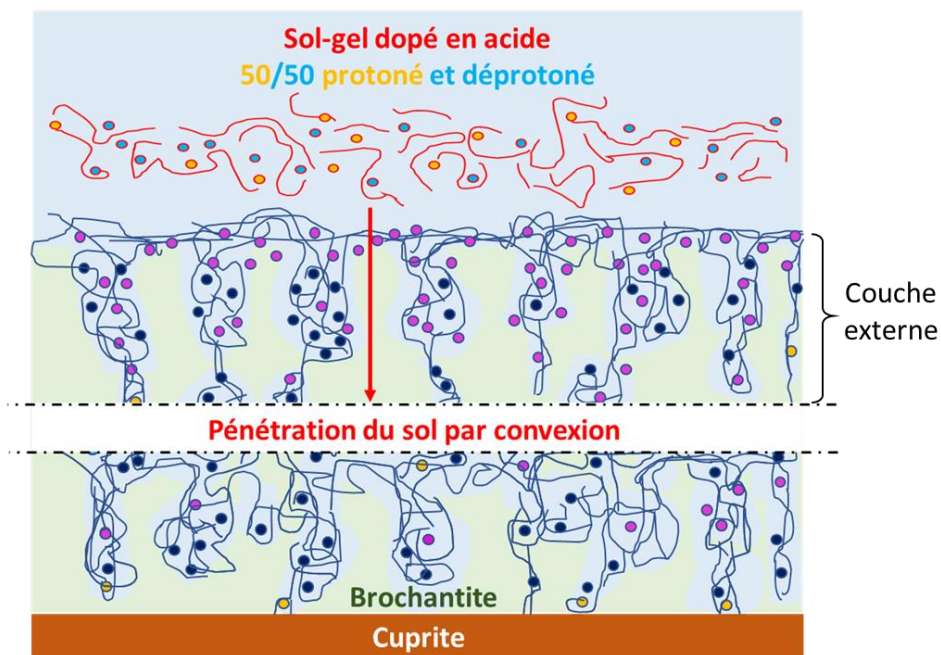


Figure 112 : évolution de l'épaisseur du revêtement de SnO<sub>2</sub> déposé par dip-coating sur un substrat de verre en fonction du nombre de dip-coatings, d'après l'étude de Tripathy [185]

En s'appuyant sur ces travaux et sur les observations faites sur les coupons traités, il est possible d'expliquer le dépôt de surface des traitements -2d au-dessus de la CPC. En effet, si l'on considère d'abord l'application -1d, lors de ce premier dip-coating puis premier séchage en conditions contrôlées, le sol-gel dopé, et notamment les siloxanes, ont déjà partiellement rempli les pores de la brochantite. A cela s'ajoute la précipitation des carboxylates de cuivre (CuCn) dans la brochantite également obtenue à la suite de ce premier séchage. Ces deux facteurs combinés expliquent une certaine obstruction des pores de la brochantite. De fait, hypothétiquement, lors du second dip-coating, la pénétration du sol dans les porosités est rendue plus difficile. Le sol va alors en partie rentrer dans les pores de la couche, mais aussi rester en surface du premier réseau de silice déposé. Ceci va conduire à la formation d'un dépôt de surface, au-dessus de la CPC, recouvrant le premier dépôt et les CuCn déjà précipités (Figure 113 B).

On peut toutefois considérer que mis à part ce dépôt de surface, la quantité de sol qui, lors du second dip-coating, a réussi à pénétrer dans les porosités de la brochantite va se comporter selon les mêmes processus que lors du premier dip-coating, avec des étapes successives de séchage et d'évaporation des solvants comme présenté dans la Figure 113.

- (A) Etape 1 : 2<sup>ème</sup> dip-coating et pénétration du sol (siloxanes et acides) dans la brochantite  
Acides 50% protonés et 50% déprotonés dans le sol



- (B) Etapes 2 et 3 : évaporation des solvants et dépôt de surface au-dessus de la CPC  
Acides majoritairement en agrégats et complexés

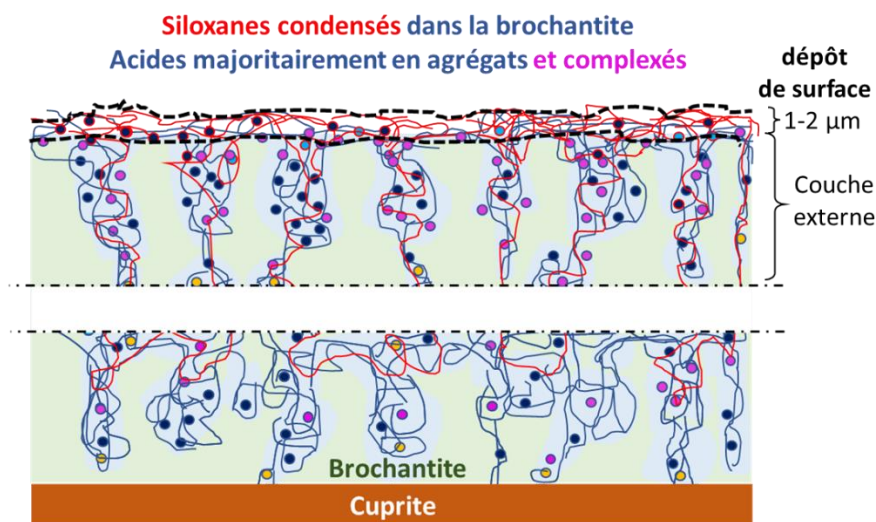


Figure 113 : mécanisme proposé pour la formation du film fin de sol-gel par-dessus la CPC dans les traitements -2d (condensation des silanes du second dip-coating en rouge), avec l'étape A de pénétration du sol dopé en acides (agrégats 50/50 protonés/déprotonés en jaune et bleu) dans les porosités de la brochantite et l'étape B correspondant à l'évaporation des solvants conduisant à la formation du dépôt au-dessus d'une couche de brochantite remplie majoritairement d'agrégats d'acides non ionisés (bleu foncé) et complexés (magenta)

En conclusion, le nombre de dip-coating induit principalement une augmentation de la quantité de silice et de carboxylates déposés dans la couche de brochantite, lors l'application -2d par rapport à l'application -1d. En effet, comme cela a été expliqué précédemment, lors du second

dip-coating, les porosités de la brochantite sont davantage remplies par les particules de silice et acides carboxyliques déjà ajoutées. Ceci expliquerait les taux de pénétration de Si et C supérieurs observés dans les traitements -2d, comme le montrent les profils EDS des coupes transversales.

## 2.2. Effet de la viscosité sur la pénétration du sol-gel dopé

Les caractérisations de composition chimique (EDS) menées sur les coupons traités suivant les deux viscosités ici considérées, très basse et très élevée (0,0015 et 0,024 Pa.s), ont permis de mettre en avant l'influence de la viscosité sur la quantité de sol-gel dopé dans la couche de brochantite et sur l'épaisseur du film fin de sol-gel déposé au-dessus de la CPC. Il est donc intéressant de comprendre l'influence de la viscosité sur les mécanismes de pénétration des silanes et de formation des carboxylates dans la couche de brochantite.

Pour cela, il faut d'abord considérer l'effet de la modification de la viscosité du sol sur sa réticulation. Une viscosité équivaut à un certain degré de polymérisation des particules de TMOS, et donc des particules de silice réticulés de tailles plus ou moins grandes. En travaillant à des viscosités très basses ou très élevées, correspondants aux temps proches des temps initial et final (proche du temps de gel) de la synthèse, c'est donc le degré de polymérisation qui est impacté et qui influence la pénétration du traitement dans couche de brochantite.

### 2.2.1. La pénétration du sol-gel très peu visqueux

Les caractérisations de composition chimique (EDS) menées sur les coupons traités suivant une viscosité très faible (0,0015 Pa.s), ont montré un taux de pénétration du traitement nul à très bas (en fonction des coupons traités TC7 ou TC8 respectivement) dans les CPCs.

En s'intéressant aux travaux de Yang et al. de 2004, qui étudient la condensation du TMOS et la tailles des particules de silice du sol à base de TMOS dans un milieu eau/HCl en fonction de la viscosité du sol, il est montré qu'un sol très peu visqueux est encore en phase de nucléation. L'étude montre ainsi que les particules de silice sont majoritairement assemblées en agrégats de quelques nanomètres à quelques centaines de nanomètres et tout au plus agrégées en chaînes de quelques micromètres, mais pas encore condensées [170]. Les auteurs montrent que pour des temps inférieurs à 30 min correspondant à une viscosité inférieure à 10 cP (soit 0,01 Pa.s) les particules sont de taille minime, inférieure à 100 nm (Figure 114).

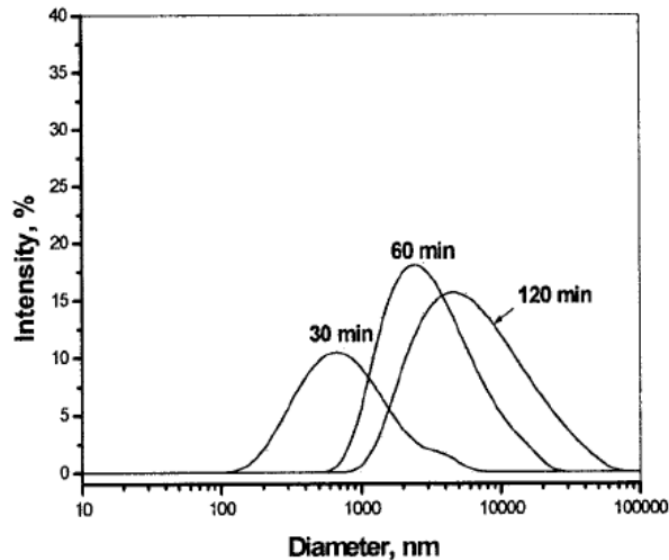


Figure 114 : distribution et taille des particules pendant la formation du sol-gel TMOS en condition de catalyse acide avec TMOS/HCl aqueux [170]

Les petites molécules de silice, faiblement agrégées vont alors plus facilement pénétrer dans les porosités de la brochantite, entraînées par convection avec l'eau.

Des travaux de Park et al. de 1998 montrent par ailleurs que pour des viscosités inférieures à 10 cP (soit 0,01 Pa.s), les particules primaires de TEOS ne peuvent pas s'agglomérer ni participer à la polymérisation, conduisant à l'absence de formation du film de xérogel par application du sol en spin-coating à la surface de wafers de silicium type p[187]. En supposant que le TMOS agit de façon similaire au TEOS, et en tenant compte d'une possible modification de cette valeur limite de viscosité du fait du dopage en acide carboxylique, il est alors possible d'envisager que le TMOS dopé en acide carboxylique à trop faible viscosité ne réticule pas ou très peu. Lors du séchage, la réticulation va alors se faire principalement dans les pores en profondeur de la couche de brochantite, mais ne sera pas suffisante pour permettre la réticulation entre les particules de silice dans les pores plus profonds et les pores de surface, qui aurait permis au sol-gel de rester dans les porosités de surface de la brochantite.

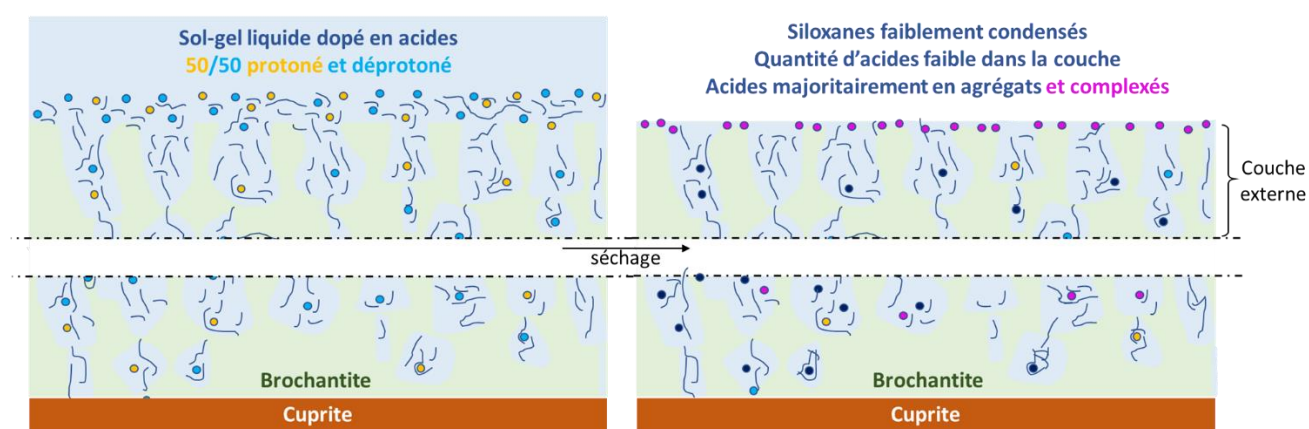
Ceci expliquerait pourquoi, à très faible viscosité (0,002 Pa.s), le taux de pénétration du sol-gel TMOS dans la couche de brochantite ( $\text{Si}/(\text{Si}+\text{Cu})\%$ ) est nul ou très faible pour l'application -1d, la réticulation n'ayant pas lieu ou presque pas, puisque les particules de silice vont avoir tendance à rester sous forme de monomères, empêchant donc toute tenue du sol-gel dans les porosités de surface de la brochantite. Cette faible condensation des silanols est aussi la raison pour laquelle, même dans l'application -2d, il n'y a pas formation d'un dépôt de surface.

En outre, les molécules d'acides carboxyliques contenues dans le sol à très faible viscosité vont être faiblement piégées par le réseau de siloxanes du fait de leur non-réticulation, et vont

davantage être en suspension dans l'eau, plutôt qu'entraînées par convection par le sol dans les pores [172]. La couche de brochantite va alors contenir non seulement peu de siloxanes, mais aussi très probablement peu d'acides carboxyliques. En suivant ce raisonnement il est possible de considérer qu'une très faible viscosité conduite à une faible protection de la CPC puisqu'un faible pourcentage d'acide seraient alors sujets à complexation et donc à la formation de CuCn protecteurs.

Les mécanismes de pénétration, puis séchage et dépôt du revêtement pour une viscosité très faible (0,0015 Pa.s) sont présentés dans la Figure 115 ci-dessous :

-1d) Pendant le dip-coating dans le sol et après séchage et évaporation des solvants



-2d) Pendant le dip-coating dans le sol et après séchage et évaporation des solvants

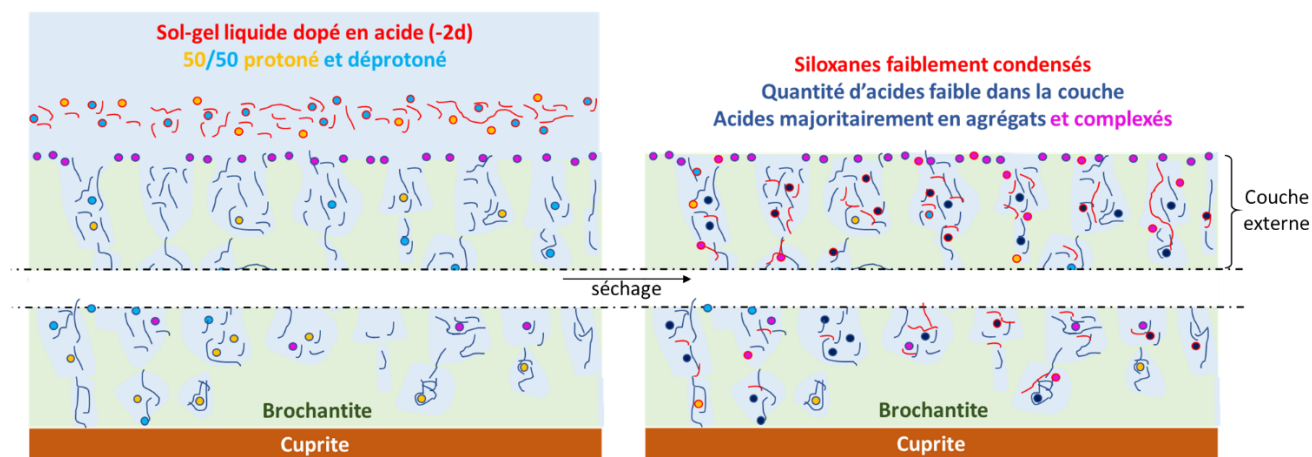


Figure 115: schémas représentatifs des phénomènes de pénétration du sol-gel dopé en acides carboxyliques (agrégats protonés (jaunes) et déprotonés (bleus)) pendant le dip-coating et après le séchage et l'évaporation des solvants, avec la formation de carboxylates de cuivre (magenta), d'agrégats d'acides non ionisés (bleu foncé) et du dépôt de surface, dans le cas des traitements -1d (siloxanes condensés en bleu) et -2d (siloxanes condensés en rouge) pour une viscosité très faible

### 2.2.2. La pénétration du sol-gel très visqueux

Les caractérisations de composition chimique (EDS) menées sur les coupons traités suivant une viscosité très élevée (0,024 Pa.s), ont montré une augmentation de la quantité de sol-gel dopé dans la couche de brochantite et une augmentation de l'épaisseur du film fin de sol-gel déposé au-dessus de la CPC, qui se forme alors même dans le cas d'une application -1d.

En s'intéressant à la littérature relative à l'effet de la viscosité sur l'épaisseur du revêtement sol-gel, de nombreuses études ont montré qu'une augmentation de la viscosité conduisait à une augmentation de l'épaisseur du revêtement [188]–[192]. Une étude de Strawbridge et James de 1986 en particulier, montre que plus la viscosité augmente plus le dépôt du film fin de sol-gel TMOS déposé par dip-coating sur un substrat de verre silice devient épais, passant de 1  $\mu\text{m}$  pour des viscosités de 2 cP (0,02 Pa.s) à 15  $\mu\text{m}$  pour des viscosités de 18 cP (0,18 Pa.s) (Figure 116) [192].

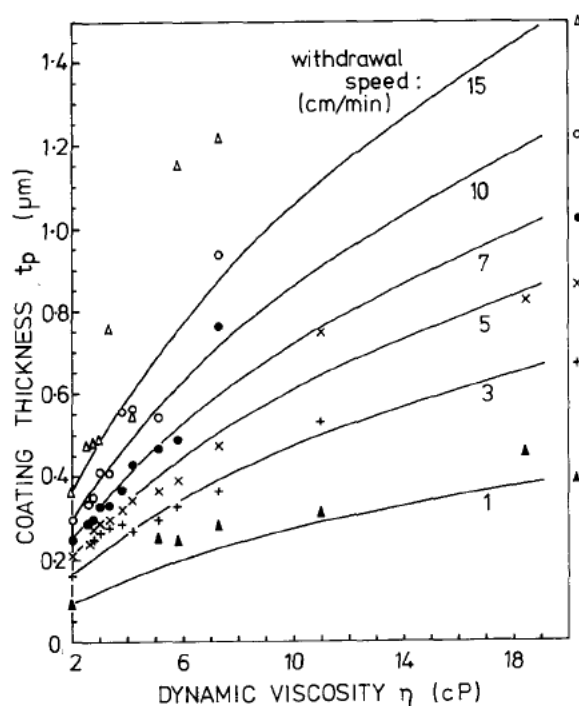


Figure 116: épaisseur du revêtement  $t_p$  ( $\mu\text{m}$ ) en fonction de la viscosité dynamique  $\eta$  (cP ou mPas) pour différentes vitesses de retrait de dip-coating (cm/min) [192]

Ceci explique pourquoi, pour des viscosités très élevées, on observe un taux de pénétration du traitement plus élevé dans cette zone (rapport Si/(Si+Cu) de 29,6 % pour l'application -1d du TC7 à une viscosité de 0,02 Pa.s comparé à une valeur de 15,3% pour une viscosité dans la gamme référence de cette étude comprise entre 0.002 et 0.004 Pa.s), de même que l'on observe la formation d'un film fin de surface de plus en plus épais avec l'augmentation de la



viscosité, qui peut alors même être observé dans le cas des traitements -1d ( cf Tableau 36, chap.3).

Par ailleurs, les molécules acides contenues dans le sol vont être davantage piégées dans le réseau de silice et donc davantage pénétrer dans les porosités, entraînées en plus grand nombre par les siloxanes dans la couche de brochantite. La totalité de la couche de brochantite va, dans l'ensemble, être plus concentrée en acide pour des viscosités plus élevées, ce qui théoriquement va augmenter les possibilités de complexation en présence d'eau, et donc augmenter la protection de la couche.

Les mécanismes de pénétration, puis séchage et dépôt du revêtement pour une viscosité très élevée (0,02 Pa.s) sont présentés dans la Figure 117 ci-après :

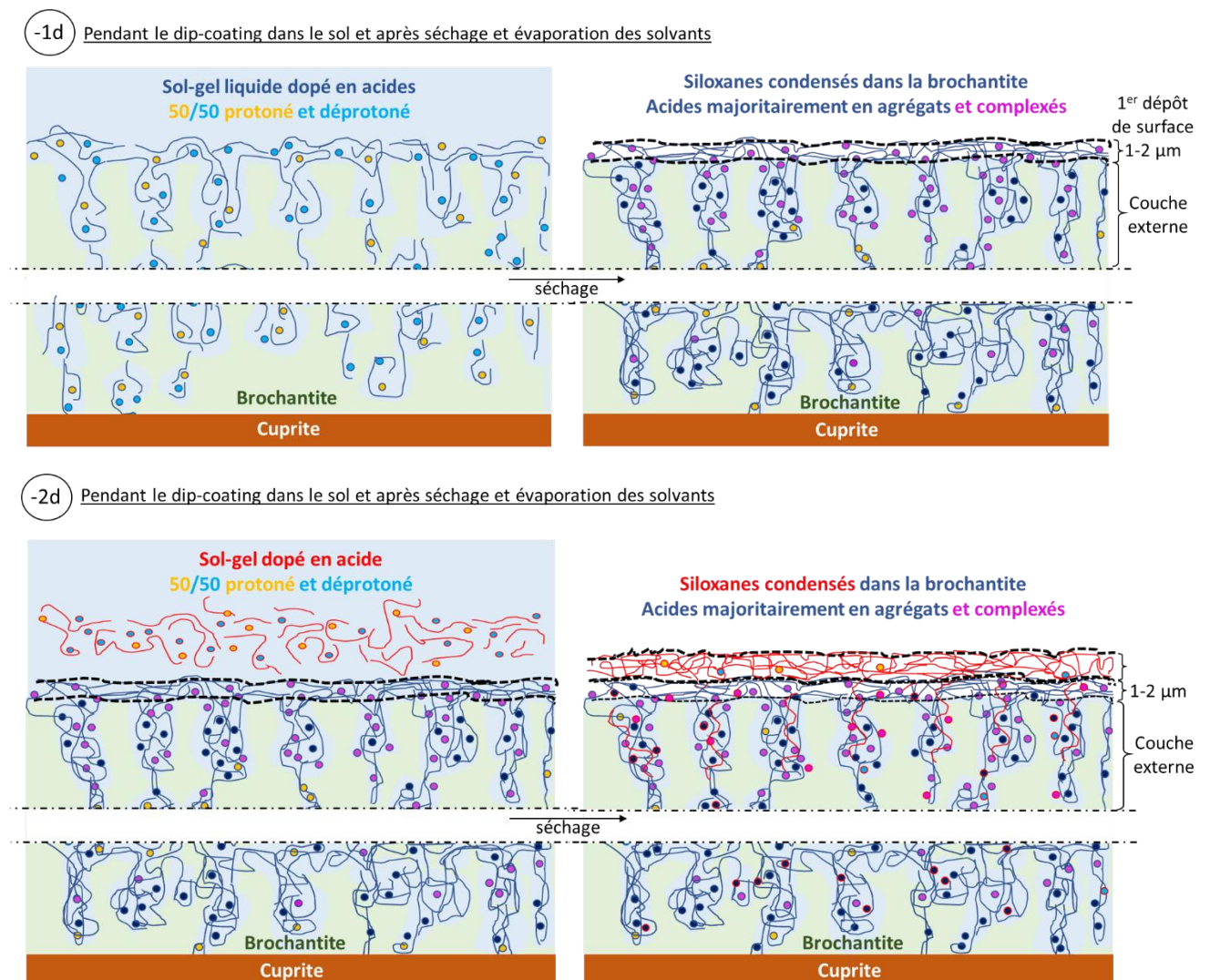


Figure 117: schémas représentatifs des phénomènes de pénétration du sol-gel dopé en acides carboxyliques (agrégats protonés (jaunes) et déprotonés (bleus)) pendant le dip-coating et après le séchage et l'évaporation des solvants, avec la formation de carboxylates de cuivre (magenta), d'agrégats d'acides non ionisés (bleu foncé) et du dépôt de surface, dans le cas des traitements -1d (siloxanes condensés en bleu) et -2d (siloxanes condensés en rouge) pour une viscosité très élevée

### 2.3. Phénomènes de diffusion et de complexation des acides carboxyliques dans la couche de brochantite en conditions atmosphériques

Afin de comprendre les phénomènes qui peuvent se produire en conditions atmosphériques réelles, il est aussi intéressant de considérer les échanges d'eau vapeur avec l'environnement extérieur puisque la couche de brochantite est poreuse, de même que le sol-gel appliqué à sa surface. Il est alors possible de proposer certaines hypothèses relatives aux phénomènes se produisant dans la couche de brochantite après traitement par les sol-gels dopés en acide, par interaction avec l'atmosphère. En effet si l'on considère les cycles d'humidité-séchage influençant l'équilibre eau liquide / eau vapeur auxquels est soumise la couche de brochantite, il est alors possible de se poser la question de l'évolution du système dans de telles conditions.

La thèse de Mchirgui de 2012 [184] sur les transferts hydriques dans les milieux poreux appliqués aux matériaux cimentaires aborde cette problématique des échanges d'eau dans les porosités des matériaux poreux et montre que, pour des matériaux présentant une porosité mixte similaire à la brochantite, il y a transfert de vapeur d'eau entre l'environnement extérieur et l'intérieur des pores.

Une telle pénétration d'eau vapeur dans la couche de brochantite est d'ailleurs proposée dans la thèse d'Emilande Apchain [182] qui observe, lors de l'étude de la pénétration d'eau marquée (O18) dans la CPC de coupons de cuivre corrodés traités par HC10, une quantité d'eau détectée dans la couche après cyclage humidité basse/humidité haute très similaire à celle mesurée dans le cas d'un coupon non traité. Ce comportement était montré comme différent de celui observé en immersion en eau deutérée, où un effet protecteur des traitements avait alors clairement été mis en évidence, montrant l'effet limitant sur la pénétration de l'eau à l'état liquide dans la CPC. L'étude suggérait qu'un tel phénomène pouvait s'expliquer par la différence dans les ordres de grandeur de la viscosité dynamique de l'eau à l'état liquide et à l'état gazeux. En s'appuyant sur ce raisonnement et en considérant la perméabilité des traitements sol-gels dopés, il est possible d'aboutir à un coefficient de perméabilité du milieu poreux qui dépend du facteur intrinsèque à la structure du milieu, mais aussi de la viscosité du fluide considéré [193] :

$$k \propto \frac{K}{\eta}$$

avec  $k$  le coefficient de perméabilité du milieu poreux à un fluide (en  $m^3.s.kg^{-1}$ ),  $K$  la perméabilité intrinsèque ou absolue du milieu poreux (en  $m^2$ ) et  $\eta$  la viscosité dynamique du fluide (en  $kg.m^{-1}.s^{-1}$ ).

De plus si l'on considère la viscosité de l'eau liquide par rapport à celle de l'eau vapeur (Tableau 36), on remarque que l'eau liquide est bien plus visqueuse, ce qui explique qu'elle ne puisse plus retraverser la couche de carboxylates de cuivre formée en surface de la brochantite du fond de la couche vers l'extérieur. Ceci va donc provoquer une augmentation progressive de la quantité d'eau dans la couche<sup>9</sup>. Mais l'eau à l'état gazeux, qui présente une viscosité significativement moindre pourrait pénétrer plus facilement à travers la couche traitée avec le sol-gel dopé en acide carboxylique, condensant ensuite dans les pores.

Tableau 36: valeurs des viscosités dynamiques de l'eau liquide et l'eau gazeuse

	Eau Liquide	Eau Gaz
viscosité dynamique (kg.m <sup>-1</sup> .s <sup>-1</sup> ou Pa.s)	1.10 <sup>-3</sup>	1,02.10 <sup>-5</sup>

En raisonnant sur cette hypothèse de la pénétration d'eau vapeur dans la couche de brochantite traitée, il est alors possible d'envisager qu'en présence de cet apport d'eau vapeur extérieur, la brochantite soit localement dissoute là où l'eau réussit à pénétrer (Figure 118 étapes 1) et 2)). Un tel phénomène se produirait donc d'abord dans la couche externe puis en fond de couche.

Mais il est aussi possible qu'en considérant cet apport d'eau, et la libération des ions OH par la dissolution de la brochantite, les acides piégés dans le sol-gel, regroupés sous forme de petits agrégats [172], puissent être ionisés. En effet, comme cela a été démontré, la matrice sol-gel, ici contenue dans les porosités de la brochantite, constitue un réservoir d'acides carboxyliques, qui sont donc préservés dans la couche.

Cette question de l'ionisation des acides est abordée dans les travaux de Patil et al. de 1999 sur la diffusion des acides carboxyliques contenus dans des particules d'or dans un film composé de matrice organique d'octodécylamine (ODA). L'étude montre que plus les clusters de particules sont petits plus il y a diffusion dans le milieu. Elle confirme aussi que la taille des clusters est dépendante du pH du milieu, influençant l'ionisation des acides carboxyliques [194].

Ceci vient donc appuyer l'hypothèse de la diffusion des acides carboxyliques dans la couche de brochantite contenant le sol-gel dopé (Figure 118 étape 3)). Ainsi, ce phénomène de diffusion, contrôlé par les interactions électrostatiques sélectives au sein de la couche, permettrait

---

<sup>9</sup> Les observations proviennent d'échantillons pour lesquels il apparaît que les traitements ont pénétré dans la CPC, mais il est très probable que tous les pores ne soient pas colmatés par la présence de ces traitements.

la réaction des  $\text{Cu}^{2+}$  localement dissous et des carboxylates  $\text{COO}^-$ , induisant à nouveau la précipitation de carboxylates de cuivre dans la couche (Figure 118 étape 4)). Le mécanisme proposé est illustré dans la Figure 118 ci-dessous.

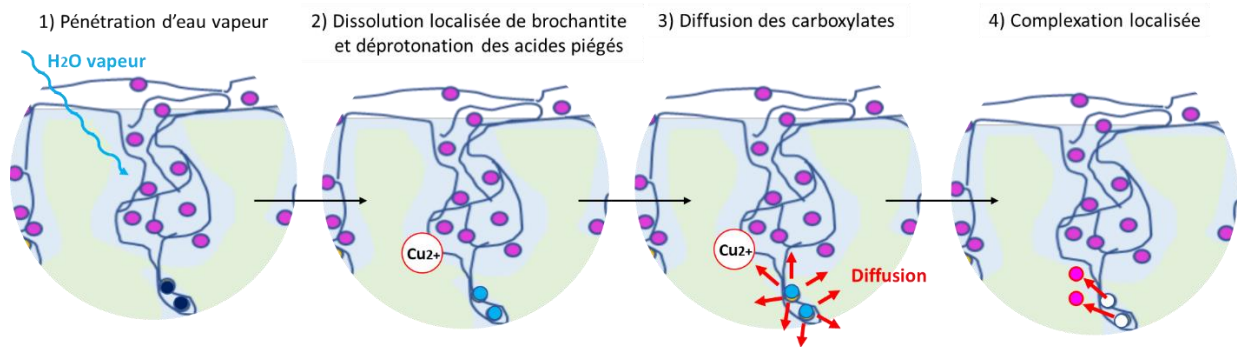
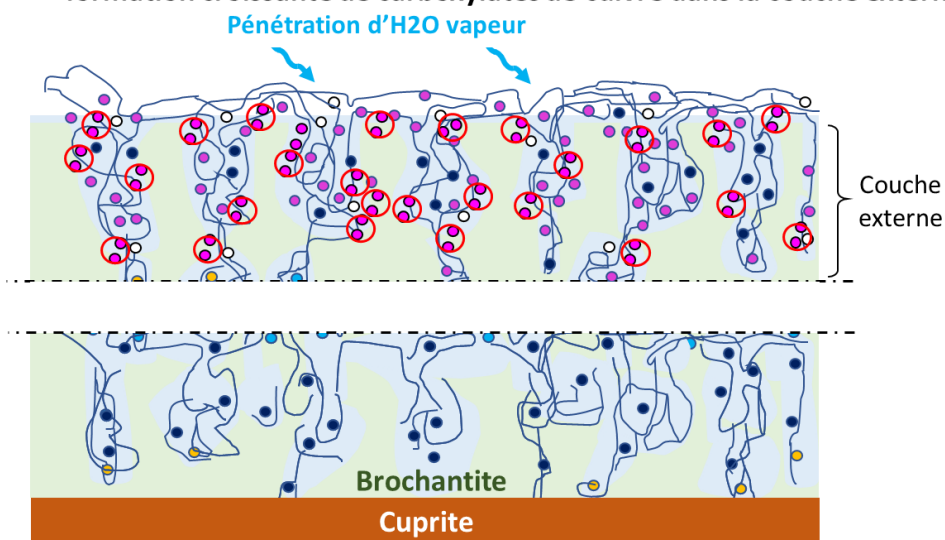


Figure 118: schéma représentatif de la pénétration d'eau vapeur dans les pores de la brochantite, illustrant les phénomènes de pénétration d'H<sub>2</sub>O vapeur (1) puis de dissolution localisée de la brochantite (2) et de déprotonation localisée puis diffusion des acides (3) et enfin de complexation localisée (4) des acides dans les pores de brochantite

Un tel mécanisme permettrait donc de renforcer les zones altérées par une dissolution locale de brochantite, et une reprécipitation de carboxylates de cuivre à propriété hydrophobe. Ce processus indiquerait donc une protection de la couche dans le temps, jusqu'à réaction totale des acides piégés dans le réseau sol-gel, dans la totalité de la couche de brochantite. La Figure 119 ci-dessous représente le mécanisme proposé pour les dissolution-reprécipitation et diffusion localisées des brochantite et acides en carboxylates de cuivre  $\text{CuCn}$  dans toute la couche, d'abord dans la couche externe (A) puis en quantité plus limitée en fond de couche (B).

(A) Pénétration d'eau vapeur dans la couche externe de surface

**formation croissante de carboxylates de cuivre dans la couche externe**



(B) Faible pénétration d'eau vapeur en profondeur dans la couche de brochantite

### Formation limitée de carboxylates de cuivre en fond de couche

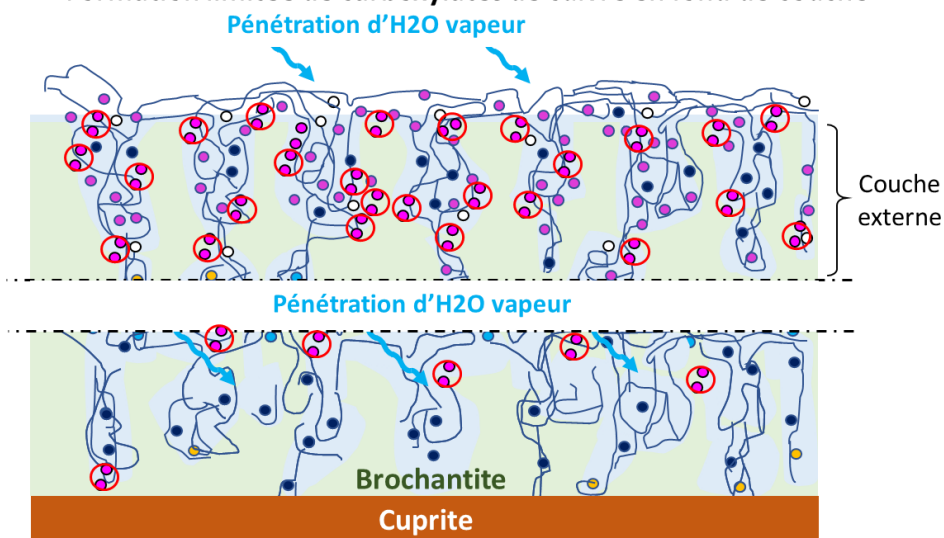


Figure 119: mécanisme proposé pour la pénétration de l'eau vapeur dans la couche de brochantite d'abord dans la couche externe de surface (A) avec formation croissante de CuCn dans la couche externe puis en quantité plus limitée en fond de couche (B)

Le temps pourrait donc jouer en faveur de la protection, puisque même si l'eau vapeur continue à pénétrer dans le temps, les acides se déprotoneraient et formeraient des CuCn dans les zones concernées par cette pénétration, jusqu'à obtention de CuCn dans toute la couche. Ce mécanisme pourrait donc se répéter jusqu'à réaction complète des acides carboxyliques contenus dans le sol-gel présent dans la CPC, traduisant une formation continue de CuCn, et donc une présence continue d'agents inhibiteurs qui confèreraient une protection plus longue à la CPC.

### III. Application à la restauration-conservation du patrimoine métallique

Cette troisième et dernière partie est focalisée sur l'interprétation des résultats présentés pour la restauration conservation des œuvres métalliques en cuivre et en bronze et leur apport pour la préservation du patrimoine culturel.

# 1. Potentiel et efficacité du traitement sol-gel pour la protection du patrimoine métallique

## 1.1. Optimisation de l'aspect de surface

Un des intérêts majeurs des traitements développés est leur respect de la Charte de Venise relative à la non-modification de l'esthétique de l'œuvre. Les analyses de colorimétrie de surface conduites sur les coupons traités par sol-gels TC7, TC8 et TC10 ont en effet montré que les valeurs de  $\Delta E$  mesurées étaient toujours proche de 5, valeur limite de détection du changement de couleur pour l'œil humain, sauf dans le cas du TC10-2d avec des valeurs légèrement plus élevées. La Figure 120 rassemble les résultats obtenus pour les mesures de  $\Delta E$  conduites sur les coupons traités par les composés carboxylés C7, C8 et C10 appliqués par immersion en solution acide (pour des temps d'immersion de 10min à 2h) et par dip-coating sol-gel (-1d et -2d).

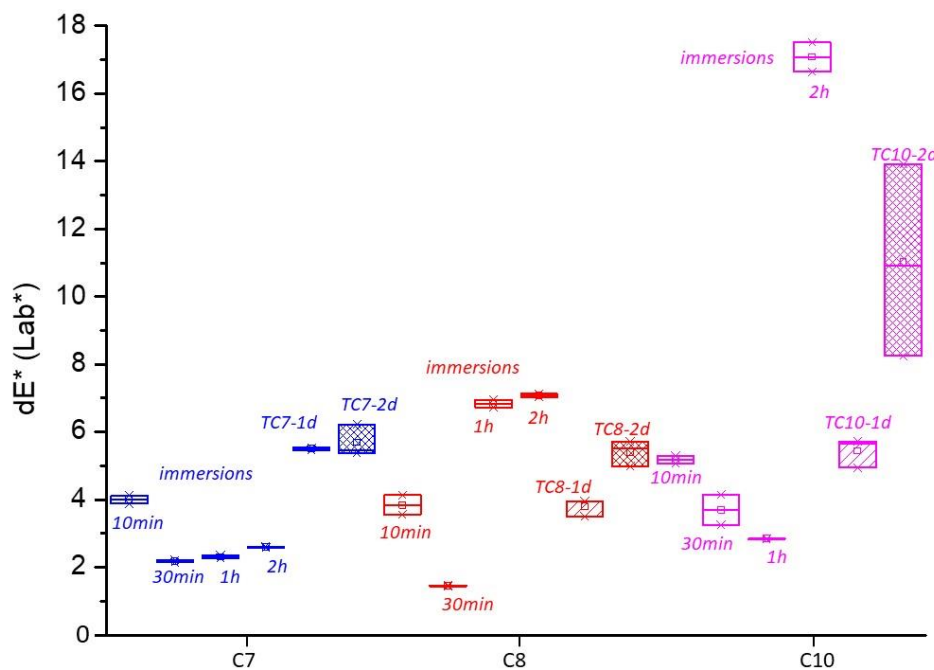


Figure 120:  $dE^*$  des traitements avec C7, C8 et C10 appliqués par immersion en solution acide (10min, 30min, 1h, 2h) et par dip-coating de sol-gel dopé TC7, TC8, TC10 -1d et -2d directement après le dip-coating ( $t_0$ ) et après 1 mois de séchage ( $t_1$ )

Outre aux valeurs de  $\Delta E^*$  observées et à considérer pour l'utilisation du traitement dans le cadre du patrimoine, il est également très intéressant de noter l'apport du sol-gel, comme cela a été mis en avant dans le chapitre 3, qui permet de diminuer de façon conséquente le  $\Delta E^*$  du C10 par rapport à son application en solution pour une immersion de 2 h retenue comme efficace en termes d'hydrophobicité. Donc à même équivalence de protection, le traitement sol-gel permet une modification de couleur moindre, non négligeable pour l'application considérée sur des objets du patrimoine culturel.

## 1.2. Optimisation du temps de traitement

Un des aspects prometteurs de ce traitement à base de sol-gel est la rapidité de son efficacité. En effet, une simple application par dip-coating d'une minute conduit à la pénétration du traitement en profondeur dans la couche de brochantite, permettant la formation de carboxylates de cuivre protecteurs dans cette couche. Le ratio temps/efficacité de la protection est donc nettement supérieur à celui obtenu avec le traitement à base d'acides carboxyliques effectué par immersion dans les solutions traitantes.

De plus, le traitement présente un temps de mise en œuvre très intéressant. Or le temps de mise en œuvre est un facteur crucial pour les conservateurs restaurateurs, surtout lorsqu'il s'agit de travailler sur site dans des conditions non contrôlables comme c'est le cas dans un laboratoire. C'est le temps dont vont disposer les restaurateurs pour appliquer le traitement sur l'œuvre, sans que le traitement change de propriétés.

Dans le cas des traitements sol-gels dopés en acides carboxyliques développés, ce temps de mise en œuvre va être intrinsèquement lié au temps de gel. C'est pourquoi il est intéressant de revenir sur les synthèses sol-gels et les résultats obtenus lors des suivis de viscosité faits des synthèses des sols à 50°C (cf Figure 65 et Figure 66, chap.3). On obtenait alors des temps de gel différents en fonction de l'acide employé dans le dopage du sol-gel, de 120 min pour le TC7, 80 min pour le TC8 et 140 min pour le TC10. La durée des synthèses des sols à 50°C, correspondant aux temps d'applications des sols aux coupons de cuivre corrodés étaient ensuite pris 20 min en amont de ces temps de gels, soit de 100 min pour le TC7, 60 min pour le TC8 et 120 min pour le TC10, ce qui induisait pour rappel une viscosité des sols comprise entre 0,002 et 0,004 Pa.s (cf Tableau 22, chap.3).

Ainsi pour des synthèses de sols à 50°C la gamme de viscosité utilisée pour l'application des traitements est donc conservée pendant 20 min avant d'atteindre le temps de gel et donc l'augmentation rapide de la viscosité. Ceci permet donc de procéder au dip-coating des coupons sur une période de 20 min, lorsque la synthèse est effectuée à 50°C ce qui permet de traiter un grand nombre de coupons sans risque de gélification du sol.

A partir des résultats obtenus dans cette étude, il est possible de proposer un protocole de synthèse et d'application sur site, dans des conditions environnantes à température et humidité relative ambiantes. Dans une telle situation, les temps de synthèse des sols vont être considérablement rallongés et devra être prise en compte dans l'élaboration du protocole. Cependant l'avantage est d'augmenter également les durées des plages d'applications et les temps de mise en œuvre. En effet, à température ambiante, le sol va gélifier plus lentement, plaçant le temps de gel à des valeurs bien plus grandes. Les sols vont donc présenter la

gamme de viscosité utilisée pour l'application des traitements sol-gel dopés, comprise entre 0,002 et 0,004 Pa.s, sur une période de temps plus longue, non plus de 20 min, mais de plusieurs heures. Ceci va conférer au restaurateur un temps de mise en œuvre de plusieurs heures pour l'application du traitement sur site dans les conditions d'application déterminées pour le traitement des cuivres corrodés.

### 1.3. Effet sur la tenue à long terme

L'effet du traitement sur le long terme peut être abordé en lien avec les résultats relatifs à la pénétration du traitement dans la CPC. En effet, les caractérisations de composition chimique et de structure cristalline des coupes transversales des coupons traités ont montré que les traitements sol-gel pénétraient dans la totalité de la couche de brochantite. Or, comme cela a été mentionné précédemment en comparant ces informations aux résultats de la thèse d'Emilande Apchain sur la protection des cuivres du patrimoine par l'acide décanoïque appliqué en solution, plus le traitement pénètre en profondeur, plus l'efficacité de la protection dure. Cette pénétration en profondeur des CPC est donc un bon élément pour suggérer une bonne résistivité du traitement dans le temps face aux altérations extérieures comme les UV et l'érosion notamment.

De plus, il est possible de comparer ce phénomène de pénétration et réticulation du traitement sol-gel dans les porosités de la brochantite, aux phénomènes décrits dans l'étude bibliographique présentée dans le chapitre 1 relative à l'emploi des sol-gels ortho siliciatés pour la consolidation de la pierre dans le domaine de la conservation du patrimoine. Les travaux de Facio et al. en particulier montraient ainsi que l'emploi d'un sol gel alcoxysilane dopé avec des nanoparticules d'oxydes colloïdales augmentait les propriétés mécaniques et de cohésion de la pierre. Par ajout d'un agent hydrophobe de type organosilane et organosiloxane ils obtenaient une réduction des tensions de surface et empêchaient l'eau de pénétrer dans les porosités. Un tel composé sol-gel dopé en tensioactif conduisait à l'augmentation de la résistance de la pierre à la cristallisation saline de même qu'à la formation d'une consolidation transparente et sans fissures [32]. Par analogie, il est alors possible de considérer que les sol-gels TMOS dopés en acides carboxyliques, introduits dans les porosités de la brochantite, ont le même effet sur ce minéral.

Toutefois, cela peut poser la question du retrait du traitement, qui semble plus complexe à opérer du fait de la réticulation du sol dans la CPC. Il est toutefois intéressant de noter que la couche de la CPC, d'intérêt dans le patrimoine du fait de la possible localisation de la surface d'origine à l'intérieur de celle-ci est cependant conservée.



De plus, ces traitements sol-gels dopés en acide carboxyliques permettent d'obtenir une très bonne hydrophobicité de surface. Celle-ci est d'ailleurs nettement augmentée par rapport à celle obtenue pour les coupons traités au moyen des traitements à base d'acides carboxyliques appliqués par immersion en solution avec des durées d'application du traitement nettement réduite. Ce fait est particulièrement notable pour les composés C7 et C10. La Figure 121 compare les angles de contacts mesurés sur les surfaces des coupons traités avec les composés carboxylés C7, C8 et C10 par des applications en immersion dans les solutions acides HC7, HC8 et HC10 respectivement (pour des temps de 10min, 30min, 1h et 2h) et par dip-coating dans les sol-gels dopés TC7, TC8 et TC8 -1d et -2d (à t0 juste après le dip-coating et à t1 après 1 mois de séchage).

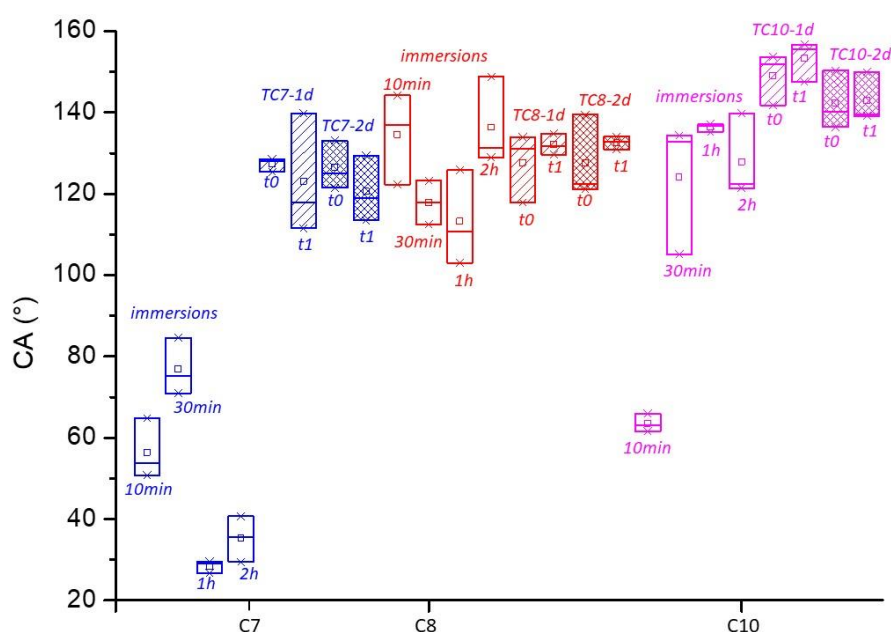


Figure 121 : CA moyens des traitements avec C7, C8 et C10 appliqués par immersion en solution acide (10min, 30min, 1h, 2h) et par dip-coating de sol-gel dopé TC7, TC8, TC10 -1d et -2d directement après le dip (t0) et après 1 mois de séchage (t1)

Pour l'ensemble des composés carboxylés les valeurs des CA moyens sont toujours supérieures dans le cas des applications par dip-coating sol-gel même si dans le cas du C8 la différence entre les deux types d'application est moins marquée. Pour les C7 et C10 la différence est nette avec des valeurs passant de 80° à 130° pour le C7 (immersion de 30min comparé au TC7-2d-t0) chacun présentant le CA le plus élevé) et de 130° à 150° pour le C10 (1h d'immersion et TC10-1d-t1).

Cette hydrophobicité est observée même sur plusieurs mois d'exposition dans de conditions d'humidité proches des conditions réelles bien que sans variation de cycle humidification-séchage (exposition à 60% d'humidité relative et à température ambiante). En tenant compte de ce point, et de l'effet réservoir en acides carboxyliques observé pour le sol-gel dans la

couche de brochantite, il est alors possible de se poser la question de la tenue de la protection sur le long terme.

Les sol-gels présentent alors un avantage par rapport aux traitements en solution, d'autant plus qu'à terme l'objectif est de développer des procédés d'application encore plus simples de mise en œuvre que les immersions dans des solutions traitantes.

## **2. Perspectives**

En perspectives, trois aspects sont à aborder. Le premier concerne l'approfondissement de la compréhension des mécanismes physico-chimiques intervenant à l'interface traitement/couche de corrosion en s'intéressant d'une part à l'échelle nanométrique des couches et notamment à la pénétration des composés carboxylates au niveau de l'interface cuprite/brochantite et d'autre part à l'évolution de ces faciès en conditions simulées puis réelles d'exposition de long terme en extérieur. Le second est relatif au développement de nouvelles techniques d'application simples et efficaces par spray, employables sur site, sur des œuvres de très grande taille. Enfin un troisième point concerne la prise en considération de l'application des traitements développés aux alliages cuivreux, en particulier les bronzes et les laitons, qui correspondent aux matériaux les plus couramment employés dans la statuaire.

Une première approche d'un vieillissement des traitements a été considérée dans l'étude des suivis d'hydrophobicité des coupons traités et exposés pendant six mois (de janvier à juin) dans une chambre à température (T) et humidité relative (HR) contrôlées, fixées à 60% et T ambiante, afin de se rapprocher au plus des conditions réelles d'une exposition en extérieur. Ceci a permis d'évaluer l'hydrophobicité des traitements en conditions contrôlées. Les résultats ont ainsi montré le maintien des valeurs d'angle de contact, indiquant donc une hydrophobicité inchangée après six mois d'exposition dans ces conditions. Pour aller plus loin, il serait intéressant de voir l'évolution de cette hydrophobicité des coupons traités lorsque exposés en extérieur et soumis à tous les facteurs environnants, incluant les pluies, les fluctuations de températures, les pollutions, et les rayonnements UV. Afin de compléter l'évaluation de l'efficacité de la protection des traitements sol-gels dopés en acide, il serait aussi pertinent d'étudier ces coupons exposés en coupe transversale, ce qui permettrait de déterminer l'influence de l'ensemble de ces facteurs sur la pénétration des traitements et l'éventuelle altération des couches traitées après plusieurs mois d'exposition, notamment à l'échelle nanométrique des interfaces air/brochantite et brochantite/cuprite. L'étude de l'interface brochantite/cuprite pourrait en effet bénéficier d'une approche à une échelle nanométrique, qui permettrait de compléter les caractérisations déjà effectuées sur la limite

de pénétration du sol-gel dans la CPC. C'est donc dans ce but qu'il a été entrepris, au cours de ce doctorat, d'exposer une série de coupons traités TMOS, TC7, TC8 et TC10 -1d et -2d, mis en extérieur depuis l'été 2021. L'étude de l'hydrophobicité de surface d'une part, et celles des coupes transverses de l'autre permettraient ainsi d'apporter les informations nécessaires quant à l'impact des conditions extérieures et du vieillissement des traitements-

Le second point qu'il serait aussi pertinent de développer est la technique d'application du traitement sol-gel. Comme cela a été discuté un peu plus haut, le traitement sol-gel confère un temps de mise en œuvre relativement longue en conditions ambiantes, qui permet d'appliquer le traitement pendant un temps très long tout en maintenant les conditions de viscosité du sol-gel nécessaires à la bonne pénétration du traitement à la surface des couches de produits de corrosion. Il serait donc intéressant d'effectuer un suivi de viscosité à température ambiante, afin de déterminer de façon précise le temps de gel des différents sols, leur durée de synthèse respectives et de fait leurs temps d'application et de mise en œuvre qui permettraient de déterminer de façon précise la durée concédée au restaurateur pour l'application du traitement.

En plus de ce temps de mise en œuvre il serait aussi judicieux de développer une méthodologie d'application par spray et au pinceau qui seraient les plus adaptées à une utilisation sur site. Le sol-gel est d'ailleurs déjà appliqué par spray dans le domaine de la protection de tissus notamment [195]–[198]. Pour cela il serait bien entendu nécessaire de développer une série de tests en laboratoire d'abord, afin d'évaluer les propriétés de telles applications, vérifiant leur capacité d'hydrophobisation, la complexation des carboxylates à la surface de la couche externe de produits de corrosion et la pénétration du traitement dans cette couche de brochantite. Mais, une fois ces paramètres vérifiés en laboratoire il serait pertinent de tester ces applications par spray et pinceau sur des œuvres exposées en conditions réelles. C'est donc un paramètre très important à considérer ici dans le cadre des apports du traitement sol-gel développés au cours de cette étude pour le patrimoine métallique cuivreux.

Enfin, il serait pertinent d'évaluer l'efficacité de ces traitements sol-gels dopés en acides carboxyliques pour la protection des alliages cuivreux, en particulier les bronzes et les laitons, représentatifs de la majorité des œuvres monumentales du patrimoine culturel. Une telle approche permettrait de se rapprocher des matériaux de la statuaire en France et en Europe. La caractérisation de bronzes du patrimoine traités par les sol-gels dopés en acides, incluant la caractérisation de leur composition chimique et structure cristalline en surface et en profondeur des couches de produits de corrosion permettrait de conforter les restaurateurs dans l'emploi de ces traitements sur des œuvres patrimoniales.

## CONCLUSION

Ce travail de thèse a porté sur le développement de nouveaux revêtements sol-gels à base d'acides carboxyliques pour la protection des cuivres corrodés, destinés à la conservation des objets cuivreux du patrimoine. Les traitements considérés ont été synthétisés par voie sol-gel en utilisant trois acides carboxyliques de longueur de chaîne différente (HC<sub>n</sub>), à 7, 8 et 10 atomes de carbone, dissous dans un milieu eau : acétone puis insérés dans la matrice silice orthosilicate de tétraméthyle (TMOS)

La première étape de ce travail de thèse a été de synthétiser les sol-gels dopés en acides carboxyliques HC7, HC8 et HC10 et d'en évaluer leurs propriétés physico-chimiques afin de déterminer la distribution de taille des pores, la répartition des acides carboxyliques dans la matrice silice TMOS, la quantité d'acide carboxylique présente dans les matrices sol-gels et enfin leur capacité de relargage de ces acides carboxyliques dans un milieu poreux. L'étude des monolithes de sol-gels dopés en acide a permis de mettre en évidence deux types de distribution des acides dans les matrices TMOS en fonction de la longueur de chaîne de l'acide, indiquant des compositions en acide et des distributions de taille de pores différentes. Ces propriétés sont expliquées par les processus en jeu lors du séchage des monolithes et plus particulièrement l'affinité des molécules acides à plus longue chaîne alkyle pour le solvant polaire aprotique qu'est l'acétone qui, lors de son évaporation, entraîne une partie de ces molécules avec lui. Ce phénomène conduit au diphasage des monolithes dopés en acides HC8 et HC10 qui présentent ainsi une partie plus concentrée en acide carboxylique dans la partie supérieure en contact avec l'atmosphère, avec des mésopores de taille supérieure à celle du monolithe dopé avec HC7 qui lui est homogène.

L'étude des monolithes de sol-gel dopés en acide carboxylique a aussi conduit à la mise en évidence de la capacité de relargage des acides carboxyliques de la matrice TMOS. La mise en contact de monolithes TC7 et TC10 avec une pastille de brochantite de synthèse sur une période de 10 mois a montré qu'après 4 puis 10 mois, les acides HC7 et HC10 contenus dans les matrices diffusent dans la brochantite conduisant à la formation de carboxylates de cuivre en quantité croissante avec le temps, comme l'indiquent les analyses DRX en transmission conduites sur la brochantite de synthèse.

En outre, les analyses de rhéologie conduites sur les synthèses des sol-gels dopés en acide ont permis d'évaluer les temps de gel des différents sols dopés en HC7, HC8 et HC10 (notés TC7, TC8 et TC10), afin de préciser le protocole d'application par dip-coating : la viscosité de sol requise pour l'application et les temps de synthèse associés. La viscosité adaptée au dépôt du revêtement sur les couches de produits de corrosion (CPC) des cuivres est ainsi

déterminée à 0,002 - 0,004 Pa.s, Les temps de synthèse associés sont de 100 minutes pour le TC7, 60 minutes pour le TC8 et 120 minutes pour le TC10. Ces temps confèrent à l'opérateur un temps de mise en œuvre suffisant avant la gélification

La seconde étape de ce travail a consisté en l'étude des coupons de cuivre corrodé traités avec les matrices sol-gels dopées en acides carboxyliques appliqués par dip-coating dans les conditions précédemment définies, en étudiant l'influence du nombre de dip-coating (une ou deux applications, notées -1d et -2d). Les analyses de surface réalisées au moyen de différentes techniques de caractérisation (mesures d'angle de contact, colorimétrie, microscopies optique et électronique à balayage, spectroscopie Raman) ont permis de mettre en évidence la formation d'une couche micrométrique de carboxylates de cuivre en surface de la couche de brochantite (CPC externe) dont l'homogénéité dépend de l'acide carboxylique employé dans le dopage et du nombre de dip-coatings. Cependant, cette couche conduit pour l'ensemble des paramètres à l'hydrophobisation des surfaces comme l'ont montré les mesures de mouillabilité, indiquant une propriété hydrophobe des surfaces traitées même après six mois d'exposition en conditions d'humidité relative à 60% et de température à 20°C, quel que soit le nombre de dip-coatings.

La comparaison des résultats a permis de mettre en évidence deux points importants :

- La longueur de chaîne de l'acide carboxylique joue un rôle sur la capacité du traitement à former une couche plus ou moins homogène à la surface des coupons : plus l'acide à une chaîne alkyle longue, plus la complexation de l'acide carboxylique à la surface de la couche de brochantite est importante ;
- Le nombre de dip-coating impacte le recouvrement de surface par les carboxylates de cuivre. Ainsi une application -2d permet un meilleur recouvrement de la surface par les complexes organométalliques qu'une application -1d.

-

Enfin la troisième partie de ce travail a été dédiée à l'étude de la pénétration des traitements sol-gels dopés en acide dans les CPC à l'échelle micrométrique, effectuée par des caractérisations de morphologie, de composition et de structure chimiques sur des coupes transversales des coupons traités (microscopies optique et électronique à balayage, thermogravimétrie et spectroscopie Raman).

Dans un premier temps, une caractérisation chimique globale de l'ensemble formé par la CPC et le traitement sol-gel dopé en acide carboxylique effectuée par thermogravimétrie a permis d'une part de confirmer la présence de la matrice TMOS et de l'acide dans la CPC, et d'autre part d'évaluer le pourcentage massique de composés carboxyliques contenus dans la CPC en fonction de l'acide dopant. Il est mesuré environ 9 à 10% massique d'acide carboxylique

pour les coupons traités avec TC7 et TC8, et 13% massique pour les coupons traités avec TC10. Ceci confirme bien la présence de l'acide dans la CPC, comme le montrent ensuite les analyses de structure chimique micrométriques en spectroscopie Raman.

Dans un second temps, l'étude des coupes transversales des coupons traités a permis de mettre en évidence la morphologie, la composition et la structure cristalline des CPC, présentant toujours une couche interne de cuprite (5  $\mu\text{m}$ ) et une couche externe de brochantite (40  $\mu\text{m}$ ), mais aussi indiquant la pénétration du traitement sol-gel dopé en acide carboxylique dans cette couche externe. La stratigraphie des CPC observées est très similaire pour tous les traitements TC7, TC8 et TC10 -1d et -2d, à la différence près d'un dépôt de surface au-dessus de la CPC sur 1 à 4  $\mu\text{m}$  pour les sol-gels dopés en acides carboxyliques, observé dans le cas des applications -2d. L'évolution des pourcentages massiques des éléments silicium (Si) et carbone (C), composés majoritaires des TMOS et acides HCn respectivement, a permis de déterminer la pénétration du traitement dans les CPC. De même la détection du mélange des phases acide HCn et carboxylate de cuivre CuCn (mélange HCn/CuCn) a été effectuée par spectroscopie Raman. Il a alors été mis en avant quatre zones distinctes dans les CPC traitées :

- **La couche de cuprite à l'interface avec le métal** (environ 5  $\mu\text{m}$ ), exempte de TMOS et d'HCn selon les techniques d'analyse mises en œuvre ;
- **La couche de brochantite marquée par la présence du TMOS et de HCn sous forme de mélange HCn/CuCn** détectés dans la totalité de cette couche (40  $\mu\text{m}$ ) suivant les analyses EDS pour la détection de Si et C, et Raman pour la distribution des phases HCn/CuCn) ;
- **Les dix premiers microns de surface externe de la couche de brochantite plus concentrés en TMOS et HCn/CuCn** que dans le reste de la couche ;
- **Le dépôt d'un revêtement sol-gel** de surface au-dessus de la couche de brochantite, observé pour les applications -2d, d'après les analyses de composition et structure chimique. L'épaisseur du dépôt est proportionnelle à la longueur de chaîne de l'acide (de 1 à 4  $\mu\text{m}$  pour les sol-gels TC7, TC8 et TC10).

En comparant les différents résultats des compositions massiques et des distributions du mélange HCn/CuCn, il est possible de conclure quant à l'observation des mêmes phénomènes pour tous les acides carboxyliques utilisés en fonction du nombre de dip-coatings :

- La profondeur de pénétration du traitement dans les CPC est indépendante du nombre de dip-coatings et indépendante de la longueur de chaîne de l'acide carboxylique et s'observe toujours jusqu'à l'interface avec la cuprite ;

- Les applications -1d et -2d présentent une concentration plus élevée des phases HCn/CuCn dans les dix premiers microns de surface, et l'application -2d permet une pénétration du TMOS et HCn en quantité plus élevée dans cette zone par rapport à l'application -1d ;
- L'application -2d conduit toujours à la formation d'un dépôt de surface, dont l'épaisseur augmente avec la longueur de chaîne de l'acide carboxylique.

En outre, l'étude de l'influence de la viscosité du sol sur la pénétration du traitement sol-gel dopé en acide carboxylique a montré que la viscosité n'influence pas la profondeur de pénétration du traitement dans la CPC, ni le taux de pénétration du traitement dans la totalité de la CPC, quelle que soit la viscosité. La viscosité impacte principalement :

- L'épaisseur du dépôt du revêtement sol-gel dans les applications -2d, qui augmente avec la viscosité ;
- La formation d'un dépôt fin du revêtement sol-gel dans les applications -1d (sur 1  $\mu\text{m}$ ) pour des viscosités très élevées ( $\geq 0,014 \text{ Pa.s}$ );
- La quantité de traitement dans les dix premiers microns de surface, qui augmente avec la viscosité.

La confrontation de ces résultats aux interactions des traitements sol-gels dopés avec les CPC a permis de proposer un mécanisme de pénétration du sol-gel dopé dans la CPC. Lors du dip-coating, les siloxanes, les acides carboxyliques et les solvants formant le sol sont entraînés par convection dans la couche de brochantite, remplissant les porosités micro et nanométriques de la couche. Ensuite, au cours du séchage contrôlé (40% d'humidité relative et 20°C), les solvants volatiles acétone et méthanol, ce dernier étant issu de l'hydrolyse des alkoxydes, s'évaporent dès la mise en séchage et ressortent des pores de la brochantite en entraînant par convection les acides carboxyliques, mieux dissous dans l'acétone que dans l'eau. Ces derniers sont alors davantage concentrés dans la partie supérieure de la couche de brochantite, exposée à l'extérieur. De façon simultanée, les acides pénétrés dans les pores de la brochantite, en présence d'eau, réagissent avec la brochantite par dissolution-reprécipitation, conduisant à la formation de carboxylates de cuivre dans la couche. Enfin, l'eau s'évapore, conduisant à la condensation du gel dans les pores de la brochantite participant ainsi à la consolidation de la couche. Les acides, alors piégés dans les porosités du sol-gel, vont constituer un réservoir d'agents protecteurs au sein de la couche de brochantite. Une hypothèse est ensuite proposée considérant les échanges d'eau vapeur avec l'extérieur et les phénomènes de dissolution-reprécipitation de la brochantite. Les acides carboxyliques piégés dans la couche pourraient alors réagir avec la brochantite et former de

nouveaux carboxylates de cuivre dans la couche. Un tel mécanisme suggérerait donc une augmentation des agents inhibiteurs de la corrosion dans la CPC en fonction du temps.

Enfin, les résultats obtenus par les caractérisations des coupons de cuivre corrodés et traités par les revêtements sol-gel dopés en acides carboxyliques ont été comparés aux coupons traités par les acides carboxyliques HC7, HC8 et HC10 appliqués par immersion en solution eau:acétone 50:50 v/v. Ceci a permis de mettre en avant trois avantages majeurs des traitements sol-gels pour la conservation du patrimoine. D'abord l'optimisation de la couleur de surface qui, par la voie sol-gel après application des acides carboxyliques, est peu modifiée selon les critères de la vision oculaire. De plus l'optimisation du temps de traitement est nettement diminuée par l'application sol-gel en comparaison avec un traitement par immersion. Il suffit d'une application réalisée en une minute pour obtenir la formation de carboxylates de cuivre inhibiteurs de corrosion dans la CPC. A cela s'ajoute le temps de mise en œuvre du traitement qui permet une période d'application longue, de plusieurs heures à température ambiante, pendant laquelle le sol-gel va conserver des propriétés de viscosité appropriées à son application aux cuivres corrodés anciens exposés en extérieur. Enfin, le traitement semble prometteur pour une tenue sur le long terme, du fait de sa pénétration en profondeur dans la couche de brochantite. Comme le montre la thèse antérieure d'Emilande Apchain sur la protection des cuivres corrodés du patrimoine par l'acide décanoïque appliqué par immersion, la profondeur de pénétration de l'acide joue en faveur de la durée d'efficacité de la protection. Cette pénétration en profondeur des CPC est donc un bon élément pour suggérer une résistivité croissante du traitement dans le temps face aux altérations extérieures comme les UV et l'érosion. Toujours en ce sens, la considération de l'hydrophobicité de surface des coupons traités par voie sol-gel, mesurée constante sur six mois à 60% d'humidité relative et température ambiante ajoutée aux propriétés de réservoir en acides du sol-gel dans la couche, permet d'envisager une tenue de la protection efficace sur le long terme.

En conclusion, l'ensemble des résultats obtenus au cours de ce travail ont permis de mettre en place un protocole de synthèse et d'application d'un traitement protecteur pour les cuivres corrodés à base d'acides carboxyliques HC7, HC8 et HC10 par voie sol-gel, qui respecte les conditions de non toxicité, de conservation de l'aspect visuel de l'objet et de propriété hydrophobe des surfaces requises pour la conservation restauration du patrimoine.

Cependant il convient également de considérer que de telles conclusions sont valides à l'échelle du laboratoire, avec des coupons de cuivre présentant des couches de produits de corrosion anciennes (100 ans), de petite taille et des conditions environnantes bien contrôlées. Il serait alors intéressant d'étendre ces expériences à des coupons exposés en conditions extérieures réelles, puis avec des échantillons de plus grande taille.



Ce travail ouvre donc à plusieurs perspectives.

Tout d'abord, l'approfondissement de la compréhension des mécanismes physico-chimiques intervenant à l'interface traitement/couche de corrosion en s'intéressant à l'échelle nanométrique des couches et, en particulier, l'interface cuprite/brochantite afin de mieux évaluer le front de pénétration des traitements sol-gels dopés dans la CPC.

Ensuite, l'évolution des faciès des CPC traitées en conditions simulées puis réelles d'exposition d'un an en extérieur (d'après les coupons traités exposés courant de la thèse, en juillet 2021). De telles expositions permettraient de mesurer l'impact du facteur temps, en considérant les phénomènes de lixiviation, d'exposition aux UV et d'érosion sur l'efficacité de ces traitements pour mieux évaluer leur durée de vie dans le temps.

Concernant l'application de ces traitements aux objets du patrimoine, et afin de faciliter leur emploi par les restaurateurs, il serait judicieux de développer de nouvelles techniques d'application simples et efficaces, notamment par spray, employables sur site, en particulier concernant des œuvres de très grande taille et/ou difficiles à déplacer.

Enfin, il serait pertinent d'évaluer l'efficacité de ces traitements sol-gels dopés en acides carboxyliques pour la protection des alliages cuivreux, en particulier les bronzes et les laitons, représentatifs de la majorité des œuvres monumentales du patrimoine culturel. La caractérisation de bronzes du patrimoine traités par les revêtements sol-gels dopés en acides carboxyliques, incluant la caractérisation de leur composition chimique et structure cristalline en surface et en profondeur des couches de produits de corrosion, permettrait de conforter les restaurateurs dans l'emploi de ces traitements sur des œuvres patrimoniales.

## REFERENCES

- [1] M. Bouchar, "Mécanismes de la corrosion atmosphérique multiséculaire des alliages ferreux : Le cas des renforts de la cathédrale de Metz . To cite this version : HAL Id : tel-01186439 Marie BOUCHAR Thèse présentée pour l'obtention du grade de Docteur en Physique et ," 2015.
- [2] K. P. Fitzgerald, J. Nairn, and A. Atrens, "The chemistry of copper patination," *Corros. Sci.*, vol. 40, no. 12, pp. 2029–2050, 1998, doi: 10.1016/S0010-938X(98)00093-6.
- [3] M. Pourbaix and N. de Zoubov, *Atlas d'équilibres électrochimiques*, vol. 1. Gauthier-Villars Paris, 1963.
- [4] A. Krätschmer, I. Odnevall Wallinder, and C. Leygraf, "The evolution of outdoor copper patina," *Corros. Sci.*, vol. 44, no. 3, pp. 425–450, 2002, doi: 10.1016/S0010-938X(01)00081-6.
- [5] W. H. J. Vernon, "Second experimental report to the atmospheric corrosion research committee (british non-ferrous metals research association)," *Trans. Faraday Soc.*, vol. 23, pp. 113–183, 1927.
- [6] K. Nassau, A. E. Miller, and T. E. Graedel, "The reaction of simulated rain with copper, copper patina, and some copper compounds," *Corros. Sci.*, vol. 27, no. 7, pp. 703–719, 1987.
- [7] W. H. J. Vernon and L. Whitby, "The open-air corrosion of copper: A chemical study of the surface patina," *J. Inst. Met.*, vol. 42, no. 2, pp. 181–202, 1929.
- [8] M. Bouchar, "Mécanismes de la corrosion atmosphérique multiséculaire des alliages ferreux : Le cas des renforts de la cathédrale de Metz," Paris Saclay, 2015.
- [9] K. P. FitzGerald, J. Nairn, G. Skennerton, and A. Atrens, "Atmospheric corrosion of copper and the colour, structure and composition of natural patinas on copper," *Corros. Sci.*, vol. 48, no. 9, pp. 2480–2509, 2006, doi: 10.1016/j.corsci.2005.09.011.
- [10] N. D. Tomashov, "Development of the electrochemical theory of metallic corrosion," *Corrosion*, vol. 20, no. 1, pp. 7t-14t, 1964.
- [11] S. Oesch and M. Faller, "Environmental effects on materials: The effect of the air pollutants SO<sub>2</sub>, NO<sub>2</sub>, NO and O<sub>3</sub> on the corrosion of copper, zinc and aluminium. A short literature survey and results of laboratory exposures," *Corros. Sci.*, vol. 39, no. 9, pp. 1505–1530, 1997.
- [12] D. de la Fuente, J. Simancas, and M. Morcillo, "Morphological study of 16-year patinas formed on copper in a wide range of atmospheric exposures," *Corros. Sci.*, vol. 50, no. 1, pp. 268–285, 2008, doi: 10.1016/j.corsci.2007.05.030.
- [13] C. Leygraf, I. O. Wallinder, J. Tidblad, and T. Graedel, *Atmospheric corrosion*. John Wiley & Sons, 2016.
- [14] J. Tidblad, "Atmospheric corrosion of heritage metallic artefacts: processes and prevention," in *Corrosion and conservation of cultural heritage metallic artefacts*, Oxford: Woodhead Publishing, 2013, pp. 37–52.
- [15] T. Graedel, K. Nassau, and J. P. Franey, "Copper patinas formed in the atmosphere—I. Introduction," *Corros. Sci.*, vol. 27, no. 7, pp. 639–657, 1987, doi: [http://dx.doi.org/10.1016/0010-938X\(87\)90047-3](http://dx.doi.org/10.1016/0010-938X(87)90047-3).
- [16] E. Ruiz, S. Alvarez, P. Alemany, and R. a Evarestov, "Electronic structure and properties of Cu<sub>2</sub>O," *Phys. Rev. B*, vol. 56, no. 12, pp. 7189–7196, 1997, doi: 10.1103/PhysRevB.56.7189.

- [17] R. F. North and M. J. Pryor, "The influence of corrosion product structure on the corrosion rate of Cu-Ni alloys," *Corros. Sci.*, vol. 10, no. 5, pp. 297–311, 1970.
- [18] D. W. Rice, P. Peterson, E. B. Rigby, P. B. P. Phipps, R. J. Cappell, and R. Tremoureux, "Atmospheric corrosion of copper and silver," *J. Electrochem. Soc.*, vol. 128, no. 2, pp. 275–284, 1981.
- [19] S. Oesch and P. Heimgartner, "Environmental effects on metallic materials—results of an outdoor exposure programme running in Switzerland," *Mater. Corros.*, vol. 47, no. 8, pp. 425–438, 1996.
- [20] H. Strandberg, "Reactions of copper patina compounds—II. influence of sodium chloride in the presence of some air pollutants," *Atmos. Environ.*, vol. 32, no. 20, pp. 3521–3526, 1998, doi: [http://dx.doi.org/10.1016/S1352-2310\(98\)00058-2](http://dx.doi.org/10.1016/S1352-2310(98)00058-2).
- [21] H. Strandberg, "Reactions of copper patina compounds—I. Influence of some air pollutants," *Atmos. Environ.*, vol. 32, no. 20, pp. 3511–3520, 1998.
- [22] M. T. Sougrati, "Corrosion atmosphérique des bronzes et Spectroscopie Mössbauer," 2008.
- [23] T. E. Graedel, "Copper patinas formed in the atmosphere-II. A qualitative assessment of mechanisms," *Corros. Sci.*, vol. 27, no. 7, pp. 721–740, 1987, doi: 10.1016/0010-938X(87)90053-9.
- [24] E. Mattsson and R. Holm, "Atmospheric corrosion of copper and its alloys," *Atmos. Corros.*, pp. 365–381, 1980.
- [25] T. E. Graedel and R. McGill, "Degradation of materials in the atmosphere," *Environ. Sci. Technol.*, vol. 20, no. 11, pp. 1093–1100, 1986, doi: 10.1021/es00153a003.
- [26] C. de Venise, "Charte Internationale sur la conservation et la restauration des monuments et des sites," *Venise Icomos. Récupérer [http://www.icomos.org/charters/venice\\_f.pdf](http://www.icomos.org/charters/venice_f.pdf)*, 1964.
- [27] G. Bierwagen, T. J. Shedlosky, and L. Ellingson, "Electrochemical studies of the protection of bronzes from corrosion by organic coatings," in *Metal 2001: proceedings of the international conference on metals conservation, Santiago, Chile, 2-6 April 2001*, 2004, pp. 291–296.
- [28] A. Texier and A. Azéma, "Métal à ciel ouvert. La sculpture métallique d'extérieur du XIXe au début du XXe siècle : identification, conservation, restauration.," in *Métal à ciel ouvert - 15es journées d'étude de la SFIIC - ICOMOS France*, 2014, p. 288.
- [29] M. J. Mosquera, D. M. De Los Santos, A. Montes, and L. Valdez-Castro, "New nanomaterials for consolidating stone," *Langmuir*, vol. 24, no. 6, pp. 2772–2778, 2008, doi: 10.1021/la703652y.
- [30] F. Xu, D. Li, H. Zhang, and W. Peng, "TEOS/HDTMS inorganic-organic hybrid compound used for stone protection," *J. Sol-Gel Sci. Technol.*, vol. 61, no. 2, pp. 429–435, 2012, doi: 10.1007/s10971-011-2643-0.
- [31] L. Bergamonti *et al.*, "Nanocrystalline TiO<sub>2</sub> coatings by sol-gel: photocatalytic activity on Pietra di Noto biocalcarene," *J. Sol-Gel Sci. Technol.*, vol. 75, no. 1, pp. 141–151, 2015, doi: 10.1007/s10971-015-3684-6.
- [32] D. S. Facio, J. A. Ordoñez, M. L. A. Gil, L. A. M. Carrascosa, and M. J. Mosquera, "New consolidant-hydrophobic treatment by combining SiO<sub>2</sub> composite and fluorinated alkoxysilane: Application on decayed biocalcareous stone from an 18th century cathedral," *Coatings*, vol. 8, no. 5, 2018, doi: 10.3390/coatings8050170.
- [33] H. O. Ćurković, T. Kosec, K. Marušić, and A. Legat, "An electrochemical impedance study of the corrosion protection of artificially formed patinas on recent bronze," *Electrochim. Acta*, vol. 83, pp. 28–39, 2012.

- [34] T. Kosec, H. O. Ćurković, and A. Legat, "Investigation of the corrosion protection of chemically and electrochemically formed patinas on recent bronze," *Electrochim. Acta*, vol. 56, no. 2, pp. 722–731, 2010.
- [35] W. Mourey, "Étude comparée de la résistance à diverses formes de corrosion des revêtements protecteurs utilisés en conservation des métaux," in *ICOM committee for conservation: 8th triennial meeting, Sydney, Australia, 6-11 September, 1987. Preprints*, 1987, vol. 3, pp. 1087–1091.
- [36] E. Joseph, P. Letardi, R. Mazzeo, S. Prati, and M. Vandini, "Innovative treatments for the protection of the outdoor monuments," *Met. 07*, vol. 5, pp. 71–77, 2007.
- [37] P. Letardi, "Laboratory and field tests on patinas and protective coating systems for outdoor bronze monuments," in *Proceedings of Metal2004*, 2004, vol. 48, p. 379387.
- [38] L. A. Ellingson, T. J. Shedlosky, G. P. Bierwagen, E. R. de la Rie, and L. B. Brostoff, "The use of electrochemical impedance spectroscopy in the evaluation of coatings for outdoor bronze," *Stud. Conserv.*, vol. 49, no. 1, pp. 53–62, 2004.
- [39] P. Letardi and R. Spiniello, "Characterisation of bronze corrosion and protection by contact-probe electrochemical impedance measurements," *Metal 2001: proceedings of the international conference on metals conservation: Santiago, Chile 2-6 April 2001*. Western Australian Museum, pp. 316–319, 2004.
- [40] C. Price, D. Hallam, G. Heath, D. Creagh, and J. Ashton, "An electrochemical study of waxes for bronze sculpture," in *Conférence internationale sur la conservation des métaux*, 1997, pp. 233–241.
- [41] V. Otieno-Alego, D. Hallam, A. Viduka, G. Heath, and D. Creagh, "Electrochemical impedance studies of the corrosion resistance of wax coatings on artificially patinated bronze," in *Conférence internationale sur la conservation des métaux*, 1998, pp. 315–319.
- [42] NACE, "Glossary of Corrosion Terms. Materials Protection," vol. 4, no. 1, pp. 79–80, 1965.
- [43] S. Hollner, "Developpement De Nouveaux Traitements De Protection a Base D'Acide Carboxylique Pour La Conservation D'Objets En Fer Du Patrimoine Culturel," *These*, vol. UHP Nancy, 2009.
- [44] L. B. Brostoff, "Coating strategies for the protection of outdoor bronze art and ornamentation," 2003.
- [45] C. J. McNamara, M. Breuker, M. Helms, T. D. Perry, and R. Mitchell, "Biodeterioration of Incralac used for the protection of bronze monuments," *J. Cult. Herit.*, vol. 5, no. 4, pp. 361–364, 2004, doi: 10.1016/j.culher.2004.06.002.
- [46] P. Bommersbach, D. Francis, P. I. Lyon, and I. A. Saint-etienne, "Evolution des propriétés d'un film inhibiteur de corrosion sous l'influence de la température et des conditions hydrodynamiques : caractérisation par techniques électrochimiques par," 2005.
- [47] H. E. Waldrip, "Present Day Aspects of Condensate Well Corrosion," *Corrosion*, vol. 4, no. 12, pp. 611–618, 1948.
- [48] S. Milbled, "La stabilisation de la corrosion réactivée des alliages cuivreux : Étude comparative du décanoate de sodium et du," 2010.
- [49] N.-E. Ghermani, C. Lecomte, C. Rapin, P. Steinmetz, J. Steinmetz, and B. Malaman, "Structure and preliminary electron distribution of copper heptanoate from room-temperature X-ray data," *Acta Crystallogr. Sect. B Struct. Sci.*, vol. 50, no. 2, pp. 157–160, 1994.

- [50] M. M. Antonijevic and M. B. Petrovic, "Copper Corrosion Inhibitors . A review," *Rev. Lit. Arts Am.*, vol. 3, no. 1, pp. 1–28, 2008, doi: 10.1016/j.ijengsci.2004.12.001.
- [51] E. Apchain, "Apport des traitements carboxylates à la protection des alliages cuivreux," 2018.
- [52] B. H. Madsen, "A preliminary note on the use of benzotriazole for stabilizing bronze objects," *Stud. Conserv.*, vol. 12, no. 4, pp. 163–167, 1967.
- [53] T. Stambolov, "Corrosion inhibitors," in *ICOM Committee for Conservation. 5th Triennial Meeting, Zagreb, 1-8 Oct. 1978. Preprints*, 1978, pp. 23–78.
- [54] S. Keene and C. Orton, "Stability of treated archaeological iron : an assessment," *Stud. Conserv.*, vol. 30, pp. 136–142, 1985.
- [55] R. B. Faltermeier, "A corrosion inhibitor test for copper-based artifacts," *Stud. Conserv.*, vol. 44, no. 2, pp. 121–128, 1999.
- [56] G. Rapp, C. Degrigny, F. Mirambet, S. Ramseyer, and A. Tarchini, "The application of non-toxic corrosion inhibitors for the temporary protection of iron and copper alloy in uncontrolled environments," *Metal*, pp. 185–190, 2010.
- [57] E. Rocca, G. Bertrand, C. Rapin, and J. C. Labrune, "Inhibition of copper aqueous corrosion by non-toxic linear sodium heptanoate: mechanism and ECAFM study," *J. Electroanal. Chem.*, vol. 503, no. 1, pp. 133–140, 2001.
- [58] E. Rocca, C. Rapin, and F. Mirambet, "Inhibition treatment of the corrosion of lead artefacts in atmospheric conditions and by acetic acid vapour: Use of sodium decanoate," *Corros. Sci.*, vol. 46, no. 3, pp. 653–665, 2004.
- [59] A. D. Mercer, "The properties of carboxylates as corrosion inhibitors for steel and other metals in neutral aqueous solutions," *Corros. Inhib. Fifth.*, vol. 2, pp. 563–581, 1980.
- [60] C. Rapin, P. Steinmetz, and J. Steinmetz, "Etude de l'inhibition de la corrosion aqueuse du cuivre par les carboxylates linéaires saturés. I. Pouvoir inhibiteur des carboxylates linéaires de formule CH<sub>3</sub> (CH<sub>2</sub>) n-2COONa," *Rev. Métallurgie*, vol. 93, no. 2, pp. 281–290, 1996.
- [61] D. Daloz, C. Rapin, P. Steinmetz, and G. Michot, "Corrosion inhibition of rapidly solidified Mg-3% Zn-15% Al magnesium alloy with sodium carboxylates," *Corrosion*, vol. 54, no. 6, pp. 444–450, 1998.
- [62] G. T. Hefter, N. A. North, and S. H. Tan, "Organic corrosion inhibitors in neutral solutions; part 1—inhibition of steel, copper, and aluminum by straight chain carboxylates," *Corrosion*, vol. 53, no. 8, pp. 657–667, 1997.
- [63] Y. Kuznetsov and O. Lukyanchikov, "Inhibition of Iron Corrosion by Fatty Acid Anions[Previously Titled: Corrosion of Iron Inhibited by Anions of Fat Acids.]," *Prot. Met.*, vol. 27, no. 1, pp. 52–58, 1991.
- [64] C. Rapin, A. D'huysser, J.-P. Labbe, L. Gengembre, and P. Steinmetz, "Etude de l'inhibition de la corrosion aqueuse du cuivre par les carboxylates linéaires saturés.-II. Caractérisation des films superficiels formés par réaction entre le cuivre et l'anion heptanoate," *Rev. Métallurgie*, vol. 93, no. 5, pp. 719–727, 1996.
- [65] S. Hollner *et al.*, "Development of new non-toxic corrosion inhibitors for cultural property made of iron and copper alloys," *Proc. Int. Conf. Conserv. Strateg. Sav. Indoor Met. Collect. Cairo 25 Febr. – 1 March 2007*, pp. 156–161, 2007.
- [66] E. Rocca and J. Steinmetz, "Inhibition of lead corrosion with saturated linear aliphatic chain monocarboxylates of sodium," *Corros. Sci.*, vol. 43, no. 5, pp. 891–902, 2001.

- [67] S. Hollner, F. Mirambet, E. Rocca, and S. Reguer, "Evaluation of new non-toxic corrosion inhibitors for conservation of iron artefacts," *Corros. Eng. Sci. Technol.*, vol. 45, no. 5, pp. 362–366, 2010.
- [68] H. Faiz, "Étude du mécanisme de corrosion atmosphérique à long terme des aciers: nouvelles stratégies de protection des aciers du patrimoine culturel." Université de Lorraine, 2012.
- [69] J. Peultier, E. Rocca, and J. Steinmetz, "Zinc carboxylating: a new conversion treatment of zinc," *Corros. Sci.*, vol. 45, no. 8, pp. 1703–1716, 2003.
- [70] E. Rocca, F. Mirambet, P. Dillmann, M. Folzan, and S. Reguer, "Traitements de protection à base de dérivés d'huiles végétales pour les objets ferreux corrodés : cas de couches épaisses de « rouille »,» in *Actes du colloque Sciences des matériaux du patrimoine culturel, Paris, 20 et 21 novembre 2012*, 2013, pp. 120–125.
- [71] C. Rapin, P. Steinmetz, and J. Steinmetz, "Temporary protection of metals against atmospheric corrosion by saturated straight chain aliphatic monocarboxylates. Mechanisms of inhibition," NACE International, Houston, TX (United States), 1998.
- [72] V. Beucler-Bour, "Etude d'une famille d'inhibiteurs organiques de la corrosion de l'acier." Thèse d'Université, Université de Nancy, 1993.
- [73] C. Chiavari, C. Martini, G. Poli, and D. Prandstraller, "Conservation of organ pipes: protective treatments of lead exposed to acetic acid vapours," in *Metal 04. Proceedings of the international conference on metal conservation, National Museum of Australia, Canberra (Australia)*, 2004, pp. 281–293.
- [74] R. A. Grayburn, M. Dowsett, M. De Keersmaecker, D. Banerjee, S. Brown, and A. Adriaens, "Towards a new method for coating heritage lead," *Herit. Sci.*, vol. 2, no. 1, pp. 1–9, 2014, doi: 10.1186/2050-7445-2-14.
- [75] D. Wang and G. P. Bierwagen, "Sol-gel coatings on metals for corrosion protection," *Prog. Org. Coatings*, vol. 64, no. 4, pp. 327–338, 2009, doi: 10.1016/j.porgcoat.2008.08.010.
- [76] R. B. Figueira, I. R. Fontinha, C. J. R. Silva, and E. V. Pereira, "Hybrid sol-gel coatings: Smart and green materials for corrosion mitigation," *Coatings*, vol. 6, no. 1, 2016, doi: 10.3390/coatings6010012.
- [77] M. Guglielmi, "Sol-Gel Coatings on Metals," *J. Sol-Gel Sci. Technol.*, vol. 8, no. 1–3, pp. 443–449, 1997, doi: 10.1007/BF02436880.
- [78] D. Balgude and A. Sabnis, "Sol-gel derived hybrid coatings as an environment friendly surface treatment for corrosion protection of metals and their alloys," *J. Sol-Gel Sci. Technol.*, vol. 64, no. 1, pp. 124–134, 2012, doi: 10.1007/s10971-012-2838-z.
- [79] D. Kumar *et al.*, "Development of durable self-cleaning coatings using organic-inorganic hybrid sol-gel method," *Appl. Surf. Sci.*, vol. 344, pp. 205–212, 2015, doi: 10.1016/j.apsusc.2015.03.105.
- [80] T. P. Chou, C. Chandrasekaran, S. Limmer, C. Nguyen, and G. Z. Cao, "Organic-inorganic sol-gel coating for corrosion protection of stainless steel," *J. Mater. Sci. Lett.*, vol. 21, no. 3, pp. 251–255, 2002, doi: 10.1023/A:1014733413682.
- [81] M. N. Sathyanarayana and M. Yaseen, "Role of promoters in improving adhesions of organic coatings to a substrate," *Prog. Org. Coatings*, vol. 26, no. 2–4, pp. 275–313, 1995, doi: 10.1016/0300-9440(95)00572-2.
- [82] N. C. Rosero-Navarro, M. Curioni, Y. Castro, M. Aparicio, G. Thompson, and A. Durán, "Glass-like CexOy sol-gel coatings for corrosion protection of aluminium and magnesium alloys," *Surf. Coatings Technol.*, vol. 206, no. 2–3, pp. 257–264, 2011, doi: 10.1016/j.surfcoat.2011.07.006.

- [83] S. Zheng and J. Li, "Inorganic-organic sol gel hybrid coatings for corrosion protection of metals," *J. Sol-Gel Sci. Technol.*, vol. 54, no. 2, pp. 174–187, 2010, doi: 10.1007/s10971-010-2173-1.
- [84] M. L. Zheludkevich, I. M. Salvado, and M. G. S. Ferreira, "Sol-gel coatings for corrosion protection of metals," *J. Mater. Chem.*, vol. 15, no. 48, pp. 5099–5111, 2005, doi: 10.1039/b419153f.
- [85] M. Abdolah Zadeh, S. van der Zwaag, and S. J. Garcia, "Routes to extrinsic and intrinsic self-healing corrosion protective sol-gel coatings: a review," *Self-Healing Mater.*, vol. 1, pp. 1–18, 2013, doi: 10.2478/shm-2013-0001.
- [86] A. N. Khramov, N. N. Voevodin, V. N. Balbyshev, and R. A. Mantz, "Sol-gel-derived corrosion-protective coatings with controllable release of incorporated organic corrosion inhibitors," *Thin Solid Films*, vol. 483, no. 1–2, pp. 191–196, 2005, doi: 10.1016/j.tsf.2004.12.021.
- [87] J. P. Bonino, E. Xuereb, J. Esteban, and F. Ansart, "Les revêtements sol-gel pour l'anticorrosion," *Mater. Tech.*, vol. 99, no. 1, pp. 41–50, 2011, doi: 10.1051/mattech/2011012.
- [88] C. J. Brinker and G. W. Scherer, "Sol → gel → glass: I. Gelation and gel structure," *J. Non. Cryst. Solids*, vol. 70, no. 3, pp. 301–322, 1985, doi: 10.1016/0022-3093(85)90103-6.
- [89] R. L. Parkhill, E. T. Knobbe, and M. S. Donley, "Application and evaluation of environmentally compliant spray-coated ormosil films as corrosion resistant treatments for aluminum 2024-T3," *Prog. Org. Coatings*, vol. 41, no. 4, pp. 261–265, 2001, doi: 10.1016/S0300-9440(01)00138-2.
- [90] A. L. K. Tan, A. M. Soutar, I. F. Annergren, and Y. N. Liu, "Multilayer sol-gel coatings for corrosion protection of magnesium," *Surf. Coatings Technol.*, vol. 198, no. 1-3 SPEC. ISS., pp. 478–482, 2005, doi: 10.1016/j.surfcoat.2004.10.066.
- [91] B. Veeraraghavan, B. Haran, D. Slavkov, S. Prabhu, B. Popov, and B. Heimann, "Development of a novel electrochemical method to deposit high corrosion resistant silicate layers on metal substrates," *Electrochem. Solid-State Lett.*, vol. 6, no. 2, pp. 4–9, 2003, doi: 10.1149/1.1537092.
- [92] A. Dehghanghadikolaei, J. Ansary, and R. Ghoreishi, "Sol-gel process applications: A mini-review," *Proc. Nat. Res. Soc.*, vol. 2, pp. 1–11, 2018, doi: 10.11605/j.pnrs.201802008.
- [93] N. A. J. M. Sommerdijk and J. D. Wright, "Matrix Effects on Selective Chemical Sensing by Sol-Gel Entrapped Complexing Agent," *J. Sol-Gel Sci. Technol.*, vol. 13, no. 1–3, pp. 565–568, 1998, doi: 10.1023/a:1008630924554.
- [94] J. Wen and G. L. Wilkes, "Organic/inorganic hybrid network materials by the sol-gel approach," *Chem. Mater.*, vol. 8, no. 8, pp. 1667–1681, 1996, doi: 10.1021/cm9601143.
- [95] G. P. Bierwagen, L. He, J. Li, L. Ellingson, and D. E. Tallman, "Studies of a new accelerated evaluation method for coating corrosion resistance - thermal cycling testing," *Prog. Org. Coatings*, vol. 39, no. 1, pp. 67–78, 2000, doi: 10.1016/S0300-9440(00)00106-5.
- [96] R. G. Buchheit, R. P. Grant, P. F. Hlava, B. Mckenzie, and G. L. Zender, "Local Dissolution Phenomena Associated with S Phase ( Al<sub>2</sub>CuMg ) Particles in Aluminum Alloy 2024-T3," *J. Electrochem. Soc.*, vol. 144, no. 8, pp. 2621–2628, 1997, doi: 10.1149/1.1837874.
- [97] R. B. Figueira, "Hybrid sol-gel coatings for corrosion mitigation: A critical review," *Polymers (Basel)*, vol. 12, no. 3, pp. 9–12, 2020, doi: 10.3390/polym12030689.
- [98] D. C. L. Vasconcelos, J. A. N. Carvalho, M. Mantel, and W. L. Vasconcelos, "Corrosion resistance of stainless steel coated with sol-gel silica," *J. Non. Cryst. Solids*, vol. 273, no. 1–3, pp. 135–139, 2000, doi: 10.1016/S0022-3093(00)00155-1.

- [99] P. Galliano, J. J. De Damborenea, M. J. Pascual, and A. Durán, "Sol-Gel Coatings on 316L Steel for Clinical Applications," *J. Sol-Gel Sci. Technol.*, vol. 13, no. 1–3, pp. 723–727, 1998, doi: 10.1023/a:1008653208083.
- [100] R. S. Evelyn Gonzalez, Nelson Vejar, M. V. E. Lisa Muñoz, And, and M. Paez, "Sol-Gel Films: Corrosion Protection Coating for Aluminium Alloy," *Intech open*, vol. 2, p. 64, 2018, doi: 10.5772/32009.
- [101] M. Moner-Girona, E. Martínez, A. Roig, J. Esteve, and E. Molins, "Mechanical properties of silica aerogels measured by microindentation: Influence of sol-gel processing parameters and carbon addition," *J. Non. Cryst. Solids*, vol. 285, no. 1–3, pp. 244–250, 2001, doi: 10.1016/S0022-3093(01)00462-8.
- [102] L. T. Arenas *et al.*, "Synthesis of silica xerogels with high surface area using acetic acid as catalyst," *J. Braz. Chem. Soc.*, vol. 18, no. 5, pp. 886–890, 2007, doi: 10.1590/S0103-50532007000500003.
- [103] M. Angélica Alvarez Lemus, O. J. O. Castañeda, A. D. Hernández Pérez, and R. L. González, "An alcohol-free SiO<sub>2</sub>sol-gel matrix functionalized with acetic acid as drug reservoir for the controlled release of pentoxifylline," *J. Nanomater.*, vol. 2014, 2014, doi: 10.1155/2014/853967.
- [104] A. N. Khramov, N. N. Voevodin, V. N. Balbyshev, and M. S. Donley, "Hybrid organo-ceramic corrosion protection coatings with encapsulated organic corrosion inhibitors," *Thin Solid Films*, vol. 447–448, pp. 549–557, 2004, doi: 10.1016/j.tsf.2003.07.016.
- [105] V. Palanivel, D. Zhu, and W. J. Van Ooij, "Nanoparticle-filled silane films as chromate replacements for aluminum alloys," *Prog. Org. Coatings*, vol. 47, no. 3–4, pp. 384–392, 2003, doi: 10.1016/j.porgcoat.2003.08.015.
- [106] M. Pilz and H. Römich, "Sol-Gel Derived Coatings for Outdoor Bronze Conservation," *J. Sol-Gel Sci. Technol.*, vol. 8, no. 1–3, pp. 1071–1075, 1997, doi: 10.1007/BF02436986.
- [107] W. Boysen, A. Frattini, N. Pellegrini, and O. De Sanctis, "Protective coatings on copper prepared by sol-gel for industrial applications," *Surf. Coatings Technol.*, vol. 122, no. 1, pp. 14–17, 1999, doi: 10.1016/S0257-8972(99)00402-8.
- [108] E. Bescher and J. D. Mackenzie, "Sol-gel coatings for the protection of brass and bronze," *J. Sol-Gel Sci. Technol.*, vol. 26, no. 1–3, pp. 1223–1226, 2003, doi: 10.1023/A:1020724605851.
- [109] D. Seifzadeh and E. Golmoghani-Ebrahimi, "Formation of novel and crack free nanocomposites based on sol gel process for corrosion protection of copper," *Surf. Coatings Technol.*, vol. 210, pp. 103–112, 2012, doi: 10.1016/j.surfcoat.2012.08.073.
- [110] R. Tremont and C. R. Cabrera, "Electrochemical and surface analysis study of copper corrosion protection by 1-propanethiol and propyltrimethoxysilane: A comparison with 3-mercaptopropyltrimethoxysilane," *J. Appl. Electrochem.*, vol. 32, no. 7, pp. 783–793, 2002, doi: 10.1023/A:1020114331228.
- [111] F. Zucchi, V. Grassi, A. Frignani, and G. Trabanelli, "Inhibition of copper corrosion by silane coatings," *Corros. Sci.*, vol. 46, no. 11, pp. 2853–2865, 2004, doi: 10.1016/j.corsci.2004.03.019.
- [112] S. R. Kunst *et al.*, "Corrosion resistance of siloxane-poly(methyl methacrylate) hybrid films modified with acetic acid on tin plate substrates: Influence of tetraethoxysilane addition," *Appl. Surf. Sci.*, vol. 298, pp. 1–11, 2014, doi: 10.1016/j.apsusc.2013.09.182.
- [113] J. Gasiorek, A. Szczurek, B. Babiarczuk, J. Kaleta, W. Jones, and J. Krzak, "Functionalizable sol-gel silica coatings for corrosion mitigation," *Materials (Basel)*, vol. 11, no. 2, pp. 1–18, 2018, doi: 10.3390/ma11020197.



- [114] T. T. Phan, F. Bentiss, and C. Jama, "Effects of sol-gel process parameters on the anticorrosive performance of phosphosilicate hybrid coatings for carbon steel: structural and electrochemical studies," *New J. Chem.*, vol. 42, no. 16, pp. 13442–13452, 2018, doi: 10.1039/c8nj02450b.
- [115] K. A. Yasakau, M. L. Zheludkevich, O. V. Karavai, and M. G. S. Ferreira, "Influence of inhibitor addition on the corrosion protection performance of sol-gel coatings on AA2024," *Prog. Org. Coatings*, vol. 63, no. 3, pp. 352–361, 2008, doi: 10.1016/j.porgcoat.2007.12.002.
- [116] A. C. Balaskas, I. A. Kartsonakis, D. Snihirova, M. F. Montemor, and G. Kordas, "Improving the corrosion protection properties of organically modified silicate-epoxy coatings by incorporation of organic and inorganic inhibitors," *Prog. Org. Coatings*, vol. 72, no. 4, pp. 653–662, 2011, doi: 10.1016/j.porgcoat.2011.07.008.
- [117] R. B. Figueira, C. J. R. Silva, and E. V. Pereira, "Organic–inorganic hybrid sol–gel coatings for metal corrosion protection: a review of recent progress," *J. Coatings Technol. Res.*, vol. 12, no. 1, pp. 1–35, 2014, doi: 10.1007/s11998-014-9595-6.
- [118] T. Poli, L. Toniolo, and O. Chiantore, "The protection of different Italian marbles with two partially flourinated acrylic copolymers," *Appl. Phys. A Mater. Sci. Process.*, vol. 79, no. 2, pp. 347–351, 2004, doi: 10.1007/s00339-004-2530-4.
- [119] D. A. Dolske, "Deposition of atmospheric pollutants to monuments, statues, and buildings," *Sci. Total Environ.*, vol. 167, no. 1–3, pp. 15–31, 1995, doi: 10.1016/0048-9697(95)04566-J.
- [120] S. Son, J. Won, J. J. Kim, Y. D. Jang, Y. S. Kang, and S. D. Kim, "Organic-inorganic hybrid compounds containing polyhedral oligomeric silsesquioxane for conservation of stone heritage," *ACS Appl. Mater. Interfaces*, vol. 1, no. 2, pp. 393–401, 2009, doi: 10.1021/am800105t.
- [121] M. J. Mosquera, J. Pozo, L. Esquivias, T. Rivas, and B. Silva, "Application of mercury porosimetry to the study of xerogels used as stone consolidants," *J. Non. Cryst. Solids*, vol. 311, no. 2, pp. 185–194, 2002, doi: 10.1016/S0022-3093(02)01370-4.
- [122] M. J. Mosquera, J. Pozo, and L. Esquivias, "Stress during drying of two stone consolidants applied in monumental conservation," *J. Sol-Gel Sci. Technol.*, vol. 26, no. 1–3, pp. 1227–1231, 2003, doi: 10.1023/A:1020776622689.
- [123] M. J. Mosquera, M. Bejarano, N. De la Rosa-Fox, and L. Esquivias, "Producing crack-free colloid-polymer hybrid gels by tailoring porosity," *Langmuir*, vol. 19, no. 3, pp. 951–957, 2003, doi: 10.1021/la0265981.
- [124] C. Miliani, M. L. Velo-Simpson, and G. W. Scherer, "Particle-modified consolidants: A study on the effect of particles on sol-gel properties and consolidation effectiveness," *J. Cult. Herit.*, vol. 8, no. 1, pp. 1–6, 2007, doi: 10.1016/j.culher.2006.10.002.
- [125] J. F. Illescas and M. J. Mosquera, "Surfactant-synthesized PDMS/silica nanomaterials improve robustness and stain resistance of carbonate stone," *J. Phys. Chem. C*, vol. 115, no. 30, pp. 14624–14634, 2011, doi: 10.1021/jp203524p.
- [126] J. F. Illescas and M. J. Mosquera, "Producing surfactant-synthesized nanomaterials in situ on a building substrate, without volatile organic compounds," *ACS Appl. Mater. Interfaces*, vol. 4, no. 8, pp. 4259–4269, 2012, doi: 10.1021/am300964q.
- [127] M. J. Mosquera, D. M. De Los Santos, and T. Rivas, "Surfactant-synthesized ormosils with application to stone restoration," *Langmuir*, vol. 26, no. 9, pp. 6737–6745, 2010, doi: 10.1021/la9040979.
- [128] D. S. Facio and M. J. Mosquera, "Simple strategy for producing superhydrophobic nanocomposite coatings in situ on a building substrate," *ACS Appl. Mater. Interfaces*, vol. 5, no. 15, pp. 7517–7526, 2013, doi: 10.1021/am401826g.

- [129] L. Pinho and M. J. Mosquera, "Titania-silica nanocomposite photocatalysts with application in stone self-cleaning," *J. Phys. Chem. C*, vol. 115, no. 46, pp. 22851–22862, 2011, doi: 10.1021/jp2074623.
- [130] C. Kapridaki, L. Pinho, M. J. Mosquera, and P. Maravelaki-Kalaitzaki, "Producing Self-cleaning, Transparent and Hydrophobic SiO<sub>2</sub>-crystalline TiO<sub>2</sub>Nanocomposites at Ambient Conditions for Stone Protection and Consolidation," in *RSC Smart Materials*, 2017.
- [131] E. Joseph, P. Letardi, R. Mazzeo, S. Prati, and M. Vandini, "Innovative treatments for the protection of outdoor bronze monuments," *Met. 07*, vol. 5, pp. 71–77, 2007.
- [132] A. Balbo, C. Chiavari, C. Martini, and C. Monticelli, "Effectiveness of corrosion inhibitor films for the conservation of bronzes and gilded bronzes," *Corros. Sci.*, vol. 59, pp. 204–212, 2012, doi: 10.1016/j.corsci.2012.03.003.
- [133] C. Chiavari *et al.*, "Atmospheric corrosion of fire-gilded bronze: Corrosion and corrosion protection during accelerated ageing tests," *Corros. Sci.*, vol. 100, pp. 435–447, 2015, doi: 10.1016/j.corsci.2015.08.013.
- [134] E. Kiele, J. Senvaitiene, A. Griguzeviciene, R. Ramanauskas, R. Raudonis, and A. Kareiva, "Application of sol-gel method for the conservation of copper alloys," *Microchem. J.*, vol. 124, pp. 623–628, 2016, doi: 10.1016/j.microc.2015.10.003.
- [135] G. Masi *et al.*, "X-ray Photoelectron Spectroscopy as a tool to investigate silane-based coatings for the protection of outdoor bronze: The role of alloying elements," *Appl. Surf. Sci.*, vol. 433, pp. 468–479, 2018.
- [136] G. Masi *et al.*, "Evaluation of the protectiveness of an organosilane coating on patinated Cu-Si-Mn bronze for contemporary art," *Prog. Org. Coatings*, vol. 127, no. November 2018, pp. 286–299, 2019, doi: 10.1016/j.porgcoat.2018.11.027.
- [137] A. Prost, *La cathédrale de Metz: étude sur ses édifices actuels et sur ceux qui les ont précédés ou accompagnés depuis le Ve siècle*. Even frères & Compagnie, 1885.
- [138] L. Bertrand, L. Robinet, M. Thoury, K. Janssens, S. X. Cohen, and S. Schöder, "Cultural heritage and archaeology materials studied by synchrotron spectroscopy and imaging," *Appl. Phys. A*, vol. 106, no. 2, pp. 377–396, 2012.
- [139] C. Santoro *et al.*, "Caractérisation de composés hybrides organique-inorganique à base de cuivre rencontrés en peinture : étude de leur formation et transformation," *labex Patrima, CNRS Meudon octobre 2011*, 2011.
- [140] A. Marchand, "Mouillage statique et dynamique: Influences géométriques aux échelles moléculaires." Citeseer, 2012.
- [141] D. DUPONT and D. STEEN, "Colorimétrie Mesure des couleurs de surface," *Tech. l'ingénieur Métrologie Opt. photonique*, vol. base docum, no. ref. article : r6442, pp. 1–13, 2017.
- [142] B. Ramezanzadeh, A. Ahmadi, and M. Mahdavian, "Enhancement of the corrosion protection performance and cathodic delamination resistance of epoxy coating through treatment of steel substrate by a novel nanometric sol-gel based silane composite film filled with functionalized graphene oxide nanosheets," *Corros. Sci.*, vol. 109, pp. 182–205, 2016, doi: 10.1016/j.corsci.2016.04.004.
- [143] P. Innocenzi, *A Sol and a Gel, What Are They?* 2019.
- [144] N. Koga, J. M. Criado, and H. Tanaka, "Reaction pathway and kinetics of the thermal decomposition of synthetic brochantite," *J. Therm. Anal.*, vol. 49, pp. 1467–1475, 1997.

- [145] W. Fiddler, W. E. Parker, A. E. Wasserman, and R. C. Doerr, "Thermal Decomposition of Ferulic Acid," *J. Agric. Food Chem.*, vol. 15, no. 5, pp. 757–761, 1967, doi: 10.1021/jf60153a003.
- [146] S. V. S. Prasad, I. institute of technology V. Sitakara Rao\*, Department of chemistry, and I. Kharagpur, "Thermal analysis, X-ray diffraction and Infrared spectroscopic study of synthetic brochantite," vol. 30, pp. 603–609, 1984.
- [147] J. P. Eberhart, *Analyse structurale et chimique des matériaux. Diffraction des rayons X, électrons et neutrons. Spectrométrie des rayons X, électrons et ions. Microscopie Electronique*. DUNOD, 1989.
- [148] J. R. Ferraro, *Introductory raman spectroscopy*. Academic press, 2003.
- [149] N. Colthup, *Introduction to infrared and Raman spectroscopy*. Elsevier, 2012.
- [150] R. L. Frost, "Raman spectroscopy of selected copper minerals of significance in corrosion," *Spectrochim. Acta*, vol. 59, pp. 1195–1204, 2003.
- [151] W. Martens, R. L. Frost, J. T. Kloprogge, and P. A. Williams, "Raman spectroscopic study of the basic copper sulphates - Implications for copper corrosion and 'bronze disease,'" *J. Raman Spectrosc.*, vol. 34, no. 2, pp. 145–151, 2003, doi: 10.1002/jrs.969.
- [152] F. Ospitali, C. Chiavari, C. Martini, E. Bernardi, F. Passarini, and L. Robbiola, "The characterization of Sn-based corrosion products in ancient bronzes: A Raman approach," *J. Raman Spectrosc.*, vol. 43, no. 11, pp. 1596–1603, 2012, doi: 10.1002/jrs.4037.
- [153] F. Génin, F. Quilès, and A. Burneau, "Infrared and Raman spectroscopic study of carboxylic acids in heavy water," *Phys. Chem. Chem. Phys.*, vol. 3, no. 6, pp. 932–942, 2001, doi: 10.1039/b008897h.
- [154] A. Doyle, J. Felcman, M. T. do P. Gambardella, C. N. Verani, and M. L. B. Tristão, "Anhydrous copper(II) hexanoate from cuprous and cupric oxides. The crystal and molecular structure of  $\text{Cu}_2(\text{O}_2\text{CC}_5\text{H}_{11})_4$ ," *Polyhedron*, vol. 19, no. 26–27, pp. 2621–2627, 2000, doi: 10.1016/S0277-5387(00)00568-4.
- [155] D. C. Pereira, D. L. A. De Faria, and V. R. L. Constantino, "CuII hydroxy salts: Characterization of layered compounds by vibrational spectroscopy," *J. Braz. Chem. Soc.*, vol. 17, no. 8, pp. 1651–1657, 2006, doi: 10.1590/S0103-50532006000800024.
- [156] Z. Sassi, J. C. Bureau, and A. Bakkali, "Spectroscopic study of TMOS-TMSM-MMA gels: Previously identification of the networks inside the hybrid material," *Vib. Spectrosc.*, vol. 28, no. 2, pp. 299–318, 2002, doi: 10.1016/S0924-2031(02)00009-7.
- [157] L. Robinet, "The role of organic pollutants in the alteration of historical soda silicate glasses," *PhD Thesis*, 2006.
- [158] M. R. Riesco, F. J. Mart, J. A. Rodr, and M. I. R. Ye, "Study of the Polymorphism in Copper ( II ) Decanoate through Its Phase Diagram with Decanoic Acid , and Texture of the Columnar Thermotropic Liquid Crystal Developable Domains in This and Similar Systems," no. li, 2015.
- [159] W. Bamogo, "Capteurs chimiques à base de matrices nanoporeuses pour la détection de métabolites volatils de la tuberculose," 2015.
- [160] A. V. Rao and M. M. Kulkarni, "Hydrophobic properties of TMOS/TMES-based silica aerogels," *Mater. Res. Bull.*, vol. 37, no. 9, pp. 1667–1677, 2002, doi: 10.1016/S0025-5408(02)00795-X.
- [161] M. Criado, I. Sobrados, and J. Sanz, "Polymerization of hybrid organic-inorganic materials from several silicon compounds followed by TGA/DTA, FTIR and NMR techniques," *Prog. Org. Coatings*, vol. 77, no. 4, pp. 880–891, 2014, doi: 10.1016/j.porgcoat.2014.01.019.

- [162] R. Mueller, H. K. Kammler, K. Wegner, and S. E. Pratsinis, "OH surface density of SiO<sub>2</sub> and TiO<sub>2</sub> by thermogravimetric analysis," *Langmuir*, vol. 19, no. 1, pp. 160–165, 2003, doi: 10.1021/la025785w.
- [163] G. I. Egorov, D. M. Makarov, and A. M. Kolker, "Volume expansion coefficients of the water-acetone system at temperatures of 278-323.15 K and pressures up to 1000 bar," *Russ. J. Phys. Chem. A*, vol. 81, no. 10, pp. 1576–1581, 2007, doi: 10.1134/S0036024407100056.
- [164] S. Mauchauffee, "Etude et caractérisation de carboxylates métalliques - Application à la séparation sélective," 2007.
- [165] R. A. Taylor, H. A. Ellis, P. T. Maragh, and N. A. S. White, "The room temperature structures of anhydrous zinc (II) hexanoate and pentadecanoate," *J. Mol. Struct.*, vol. 787, no. 1, pp. 113–120, 2006.
- [166] M. C. Corbeil and L. Robinet, "X-ray powder diffraction data for selected metal soaps," *Powder Diffr.*, vol. 17, no. 1, pp. 52–60, 2002.
- [167] E. Franceschi, P. Letardi, and G. Luciano, "Colour measurements on patinas and coating system for outdoor bronze monuments," *J. Cult. Herit.*, vol. 7, no. 3, pp. 166–170, 2006.
- [168] L. Gianni, M. Adriaens, M. Cavalini, S. Natali, V. Volpe, and L. Zortea, "Reflectance curves and CIE L\* a\* b\* parameters to describe patina characteristics and corrosion mechanism on bronze alloys," *Cult. E Sci. Del Color.*, no. 2, pp. 38–43, 2014.
- [169] M. L'hérondie *et al.*, "Multiscale Study of Interactions Between Corrosion Products Layer Formed on Heritage Cu Objects and Organic Protection Treatments," *Heritage*, vol. 2, no. 3. 2019, doi: 10.3390/heritage2030162.
- [170] S. L. Huang, W. K. Chin, and W. P. Yang, "Viscosity, particle size distribution, and structural investigation of tetramethyloxysilane/2-hydroxyethyl methacrylate sols during the sol-gel process with acid and base catalysts," *J. Polym. Sci. Part B Polym. Phys.*, vol. 42, no. 18, pp. 3476–3486, 2004, doi: 10.1002/polb.20224.
- [171] Y. T. Shieh, G. L. Liu, H. H. Wu, and C. C. Lee, "Effects of polarity and pH on the solubility of acid-treated carbon nanotubes in different media," *Carbon N. Y.*, vol. 45, no. 9, pp. 1880–1890, 2007, doi: 10.1016/j.carbon.2007.04.028.
- [172] F. J. Ruiz, S. Rubio, and D. Pérez-Bendito, "Water-induced coacervation of alkyl carboxylic acid reverse micelles: Phenomenon description and potential for the extraction of organic compounds," *Anal. Chem.*, vol. 79, no. 19, pp. 7473–7484, 2007, doi: 10.1021/ac0708644.
- [173] H. Schmidt, "Chemistry of material preparation by the sol-gel process," *J. Non. Cryst. Solids*, vol. 100, no. 1–3, pp. 51–64, 1988, doi: 10.1016/0022-3093(88)90006-3.
- [174] J. Deruiter, "Carboxylic Acid Structure and Chemistry : Part 1 .. H The dipolar nature of acids," pp. 1–11, 2005.
- [175] B. A. Huffman, M. L. Poltash, and C. A. Hughey, "Effect of polar protic and polar aprotic solvents on negative-ion electrospray ionization and chromatographic separation of small acidic molecules," *Anal. Chem.*, vol. 84, no. 22, pp. 9942–9950, 2012, doi: 10.1021/ac302397b.
- [176] S. Bera, T. K. Rout, G. Udayabhanu, and R. Narayan, "Comparative Study of Corrosion Protection of Sol-Gel Coatings with Different Organic Functionality on Al-2024 substrate," *Prog. Org. Coatings*, vol. 88, pp. 293–303, 2015, doi: 10.1016/j.porgcoat.2015.07.006.
- [177] C. Sanchez, G. J. Galo, F. Ribot, and D. Grosso, "Design of functional nano-structured materials through the use of controlled hybrid organic-inorganic interfaces," *Comptes Rendus Chim.*, vol. 6, no. 8–10, pp. 1131–1151, 2003, doi: 10.1016/j.crci.2003.06.001.

- [178] H. SCHMIDT, "New Type of Non-crystalline solids between Inorganic and Organic Materials," *J. Non. Cryst. Solids*, vol. 73, pp. 681–691, 1985.
- [179] M. Schmidt and H. Lutz, "Hydrogen bonding in basic copper salts: a spectroscopic study of malachite,  $\text{Cu}_2(\text{OH})_2\text{CO}_3$ , and brochantite,  $\text{Cu}_4(\text{OH})_6\text{SO}_4$ ," *Phys. Chem. Miner.*, vol. 20, pp. 27–32, 1993.
- [180] E. Rocca, G. Bertrand, C. Rapin, and J. C. Labrune, "Inhibition of copper aqueous corrosion by non-toxic linear sodium heptanoate: mechanism and ECAFM study," *J. Electroanal. Chem.*, vol. 503, no. 1, pp. 133–140, 2001.
- [181] L. Maëva, M. Bouttemy, F. Mercier-bion, and D. Ne, "Multiscale Study of Interactions Between Corrosion Products Layer Formed on Heritage Cu Objects and Organic Protection Treatments," pp. 2640–2651, 2019.
- [182] E. Apchain, "Apport des traitements carboxylates à la protection des alliages cuivreux," Cergy-Pontoise, 2018.
- [183] G. Pedro and A. Delmas, "Regards actuels sur les phénomènes d'altération hydrolytique," vol. XVIII, pp. 217–234, 1980.
- [184] W. Mchirgui, "Modélisation des transferts hydriques dans les milieux poreux partiellement saturés par homogénéisation périodique : Application aux matériaux cimentaires Walid Mchirgui To cite this version : HAL Id : tel-00823902 Modélisation des transferts hydriques da," 2013.
- [185] S. K. Tripathy, P. V Rajeswari, and B. P. Hota, "Synthesis of Tin Oxide Thin Film and Effect of Number of Coating on Transmittance and Film Thickness," *African Rev. Phys.*, vol. 7, pp. 265–268, 2012.
- [186] H. Van Den Rul, D. Mondelaers, M. K. Van Bael, and J. Mullens, "Water-based wet chemical synthesis of (doped) ZnO nanostructures," *J. Sol-Gel Sci. Technol.*, vol. 39, no. 1 SPEC. ISS., pp. 41–47, 2006, doi: 10.1007/s10971-006-6322-5.
- [187] J. K. Hong, H. R. Kim, and H. H. Park, "The effect of sol viscosity on the sol-gel derived low density  $\text{SiO}_2$  xerogel film for intermetal dielectric application," *Thin Solid Films*, vol. 332, no. 1–2, pp. 449–454, 1998, doi: 10.1016/S0040-6090(98)01045-1.
- [188] M. Guglielmi and S. Zenezini, "The thickness of sol-gel silica coatings obtained by dipping," *J. Non. Cryst. Solids*, vol. 121, no. 1–3, pp. 303–309, 1990, doi: 10.1016/0022-3093(90)90148-F.
- [189] M. Faustini, B. Louis, P. A. Albouy, M. Kuemmel, and D. Grosso, "Preparation of sol-gel films by dip-coating in extreme conditions," *J. Phys. Chem. C*, vol. 114, no. 17, pp. 7637–7645, 2010, doi: 10.1021/jp9114755.
- [190] B. Schoofs, T. Mouganie, B. A. Glowacki, V. Cloet, S. Hoste, and I. Van Driessche, "Synthesis of highly textured superconducting  $\text{NdBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-y}$  thin films using an aqueous inorganic sol-gel dip coating technique," *J. Phys. Conf. Ser.*, vol. 43, no. 1, pp. 187–190, 2006, doi: 10.1088/1742-6596/43/1/047.
- [191] T. Schneller, R. Waser, M. Kosec, and D. Payne, *Chemical solution deposition of functional oxide thin films*. 2013.
- [192] I. Strawbridge and P. F. James, "The factors affecting the thickness of sol gel derived silica coatings prepared by dipping," *J. Non. Cryst. Solids*, vol. 86, pp. 381–393, 1986.
- [193] M. Mainguy, O. Coussy, and R. Eymard, *Modélisation des transferts hydriques isothermes en milieu poreux. application au séchage des matériaux à base de ciment*, no. OA 32. 1999.

- [194] V. Patil, R. B. Malvankar, and M. Sastry, "Role of particle size in individual and competitive diffusion of carboxylic acid derivatized colloidal gold particles in thermally evaporated fatty amine films," *Langmuir*, vol. 15, no. 23, pp. 8197–8206, 1999, doi: 10.1021/la990170t.
- [195] M. Espanhol-Soares, L. Costa, M. R. A. Silva, F. Soares Silva, L. M. S. Ribeiro, and R. Gimenes, "Super-hydrophobic coatings on cotton fabrics using sol–gel technique by spray," *J. Sol-Gel Sci. Technol.*, vol. 95, no. 1, pp. 22–33, 2020, doi: 10.1007/s10971-020-05307-x.
- [196] S. A. Mahadik *et al.*, "Thermally stable and transparent superhydrophobic sol-gel coatings by spray method," *J. Sol-Gel Sci. Technol.*, vol. 63, no. 3, pp. 580–586, 2012, doi: 10.1007/s10971-012-2798-3.
- [197] M. Winnicki, A. Baszczuk, M. Jasiorski, and A. Małachowska, "Corrosion Resistance of Copper Coatings Deposited by Cold Spraying," *J. Therm. Spray Technol.*, vol. 26, no. 8, pp. 1935–1946, 2017, doi: 10.1007/s11666-017-0646-2.
- [198] S. A. Omar, J. Ballarre, and S. M. Ceré, "Protection and functionalization of AISI 316 L stainless steel for orthopedic implants: hybrid coating and sol gel glasses by spray to promote bioactivity," *Electrochimica Acta*, vol. 203, pp. 309–315, 2016, doi: 10.1016/j.electacta.2016.01.051.



### Annexe I. Spectres Raman de surface des coupons de cuivre traités par HC8 appliqué en solution eau:acétone 50:50 v/v en fonction du temps d'immersion

Influence du temps d'immersion sur la réaction de complexation de surface ([chap.3 I.1.2.](#))

Le HC8 est sélectionné ici pour l'étude car c'est le composé le plus prometteur aux vues des résultats des mesures physiques antérieures en termes d'hydrophobicité de surface, autre que le HC10 déjà étudié (thèse E.Apchain). La Figure 122 présente les spectres Raman des surfaces traitées par immersion en solution avec HC8, dans un mélange eau-acétone, pour quatre temps d'immersion, 10min, 30min, 1h et 2h, comparés aux spectres de référence de brochantite de synthèse, d'acide HC8, et de carboxylate de cuivre CuC8 (pics caractéristiques présentés dans le chapitre 2. Méthodologie).

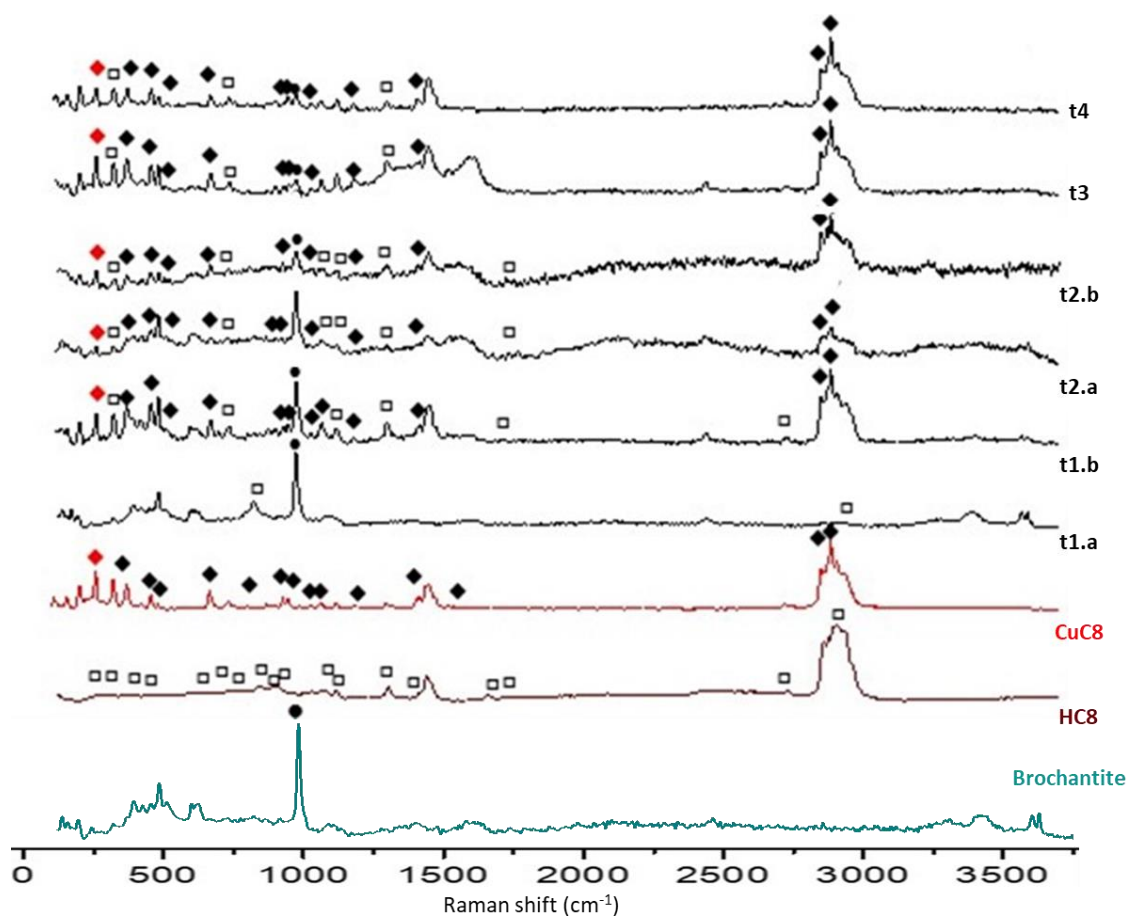


Figure 122 : spectres Raman obtenus à la surface des coupons de cuivre traités par immersion en solution avec HC8, en fonction du temps d'immersion, 10min (t1.a et t1.b), 30min (t2.a et t2.b), 1h (t3) et 2h (t4), comparés aux spectres de référence de la brochantite, de l'acide HC8 et du carboxylate de cuivre CuC8, et leurs pics caractéristiques respectifs : brochantite (●), HC8 (◻) et CuC8 (◻ et ◼).



Pour des temps d'immersion courts, de 10 et 30 min ( $t_1$  et  $t_2$ ), on observe deux types de spectres différents :

- i) les spectres  $t_{1.a}$  et  $t_{2.a}$ , qui présentent majoritairement de la brochantite, dont le pic caractéristique est à  $973\text{ cm}^{-1}$ , et quelques pics peu intenses caractéristiques des groupes carboxyles avec notamment les pics à  $593$  et  $621\text{ cm}^{-1}$  liés aux déformations symétrique et asymétrique de la liaison  $\text{COO}^-$  ainsi qu'à  $820$  et  $890\text{ cm}^{-1}$  pour l'élongation de la liaison C-C,
- ii) les spectres  $t_{1.b}$  et  $t_{2.b}$ , dont le composé majoritaire est le carboxylate de cuivre  $\text{CuC}_8$  avec la présence de plusieurs pics caractéristiques des groupes carboxyles mais aussi certains pics caractéristiques des carboxylates de cuivre avec les pics à  $239$  et  $280\text{ cm}^{-1}$  de la déformation de la liaison O-Cu-O, et  $368\text{ cm}^{-1}$  pour l'élongation O-Cu-O, ainsi que certains des pics non attribués à  $258$  et  $320\text{ cm}^{-1}$  spécifiques au  $\text{CuC}_8$ . Le pic principal de la brochantite à  $973\text{ cm}^{-1}$  est aussi présent mais nettement atténué par rapport aux spectres  $t_{1.a}$  et  $t_{2.a}$ .

Pour des temps d'immersion plus longs de 1 et 2 heures ( $t_3$  et  $t_4$  sur la Figure 122) on observe en revanche un spectre de surface représentatif des groupes carboxyles, avec l'ensemble de leurs pics caractéristiques déjà cités, mais on observe aussi les pics caractéristiques des carboxylates de cuivre avec les pics à  $200$ ,  $239$  et  $280\text{ cm}^{-1}$  pour la déformation de la liaison O-Cu-O, et à  $368\text{ cm}^{-1}$  pour l'élongation O-Cu-O, ainsi que ceux de l'ensemble des pics non attribués à  $107$ ,  $258$ ,  $280$ ,  $320$  et  $454\text{ cm}^{-1}$  spécifiques du  $\text{CuC}_8$ , dont l'intensité est davantage marquée que pour les  $t_1$  et  $t_2$ . Dans ces deux cas, à  $t_3$  et  $t_4$ , on observe également une diminution notable de l'intensité du pic de la brochantite à  $973\text{ cm}^{-1}$ .

Ainsi, pour les quatre spectres représentatifs des immersions de 10 min, 30 min, 1 h et 2 h, on retrouve les pics caractéristiques du  $\text{CuC}_8$ , avec des intensités qui augmentent avec le temps d'immersion. Ceci montre que pour des immersions de 1 et 2 heures, la réaction de complexation est plus importante en surface et masque progressivement le signal de la brochantite.

## Annexe II. Monolithes de sol-gels dopés en acide carboxylique HC10

Les monolithes TMOS dopés en HC10 (monolithe TC10) est, comme pour le TC8, diphasé, avec une partie blanche minoritaire et une partie transparente majoritaire. Sont présentés ici les résultats de thermogravimétrie ATG et de porosité BET obtenus sur les deux parties du monolithe TC10.

### Monolithe sol-gel TC10 : composition chimique par thermogravimétrie ATG ([chap.3 II.1.2](#))

Les mesures de thermogravimétrie conduites sur les deux parties de monolithe TC10 permettent d'apporter une information relative à la composition chimique du matériau. La Figure 123 présente la décomposition thermique en perte de masse par rapport au temps ( $dw/dt$ ) du TC10, pour la partie blanche et pour la partie transparente.

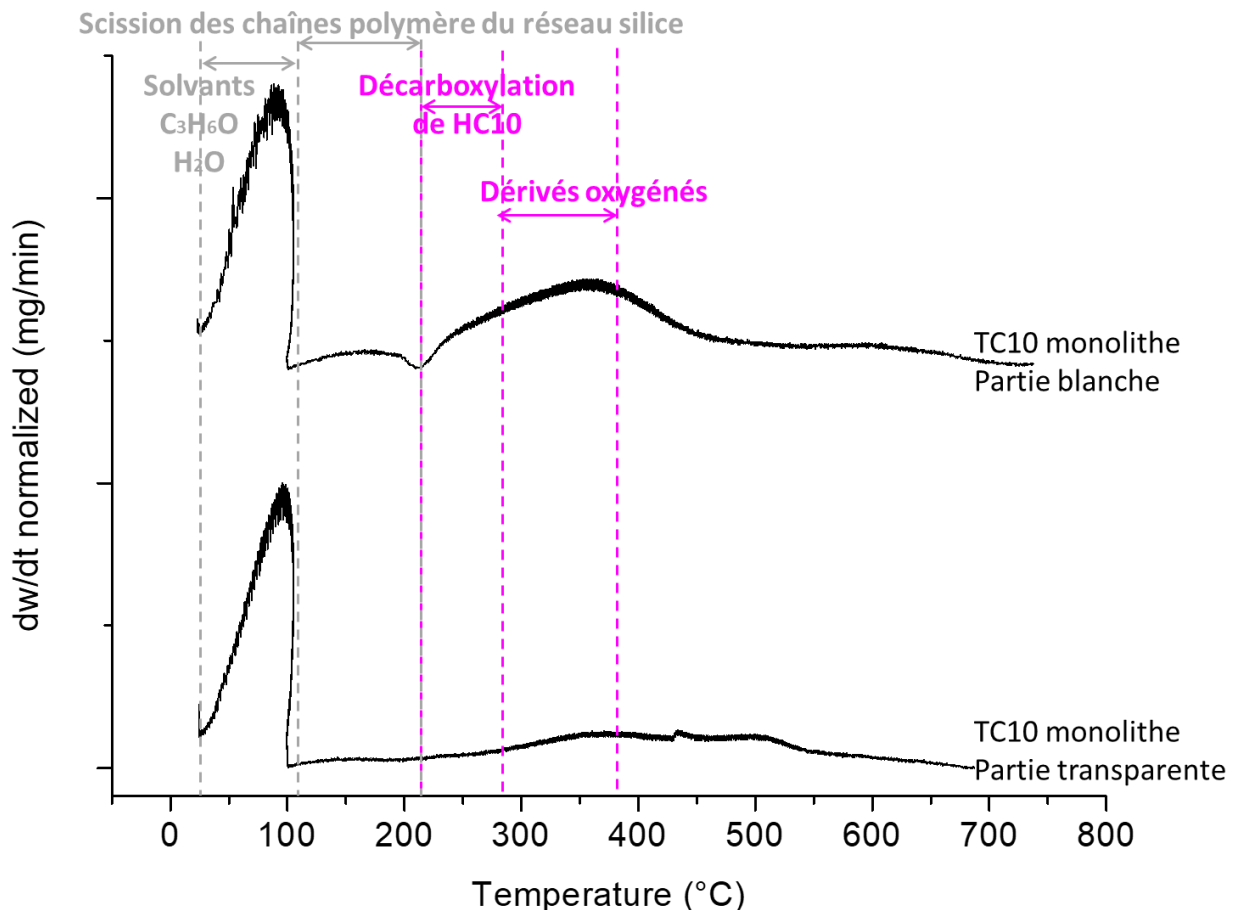


Figure 123 : décomposition thermique  $dw/dt$  du monolithe TC10 parties blanche et transparente

Comme pour les monolithes TC7 et TC8, chacune des parties présente une décomposition caractéristique du TMOS d'une part, et de l'acide carboxylique (HC10) de l'autre. Cependant il est intéressant de remarquer la différence d'intensité relative de ces pics caractéristiques entre les deux parties du monolithe TC10. Dans le cas de la partie blanche, le pic à 245°C correspondant à la décomposition de l'acide est beaucoup plus intense que dans le cas de la

partie transparente, avec une intensité équivalente à celle du pic large entre 100 et 200°C relatif à la scission des chaînes polymères du réseau de silice. Alors que dans la partie transparente, le pic large entre 100 et 200°C est largement dominant. Ces résultats en ATG permettent donc de mettre en évidence, comme pour le TC8, une partie blanche plus concentrée en acide carboxylique que la partie transparente.

La Figure 124 présente la décomposition thermique en perte de masse (%) des monolithes TC10 en fonction de la température, pour les deux parties, blanche et transparente, qui permet d'extraire la quantité d'acide présente dans chacune.

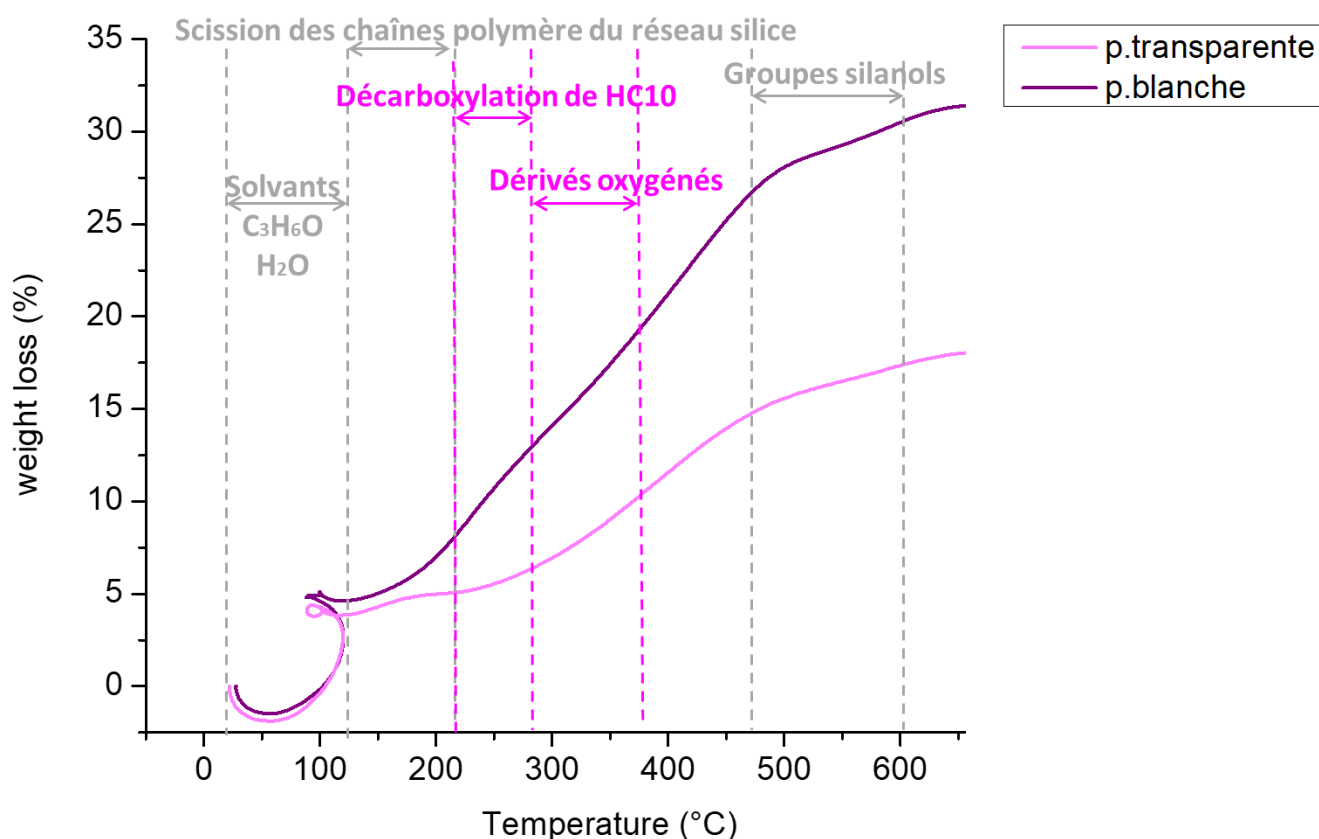


Figure 124 : perte de masse (%) du monolithe TC10 parties blanche et transparentes, en fonction de la température

Les pertes de masses équivalentes aux différents intervalles de températures caractéristiques des décompositions des composés d'intérêt (eau, TMOS et acide) sont reprises dans le Tableau 37 ci-après.

Tableau 37 : pertes de masses (%) du monolithe TC8, parties blanche et transparente, en fonction de la température et de leurs composés associés, et des masses initiales analysées (Mi)

Décomposition	Composé associé	Gamme de température	Mi = 14,34 mg	Mi = 14,28 mg
			Partie blanche	Partie transparente
			Perte de masse (%)	Perte de masse (%)
C <sub>3</sub> H <sub>6</sub> O, H <sub>2</sub> O	solvants	< 110	5,04%	4,22%
scission des chaînes polymères	TMOS	100 à 200°C	1,92%	0,76%
décarboxylation de l'acide	Acide carboxylique	200 à 245°C	3,54%	0,44%
formation de dérivés oxygénés	Acide carboxylique	245 à 340°C	6,22%	3,41%
déshydratation des silanols	TMOS	470 à 600°C	3,92%	2,60%

Ainsi pour le monolithe TC10, la partie blanche présente un pourcentage de perte de masse d'acide de 9,76%, alors que dans la partie transparente, elle, présente un pourcentage de perte de masse d'acide de 3.85%, soit presque moitié moins que la partie blanche. Ceci confirme bien les résultats qualitatifs obtenus. La partie blanche comporte plus d'acide que la partie transparente.

Comme pour les monolithes TC7 et TC8, il est possible de déterminer le pourcentage massique de HC10 dans le monolithe TC10, à partir de la masse « sèche » qui est de 13,62 mg (14,34 (masse initiale) – 0,72 (masse d'eau et d'acétone) mg) pour la partie blanche et de 13,68 mg (14,28 (masse initiale) – 0,60 (masse d'eau et d'acétone) mg) pour la partie transparente. La perte de masse totale due à HC10 entre 200 et 340°C étant de 1,40 mg pour la partie blanche et de 0,17 mg pour la partie transparente, le % massique de HC10 dans le monolithe TC10 est donc de 9,76% dans la partie blanche et de 1,19% dans la partie transparente. On peut donc conclure de façon similaire au monolithe TC8, avec environ le double du pourcentage en acide dans la partie blanche comparé à la partie transparente.

#### Monolithe sol-gel TC10 : porosité BET par adsorption de N<sub>2</sub>

Les mesures de porosité BET conduites sur les deux parties de monolithe TC10 permettent d'apporter une information relative aux surfaces spécifiques, volumes poreux et tailles des pores du matériau. Dans cette étude, les données sont partielles et n'incluent que la partie transparente du monolithe TC10.

La Figure 125 représente les isothermes du monolithe TC10 partie transparente dégazée à 50°C et 150°C sous vide.

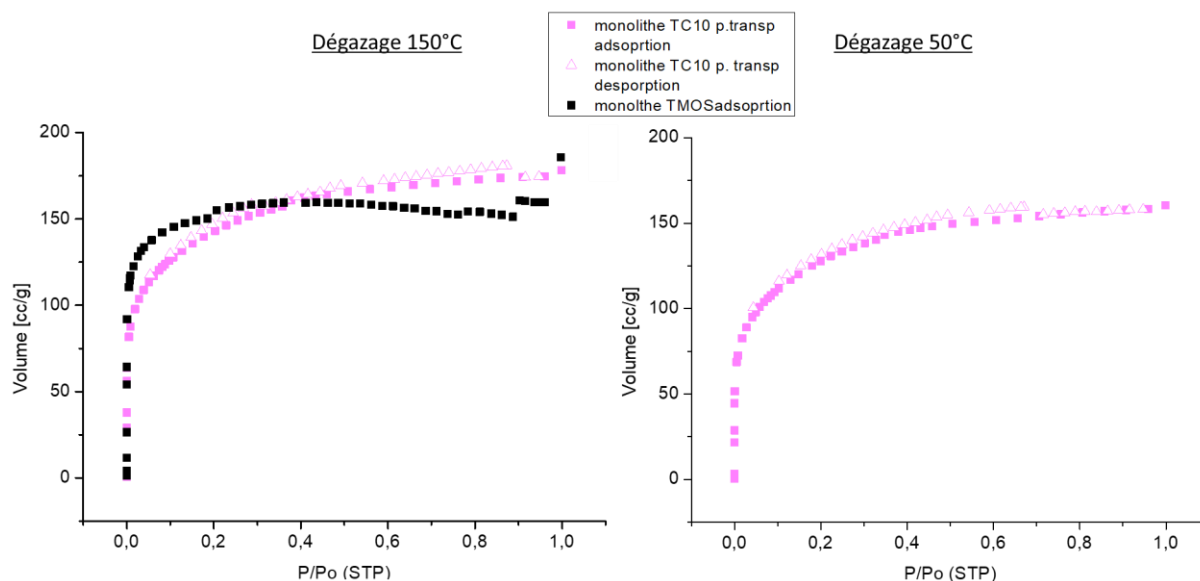


Figure 125 : isothermes d'adsorption et de désorption du monolithe TC10 partie transparente, dégazage sous vide à 150°C et 50°C, comparé à l'isotherme du TMOS seul pour un dégazage sous vide à 150°C

Les isothermes sont similaires à ceux du monolithe TMOS. Les deux températures d'analyses donnent les mêmes résultats, indiquant seulement une légère différence du volume poral total, légèrement supérieur dans le dégazage à 150°C. Ceci s'explique par la totalité des pores vidés à 150°C. Pour les deux températures d'analyses, on observe une courbe de l'isotherme lisse, avec une augmentation unique et très rapide du volume poreux à très faible  $P/P_0$  de 0 à 0,005 puis une stabilisation avec un plateau de ce volume jusqu'à 0,9  $P/P_0$ . L'allure de l'isotherme est typique d'un matériau essentiellement microporeux<sup>10</sup>. Ce résultat est corroboré par la distribution de taille de pores déduite de cette courbe, essentiellement constituée de micropores de tailles inférieures ou égales à 20 Å et de quelques mésopores de 20 à 38 Å, comme présentée en Figure 126. La surface spécifique du monolithe TC10 partie transparente évaluée à partir de ces mesures est de 509 m<sup>2</sup>.g<sup>-1</sup> à 150°C contre 450 m<sup>2</sup>.g<sup>-1</sup> à 50°C et les volumes poreux respectifs sont de 0,269 cm<sup>3</sup>.g<sup>-1</sup> et 0,234 cm<sup>3</sup>.g<sup>-1</sup>.

10 L'International Union of Pure and Applied Chemistry (IUPAC) définit les porosités suivantes : les micropores < 20 Å ; les mésopores comprises entre 20-500 Å ; les macropores > 500 Å

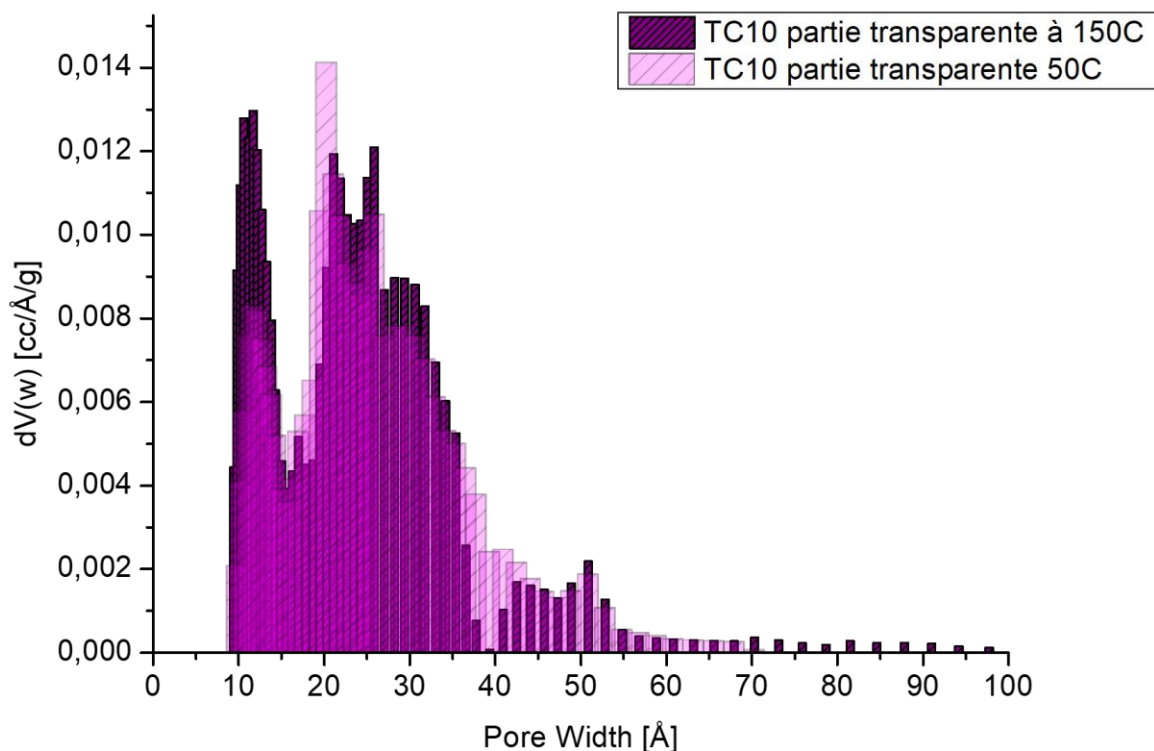


Figure 126 : distribution de la taille de pores en volume des monolithes TC8, parties blanche et transparente, pour un dégazage à 150°C (gauche) et à 50°C (droite)

Les pores sont donc répartis suivant deux familles de pores identiques pour les deux températures d'analyses, entre 9,4 (et 9,8 à 50°C) et 20 Å pour la première (avec une majorité des pores de diamètre 12 Å, soit micrométriques) et entre 20 et 38 Å pour la seconde (avec une majorité des pores de diamètre 27 Å) représentent respectivement 32% (31% à 50°C) et 53% (57% à 50°C) du volume poral.

Les conclusions quant à cette partie transparente du monolithe TC10 tendent vers l'hypothèse de la migration de l'acide vers la partie supérieure blanche, visant ainsi la partie transparente analysée ici de la plupart des acides, ce qui conduit à la formation d'un réseau poral très similaire à celui du monolithe TMOS sans dopage.

### Annexe III. Colorimétrie de surface : valeurs détaillées des $dL^*$ , $da^*$ et $db^*$ des coupons traités par dip-coating sol-gel TMOS, TC7, TC8 et TC10 -1d et -2d

$dL^*$ ,  $da^*$ ,  $db^*$  des coupons TCn -1d et -2d ([chap.3. III.2](#))

Pour tous les traitements, quels que soient le traitement et le temps d'immersion, on constate des valeurs de différentiel de couleur  $\Delta E$  relativement faibles comme présentées dans la partie résultats. On s'intéresse ici à la teinte de cette variation de couleur, avec la mesure des  $dL^*$ ,  $da^*$ ,  $db^*$  relatifs à la brillance, et aux teintes de couleur sur les axes vert-rouge ( $-da^*/+da^*$ ) et bleu-jaune ( $-db^*/+db^*$ ).

Pour tous les traitements, on observe une faible variation de la teinte vers le vert, par rapport au coupon de référence non traité ( $dL^*$ ,  $da^*$ ,  $db^*$  = 0,0,0), avec des  $da^*$  relatifs à la variation de couleur sur l'axe vert rouge qui tendent plutôt vers des valeurs faiblement négatives (compris entre -2,3 et 0,8) pour l'ensemble des traitements indiquant une légère teinte vers le vert, sauf pour le TC10-2d où les valeurs de  $da^*$  s'éloignent davantage de la valeur de référence avec des valeurs entre -4 et -6 montrant une tendance vers le vert plus marquée. La composante  $db^*$ , relative aux variations de la teinte sur l'axe bleu jaune autour du 0 pour l'ensemble de traitements (entre -2,6 et 0,5), sauf là encore pour le coupon TC10-2d où l'on observe une augmentation plus marquée du  $db^*$  vers des valeurs positives, montrant une faible augmentation de la composante jaune. L'ensemble des valeurs des  $dL^*$ ,  $da^*$  et  $db^*$  mesurées par série de 5 mesures moyennées à la surface de chaque coupon, pour 4 et 5 coupons différents dans le cas des surfaces -1d et -2d, sont répertoriées dans le Tableau 38 ci-dessous.

Tableau 38: valeurs moyennées des  $dL^*$ ,  $da^*$  et  $db^*$  mesurés à la surface des coupons de cuivre corrodés traités par dip-coating -1d et -2d dans les sol-gels TMOS, TC7, TC8 et TC10

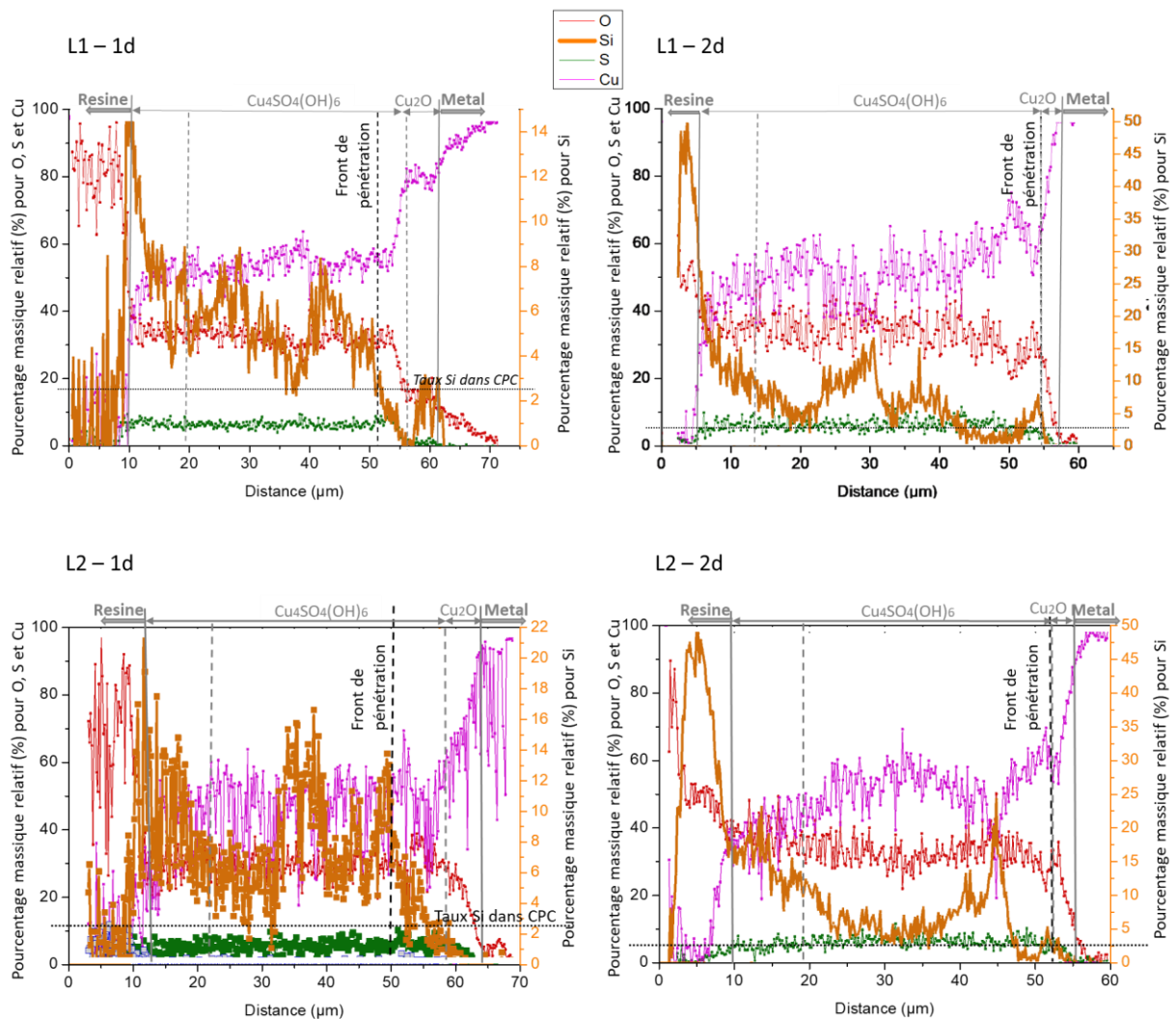
coupon n°	TC7			TC8			TC10		
	$dL^*(D65)$	$da^*(D65)$	$db^*(D65)$	$dL^*(D65)$	$da^*(D65)$	$db^*(D65)$	$dL^*(D65)$	$da^*(D65)$	$db^*(D65)$
1d-									
1	0,7	-1,5	-1,9	-1,8	-2,3	-1,9	-3,7	-2,4	-2,2
2	-1,0	-2,9	-2,4	-2,8	-2,2	-1,7	-3,4	-3,5	-2,9
3	-1,8	-3,0	-1,8	-1,8	-3,0	-2,3	-4,9	-3,7	-2,2
4	-3,6	-3,8	-2,4	-3,3	-1,1	0,3	-4,7	-3,4	-2,0
2d-									
1	-3,8	-2,0	0,5	-5,2	-1,5	0,9	-7,8	-4,1	-0,4
2	-5,7	-1,9	-1,1	-4,6	-2,2	-0,4	-9,6	-5,2	-0,4
3	-4,7	-2,6	-1,8	-4,5	-3,2	-1,4	-7,2	-4,0	-0,1
4	-5,2	-3,2	-1,5	-4,0	-2,9	-1,1	-12,9	-4,1	3,2
5	-4,4	-3,6	-2,6	-5,9	-3,2	-1,0	-13,1	-6,3	0,7

## Annexe IV. Profils EDS des coupes transverses des coupons traités avec les revêtements TMOS, TC7, TC8 et TC10 -1d et -2d

### Profils EDS L1, L2 et L3 ([chap.3 V.2.2.](#))

Les Figure 127, Figure 128, Figure 129 et Figure 130 présentent l'ensemble des trois lignes de profils de la composition élémentaire massique relative des coupes transversales pour chaque coupon traité avec TMOS, TC7, TC8 et TC10 -1d et -2d. Chaque profil est pris sur une zone rectangulaire de  $10 \times 80 \mu\text{m}^2$ , elle-même prise en trois zones différentes pour chaque coupe transversale. Pour chaque traitement, les lignes obtenues sont notées L1 (celle présentée dans le chap.3.) L2 et L3.

### Pour les coupons TMOS -1d et -2d





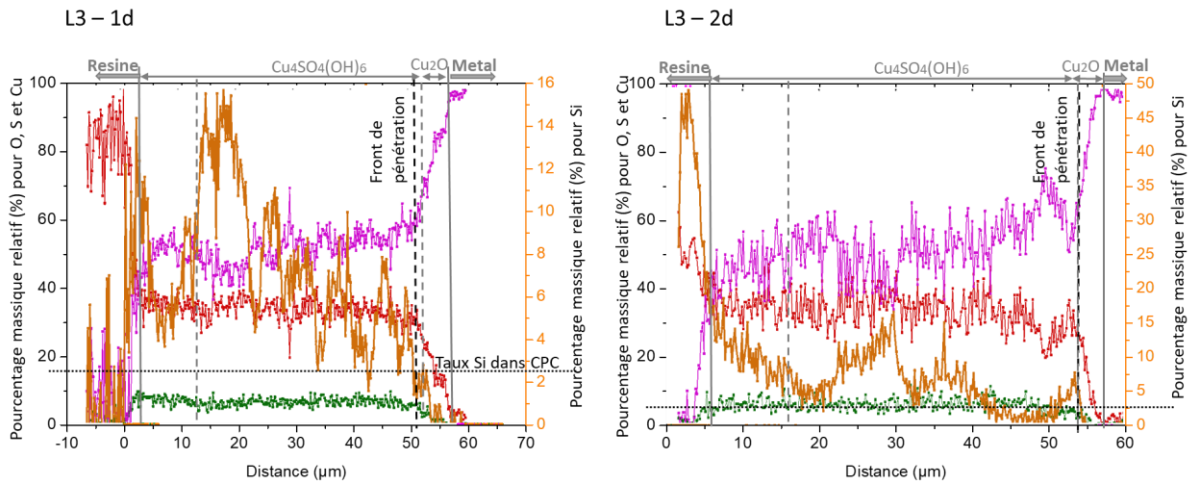
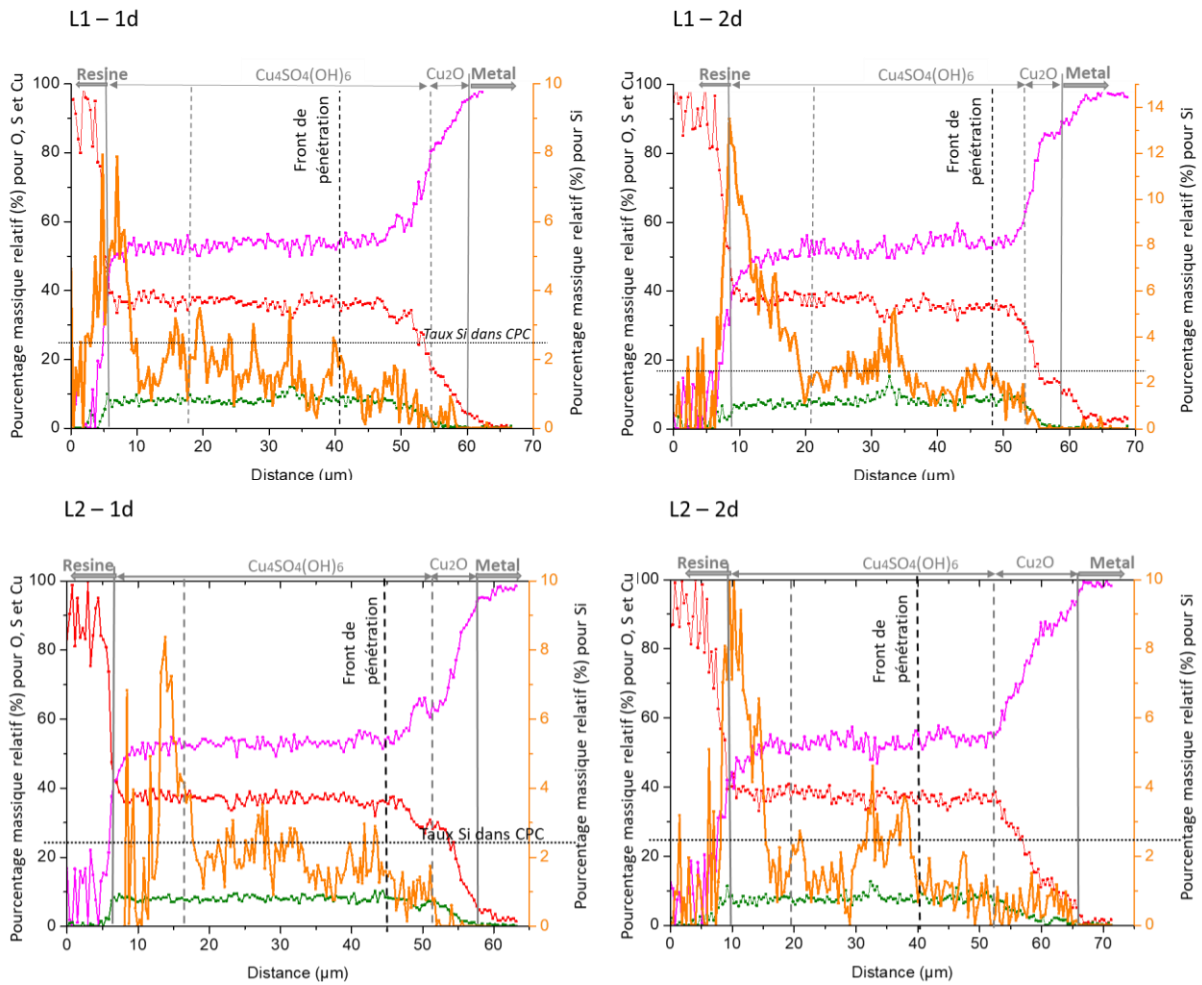


Figure 127: lignes de profils L1, L2 et L3 des compositions élémentaires massiques relatives des coupes transversales des coupons traités avec TMOS -1d et -2d (double échelle avec les éléments O, S et Cu à gauche et l'élément Si à droite). Les différentes couches sont indiquées, les dix premiers microns de surface, le front de pénétration, et le taux de Si dans la CPC (2,5% wt)

### Pour les coupons TC7 -1d et -2d



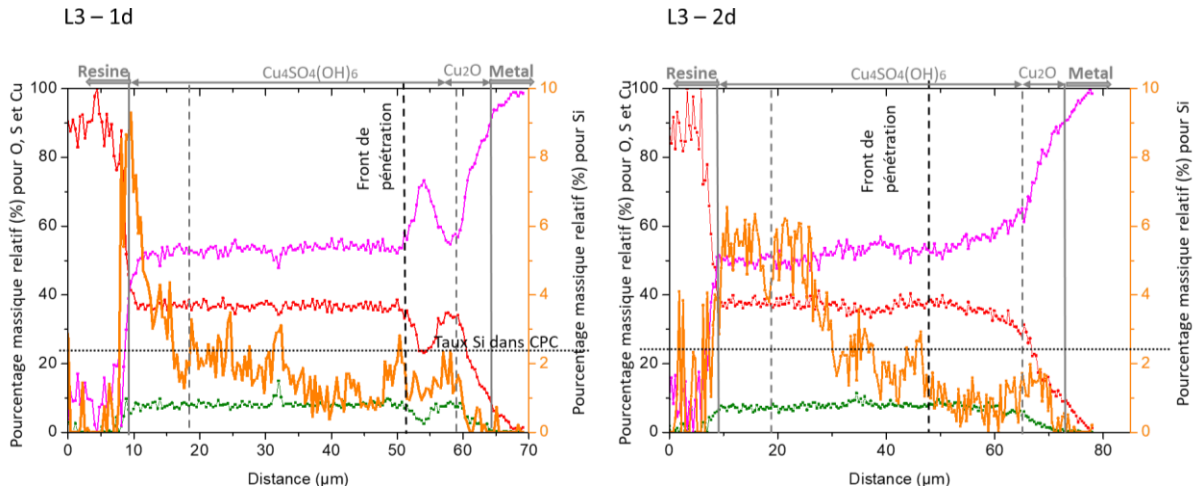
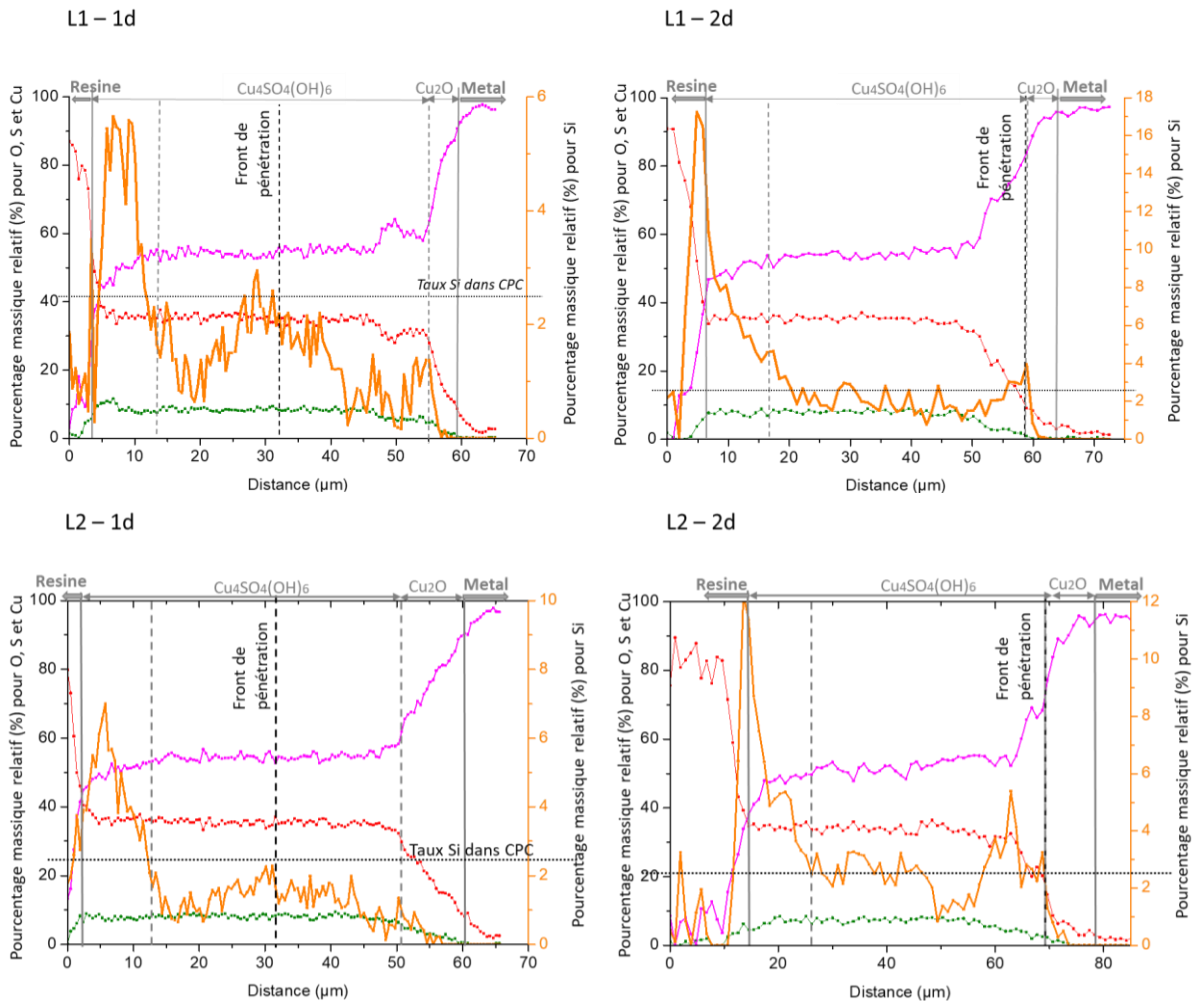


Figure 128: lignes de profils L1, L2 et L3 des compositions élémentaires massiques relatives des coupes transversales des coupons traités avec TC7 -1d et -2d (double échelle avec les éléments O, S et Cu à gauche et l'élément Si à droite). Les différentes couches sont indiquées, les dix premiers microns de surface, le front de pénétration, et le taux de Si dans la CPC (2,5% wt)

Pour les coupons TC8 -1d et -2d



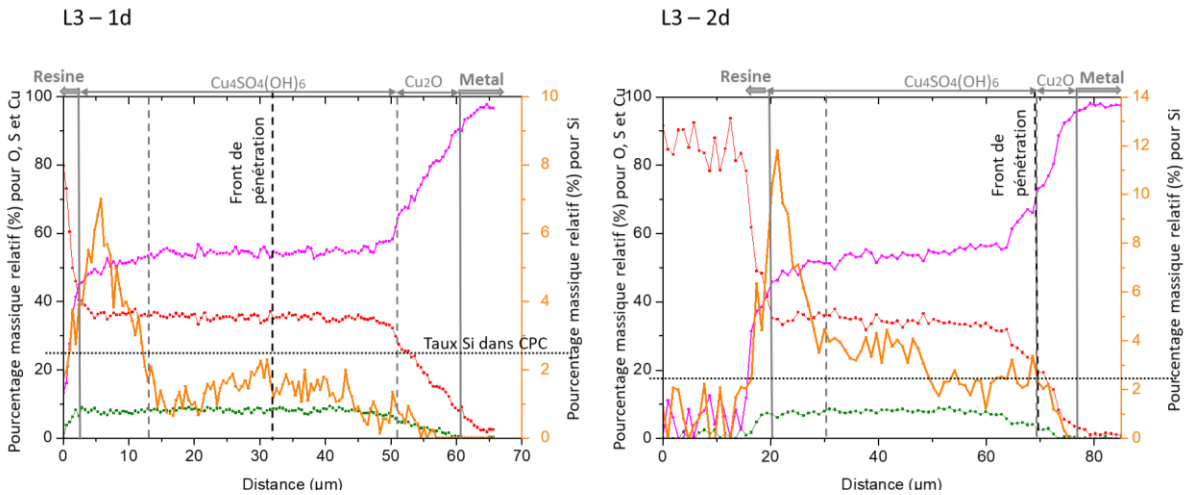
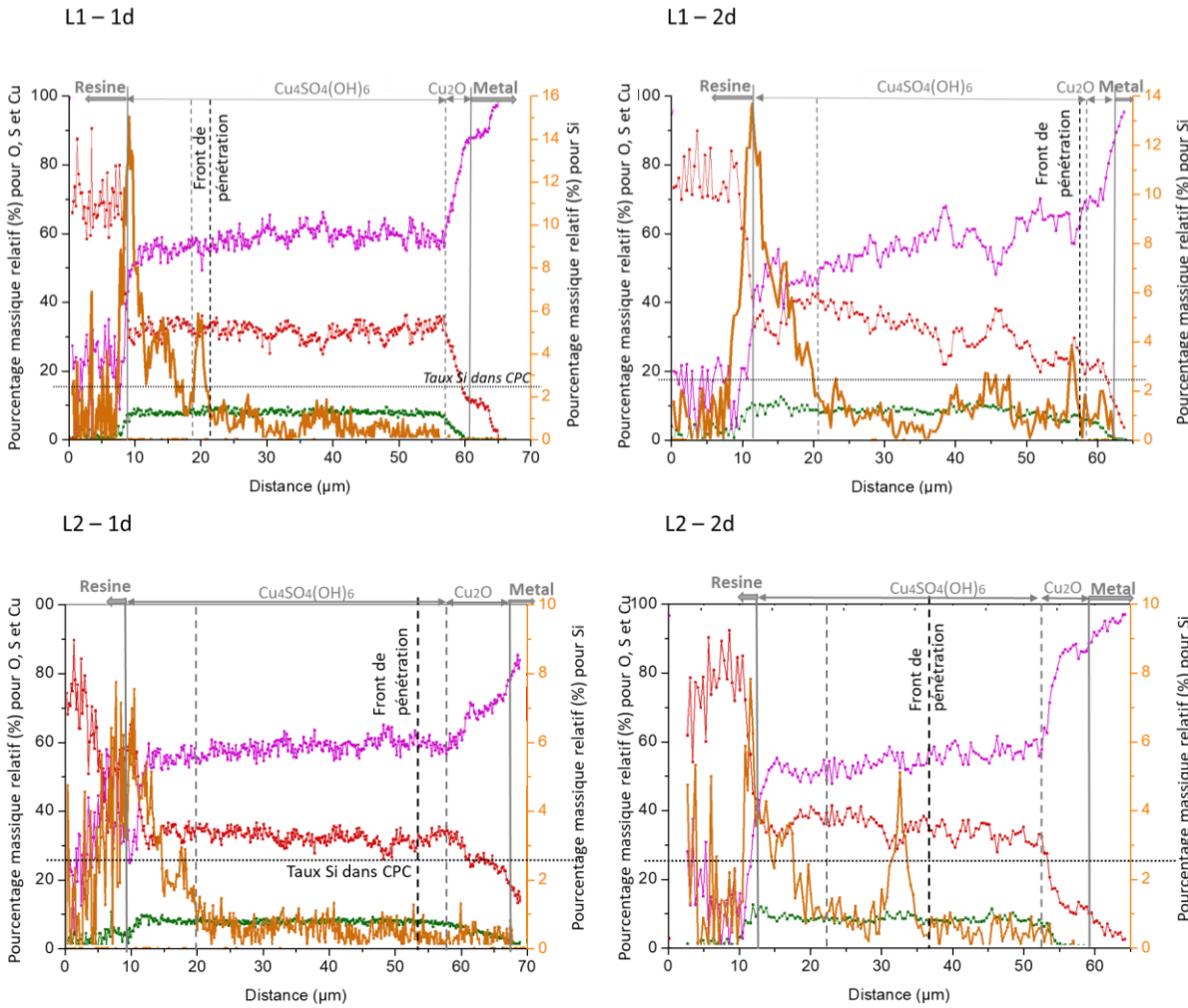


Figure 129: lignes de profils L1, L2 et L3 des compositions élémentaires massiques relatives des coupes transversales des coupons traités avec TC8 -1d et -2d (double échelle avec les éléments O, S et Cu à gauche et l'élément Si à droite). Les différentes couches sont indiquées, les dix premiers microns de surface, le front de pénétration, et le taux de Si dans la CPC (2,5% wt)

Pour les coupons TC10 -1d et -2d



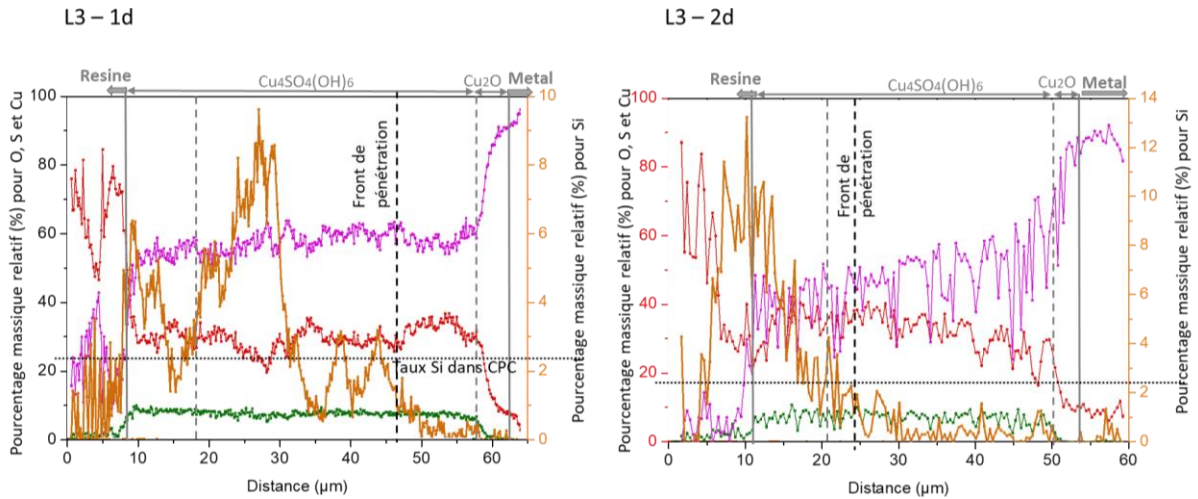


Figure 130: lignes de profils L1, L2 et L3 des compositions élémentaires massiques relatives des coupes transversales des coupons traités avec TC10 -1d et -2d (double échelle avec les éléments O, S et Cu à gauche et l'élément Si à droite). Les différentes couches sont indiquées, les dix premiers microns de surface, le front de pénétration, et le taux de Si dans la CPC (2,5% wt)

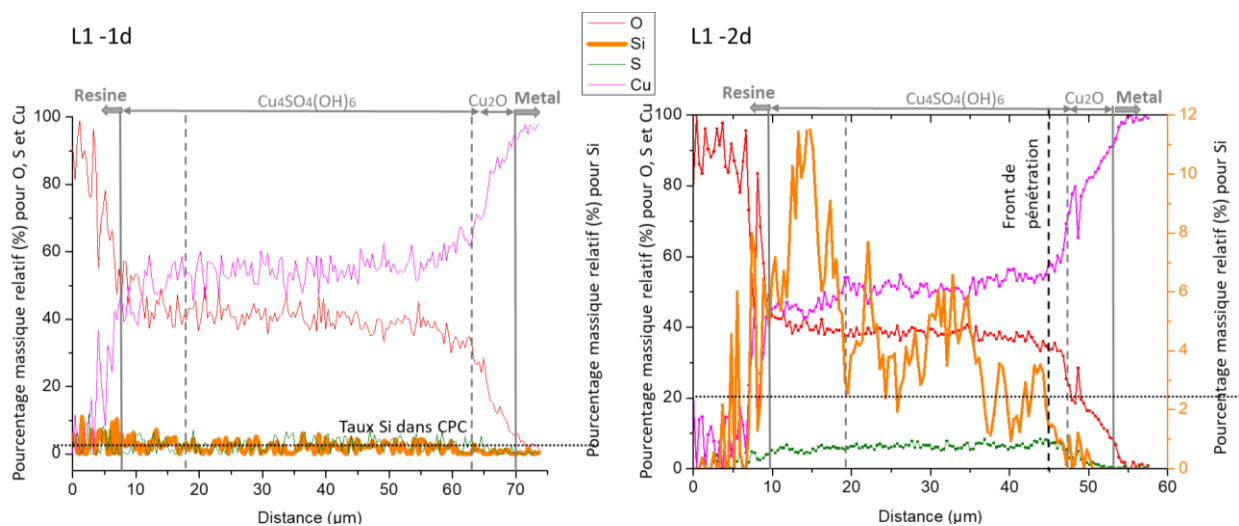
## Annexe V. Influence de la viscosité de la matrice sol-gel dopée en acide carboxylique sur la pénétration du traitement dans la couche de produits de corrosion pour les revêtements TC7 et TC8

Influence de la viscosité du revêtement sol-gel, lors de l'application, sur la pénétration des traitements sol-gels dopés TC7 et TC8 dans les couches de produits de corrosion en fonction du nombre de dip-coatings (-1d et -2d)

### Profils EDS L1, L2 et L3 (chap.3 V.4.)

Les Figure 131, Figure 132, Figure 133 et Figure 134 présentent l'ensemble des trois lignes de profils de la composition élémentaire massique relative des coupes transversales pour chaque coupon traité avec TC7 et TC8, -1d et -2d, obtenus pour 2 viscosités différentes  $\eta_1$  et  $\eta_2$  : faible, à  $\eta_1$  0,0015 Pa.s (obtenues pour des temps de synthèse courts, proche du temps initial, soit en amont des temps d'application déterminés lors des synthèses à 50°C, cf partie II.4) et élevée,  $\eta_2$  à 0,024 Pa.s pour le TC7 et à 0,014 Pa.s pour le TC8 (obtenues pour des temps de synthèse de sol pris quelques minutes avant les temps de gel déterminés lors des synthèses à 50°C). Chaque profil est pris sur une zone rectangulaire de 10 x 80  $\mu\text{m}^2$ , en trois zones différentes pour chaque coupe transversale. Pour chaque traitement, les lignes obtenues sont notées L1, L2, et L3, et en fonction de la viscosité.

### Pour les coupons TC7 $\eta_1$ (-1d et -2d)



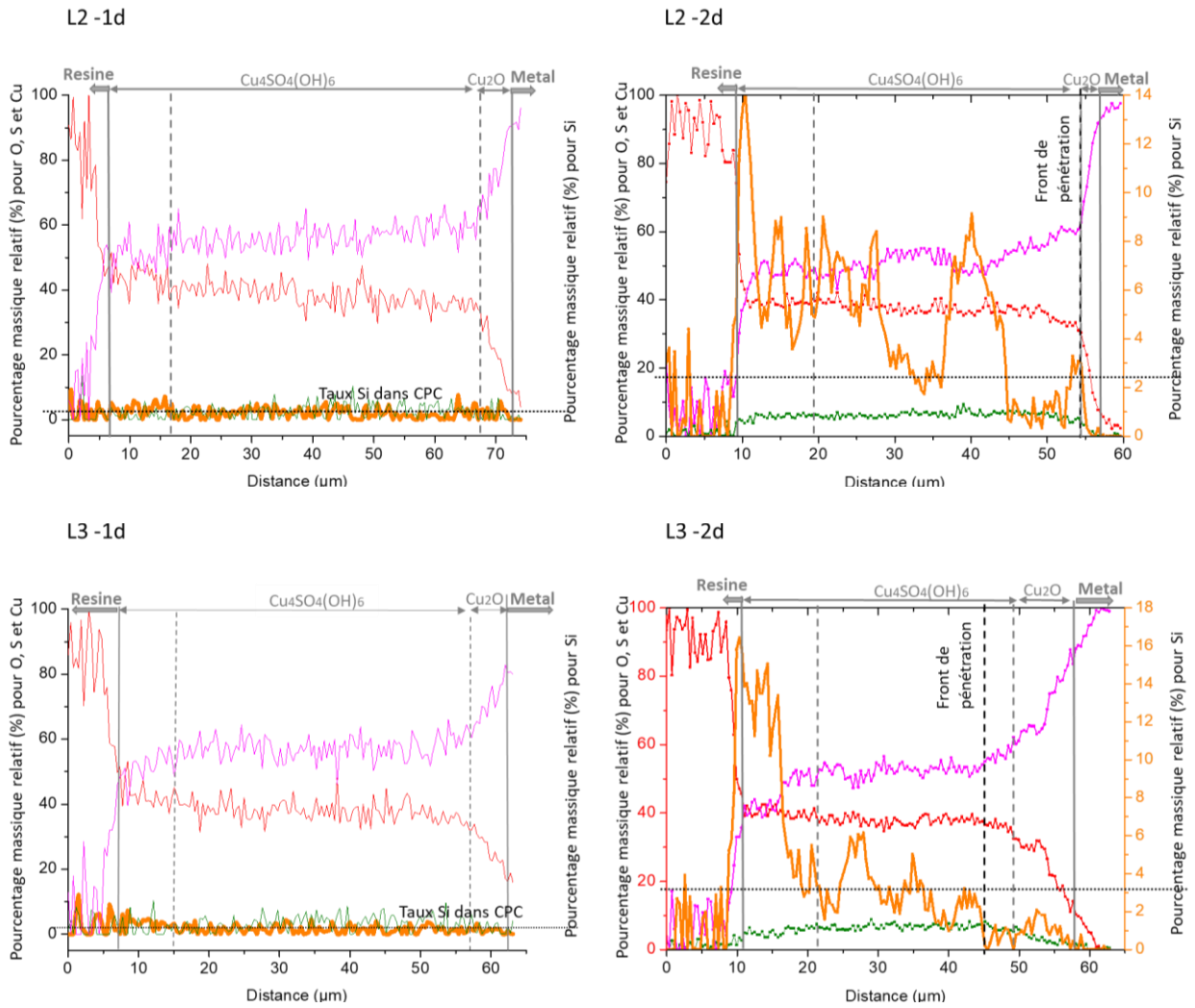
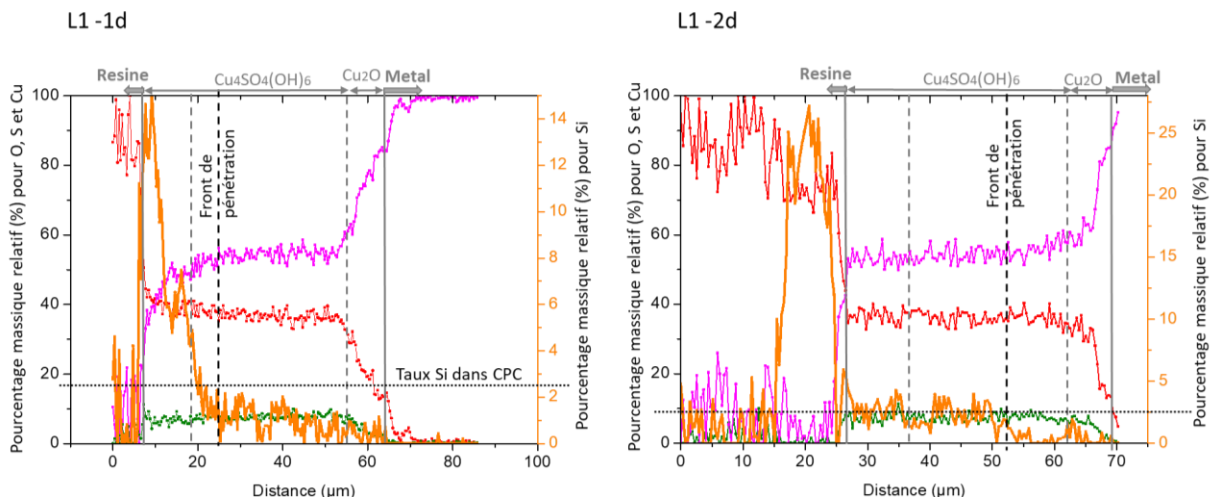


Figure 131: lignes de profils L1, L2 et L3 des compositions élémentaires massiques relatives des coupes transversales des coupons traités avec TC7  $\eta_1$  -1d et -2d (double échelle avec les éléments O, S et Cu à gauche et l'élément Si à droite) sauf pour les coupons -1d. Les différentes couches sont indiquées, les dix premiers microns de surface, le front de pénétration, et le taux de Si dans la CPC (2,5% wt)

Pour les coupons TC7  $\eta_2$  (-1d et -2d)



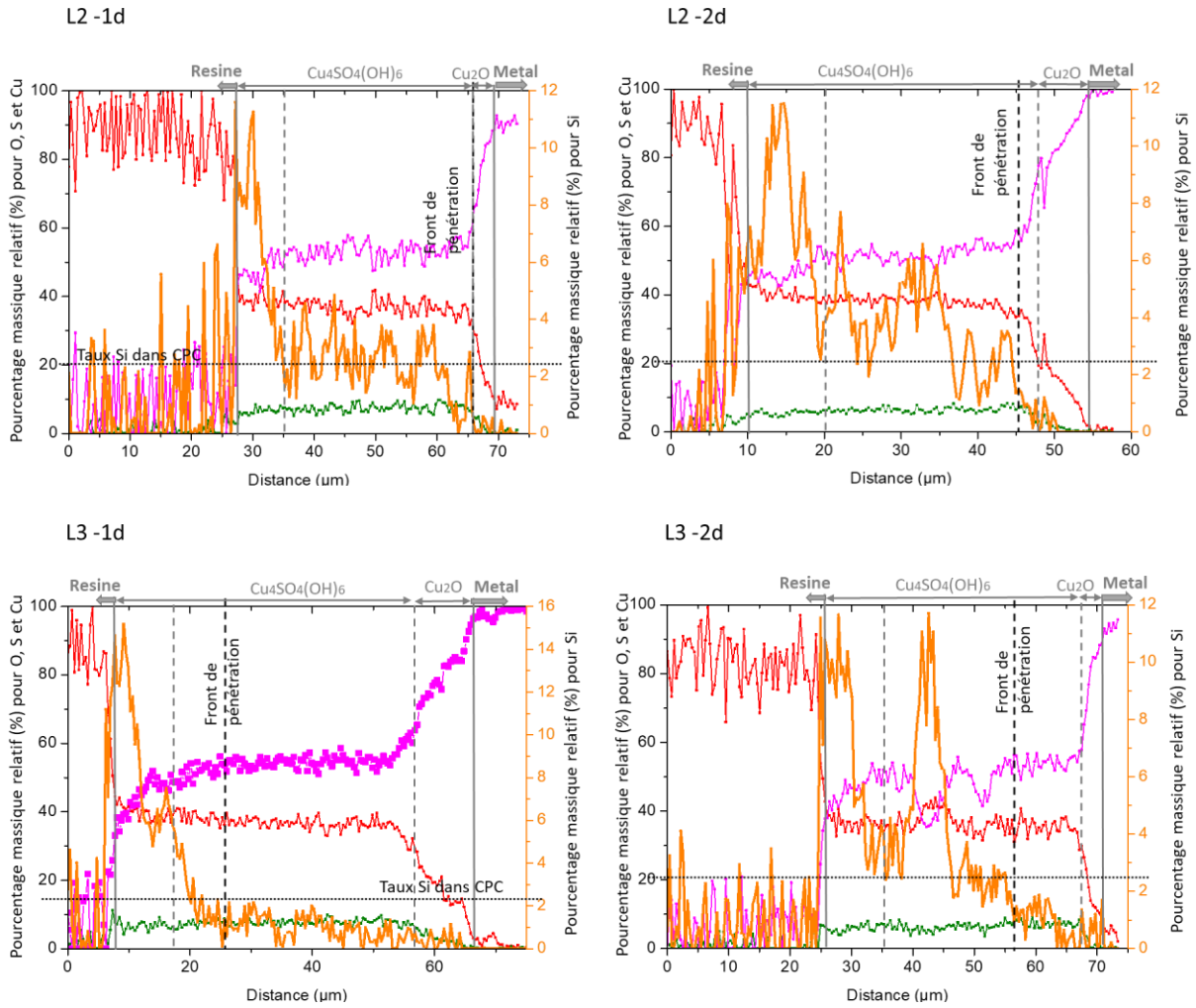
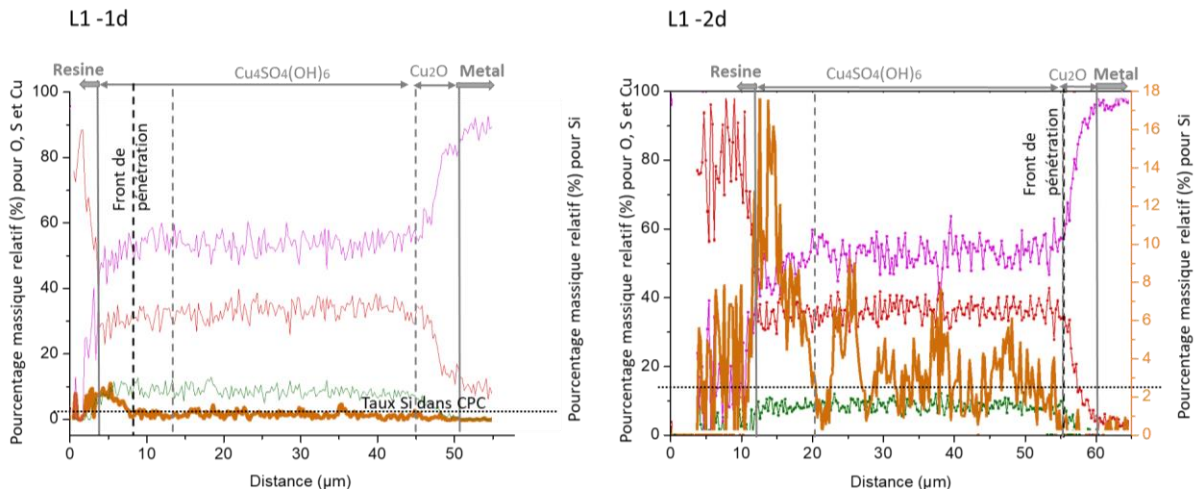


Figure 132: lignes de profils L1, L2 et L3 des compositions élémentaires massiques relatives des coupes transversales des coupons traités avec TC7 η2 -1d et -2d (double échelle avec les éléments O, S et Cu à gauche et l'élément Si à droite) sauf pour les coupons -1d. Les différentes couches sont indiquées, les dix premiers microns de surface, le front de pénétration, et le taux de Si dans la CPC (2,5% wt)

Pour les coupons TC8 η1 (-1d et -2d)



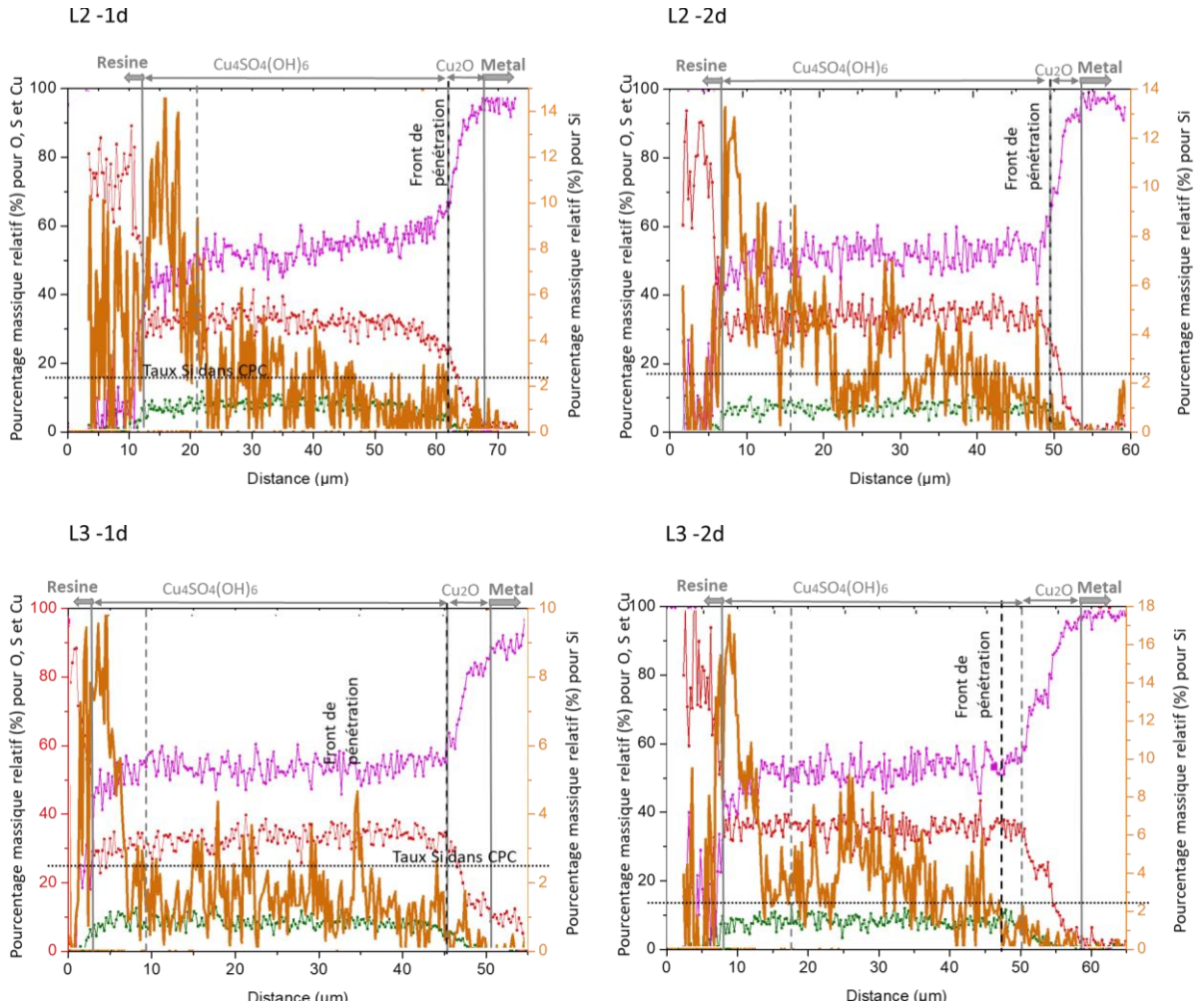
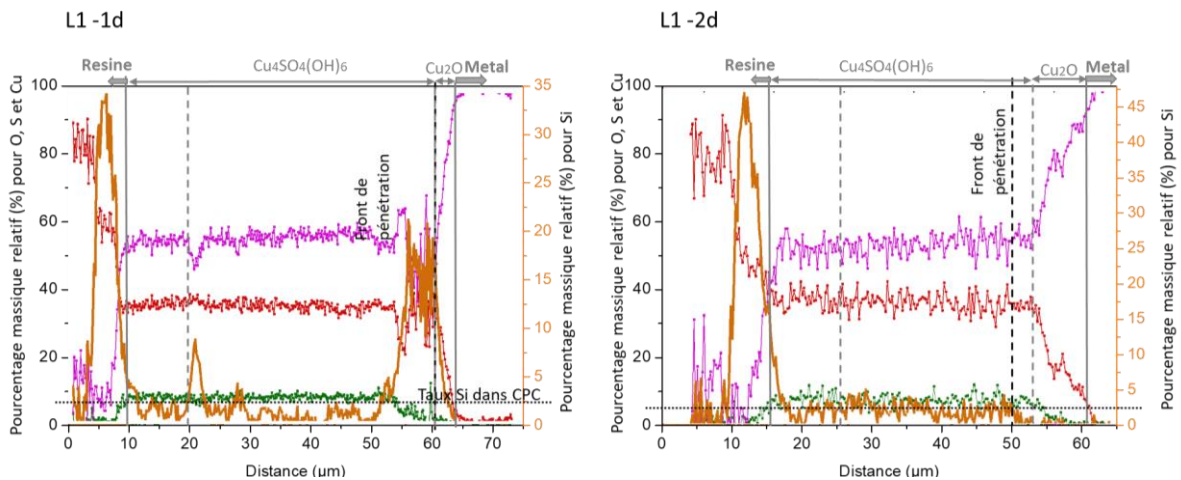


Figure 133: lignes de profils L1, L2 et L3 des compositions élémentaires massiques relatives des coupes transversales des coupons traités avec TC8 η1 -1d et -2d (double échelle avec les éléments O, S et Cu à gauche et l'élément Si à droite) sauf pour les coupons -1d. Les différentes couches sont indiquées, les dix premiers microns de surface, le front de pénétration, et le taux de Si dans la CPC (2,5% wt)

**Pour les coupons TC8 η2 (-1d et -2d)**





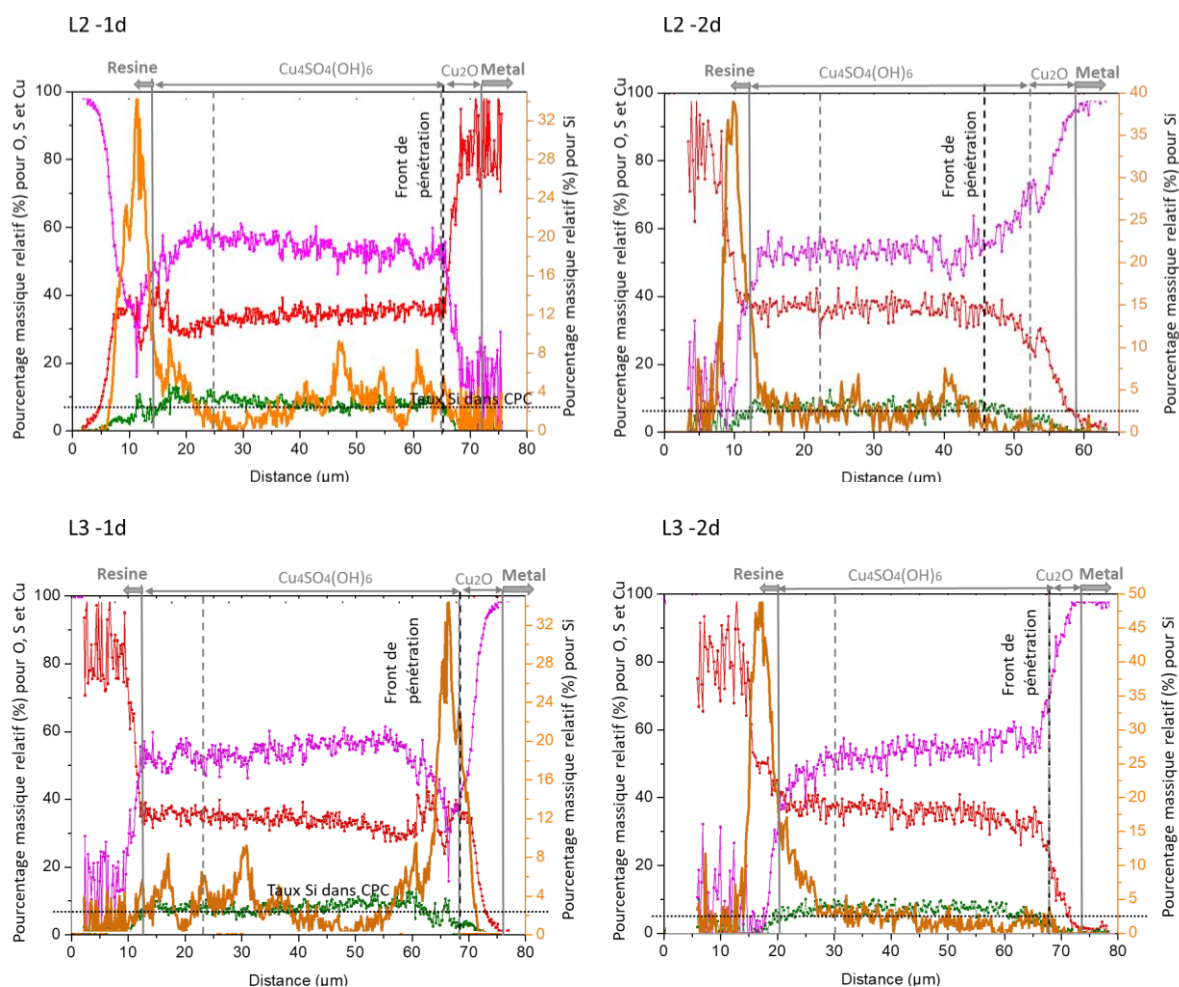


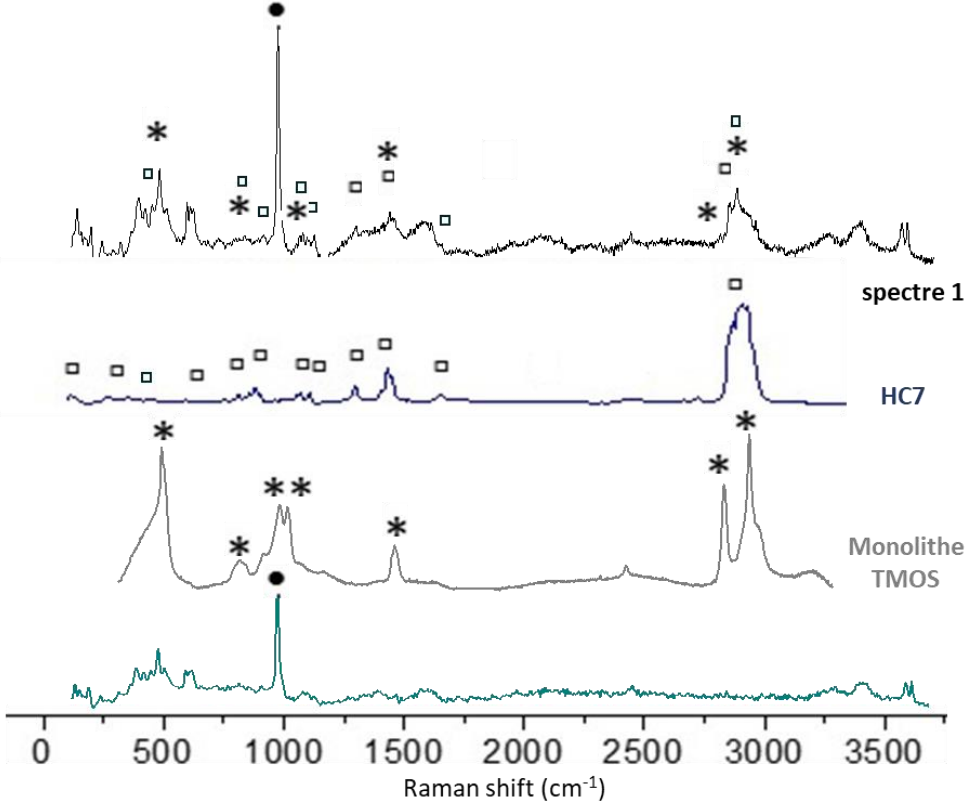
Figure 134: lignes de profils L1, L2 et L3 des compositions élémentaires massiques relatives des coupes transversales des coupons traités avec TC8  $\eta_2$  -1d et -2d (double échelle avec les éléments O, S et Cu à gauche et l'élément Si à droite) sauf pour les coupons -1d. Les différentes couches sont indiquées, les dix premiers microns de surface, le front de pénétration, et le taux de Si dans la CPC (2,5% wt)

Influence de la viscosité de la matrice sol-gel, lors de l'application, sur la distribution des phases HCN et mélange HCN/Cu<sub>n</sub> pour les traitements sol-gels dopés TC7 et TC8 dans les couches de produits de corrosion en fonction du nombre de dip-coatings (-1d et -2d)

### Spectres Raman (chap.3 V.4.)

Les Figure 135, Figure 136, Figure 137 et Figure 138, représentent les différents spectres obtenus pour les traitements sol-gel TC7 et TC8 -1d et -2d pour les deux viscosités étudiées  $\eta_1$  et  $\eta_2$  : faible,  $\eta_1$  à 0,0015 Pa.s (obtenues pour des temps de synthèse courts, proche du temps initial (cf chap.3. II.4) et élevée,  $\eta_2$  à 0,015 Pa.s (obtenues pour des temps de synthèse de sol pris 20 minutes avant les temps de gel déterminés lors des synthèses à 50°C). Les acquisitions de spectres Raman ont été réalisées en coupe par analyses ponctuelles. Les

spectres présentés sont représentatifs de l'ensemble des données obtenues pour chaque traitement considéré. L'ensemble des pics détectés, annotés sur les figures par des codes de symboles comme indiqués dans les légendes, et les spectres de références, sont répertoriés dans le chapitre 2, Méthodologie.



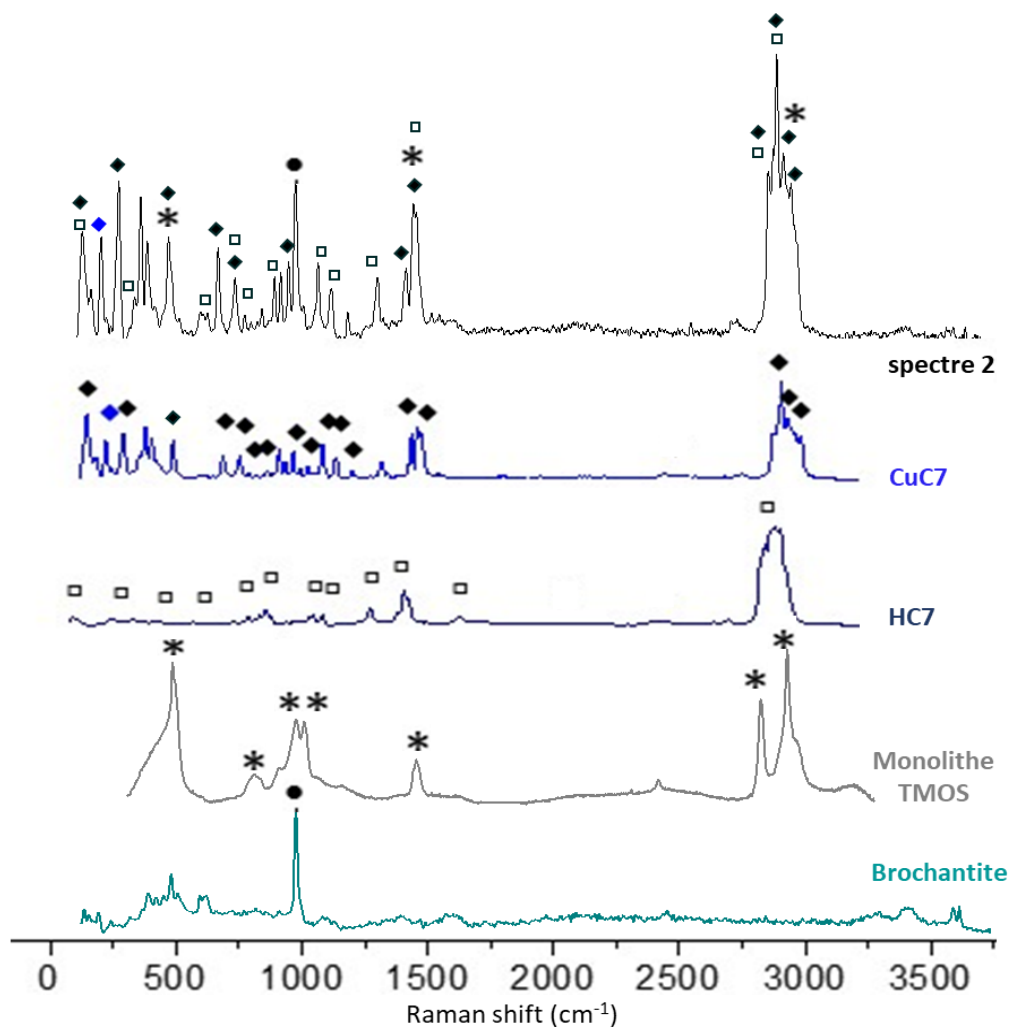


Figure 135: spectres Raman obtenus sur les coupes transversales des coupons TC7-1d et -2d pour la viscosité  $\eta_1$  de 0,0015 Pa.s, indiquant deux types de spectres différents observés dans les coupes spectre 1 et spectre 2, comparés aux spectres de référence de la brochantite, du monolithe TMOS(\*), de l'acide HC7(◻) et du carboxylate de cuivre CuC7(\*et ◼)

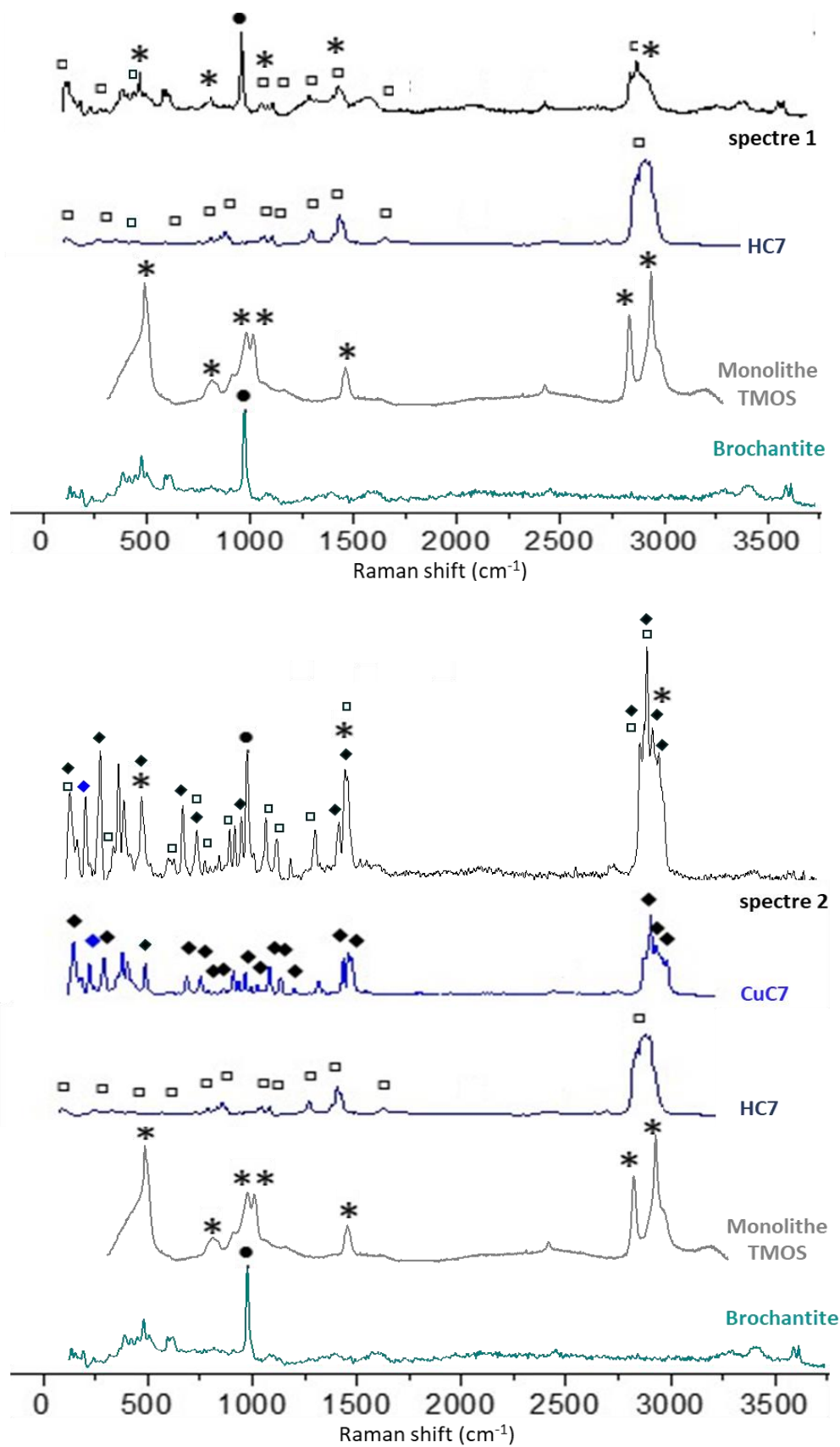


Figure 136: spectres Raman obtenus sur les coupes transversales des coupons TC7-1d et -2d pour la viscosité  $\eta_2$  de 0,015 Pa.s, indiquant deux types de spectres observés dans les coupes spectre 1 et 2, comparés aux spectres de référence de la brochantite, du monolithe TMOS (\*), de l'acide HC7(◻) et du carboxylate de cuivre CuC7(♦ et ◼)

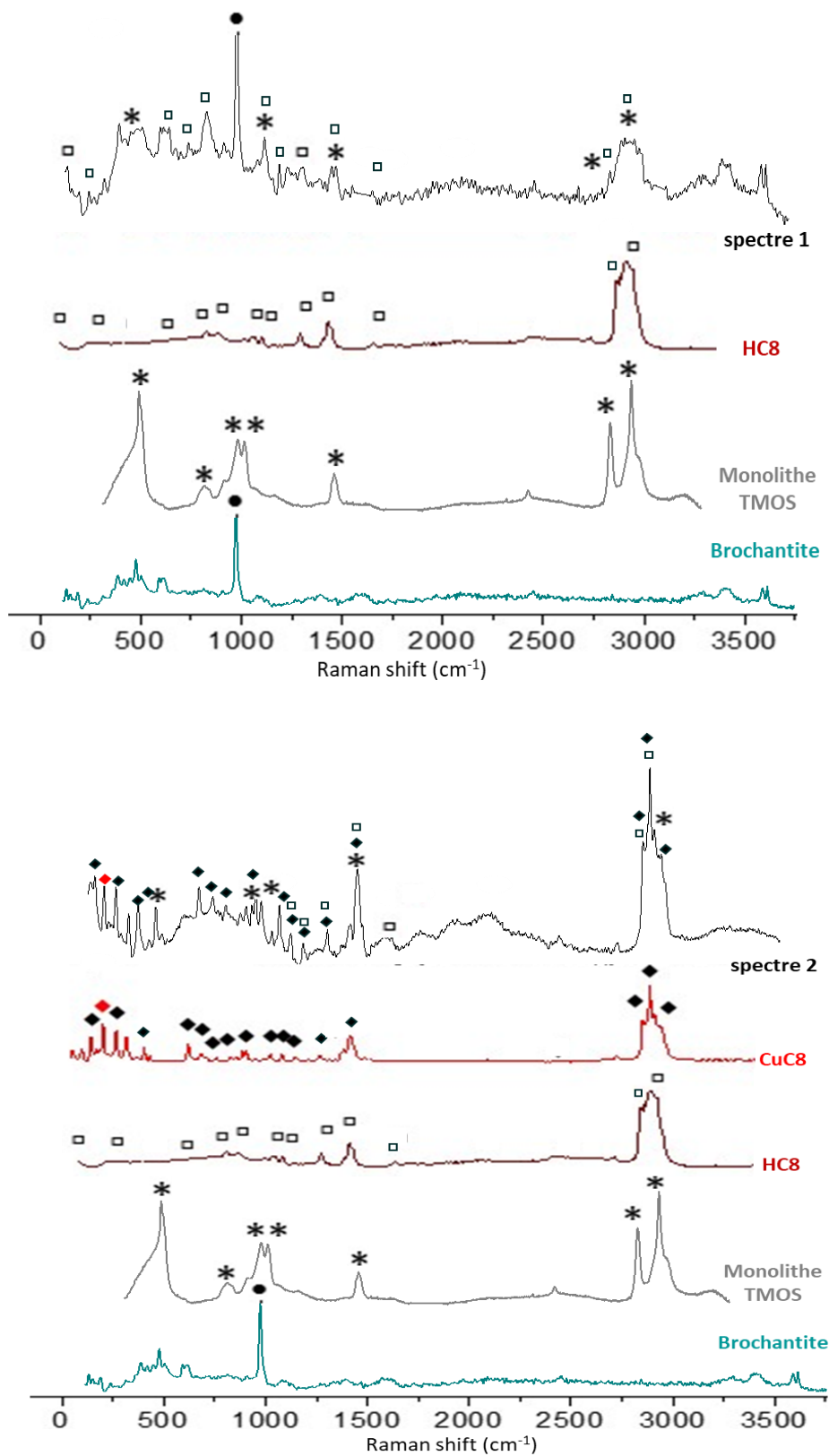


Figure 137: spectres Raman obtenus sur les coupes transversales des coupons TC8-1d et -2d pour la viscosité  $\eta_1$  de 0,0015 Pa.s, indiquant deux types de spectres observés dans les coupes spectre 1 et 2, comparés aux spectres de référence de la brochantite, du monolithe TMOS (\*), de l'acide HC8(□) et du carboxylate de cuivre CuC8 (♦ et ■)

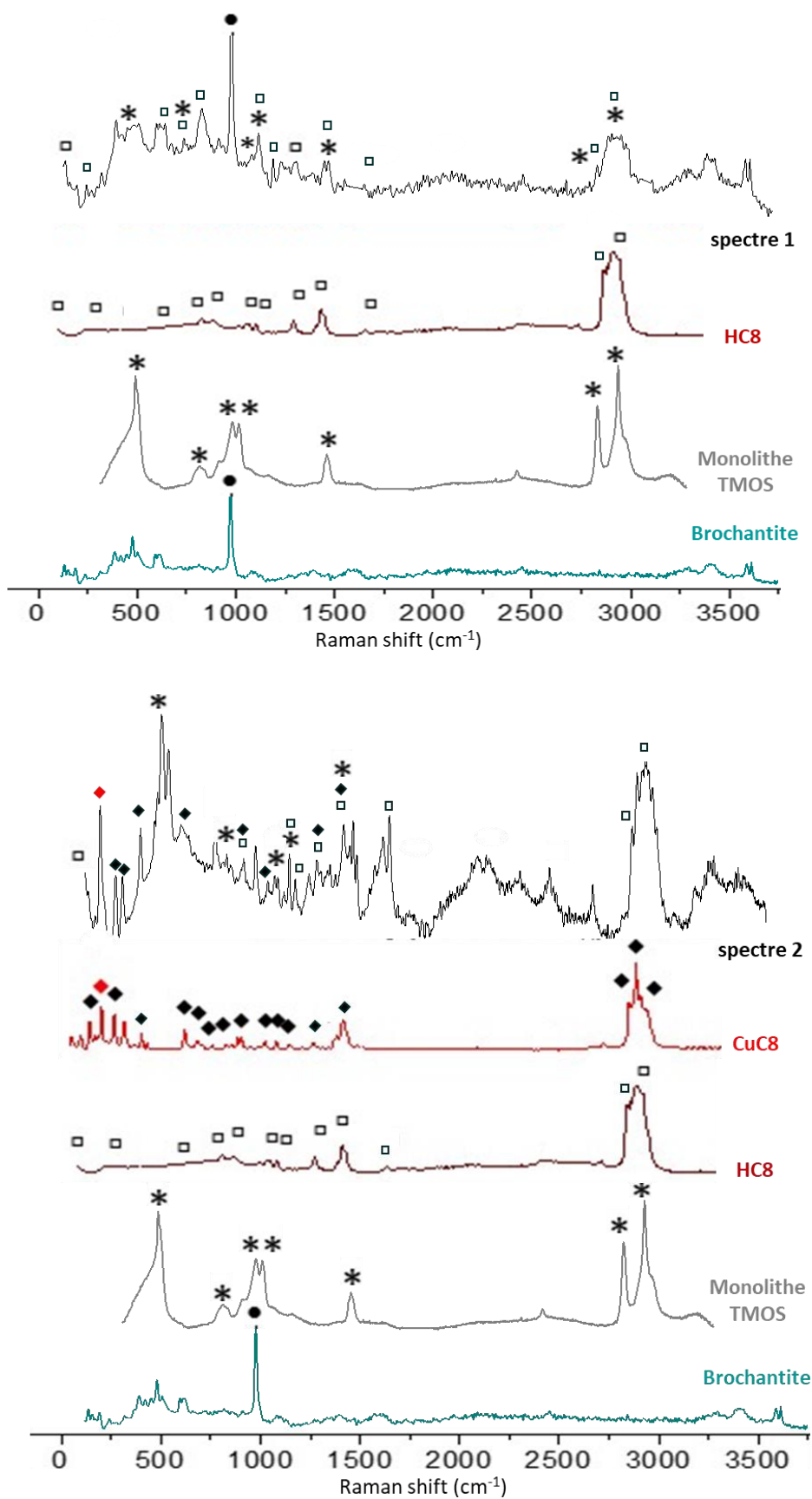


Figure 138: spectres Raman obtenus sur les coupes transversales des coupons TC8-1d et -2d pour la viscosité  $\eta_2$  de 0,015 Pa.s, indiquant deux types de spectres différents observés dans les coupes spectre 1 et spectre 2, comparés aux spectres de référence de la brochantite, du monolithe TMOS (\*), de l'acide HC8 (◻) et du carboxylate de cuivre CuC8 (◼ et ◆).

Pour les deux traitements TC7 et TC8, on observe les mêmes spectres caractéristiques détectés sur les coupes transversales des coupons -1d et -2d pour les deux viscosités  $\eta_1$  et  $\eta_2$  étudiées.

Pour les coupons traités TC7-1d et -2d ( $\eta_1$  et  $\eta_2$ ), on observe toujours deux types de spectres en fonction des zones de la coupe observée :

- Le spectre 1 : caractéristique d'une zone mixte présentant à la fois les pics caractéristiques de la brochantite, de l'acide carboxylique et de la matrice silice,
- Le spectre 2 : caractéristique majoritairement du mélange HC7/CuC7, présentant l'ensemble des pics des composés carboxylés et les pics caractéristiques du carboxylate de cuivre CuC7 notamment à 203, 242 et 271  $\text{cm}^{-1}$ .

Pour les coupons traités TC8-1d et -2d ( $\eta_1$  et  $\eta_2$ ), les observations sont les mêmes, avec l'obtention de deux types de spectres en fonction des zones de la coupe observée :

- Le spectre 1 : caractéristique d'une zone mixte présentant à la fois les pics caractéristiques de la brochantite, de l'acide carboxylique et de la matrice silice, très similaire à celui retrouvé pour les coupons TC7,
- Le spectre 2 : caractéristique majoritairement du mélange HC8/CuC8, présentant l'ensemble des pics des composés carboxylés et les pics caractéristiques du carboxylate de cuivre CuC8 notamment à 107, 258, 280, 320 et 454  $\text{cm}^{-1}$ .

Pour les coupons TC8, on observe une légère différence entre  $\eta_1$  et  $\eta_2$  dans le spectre 2, dont l'intensité des pics caractéristiques de la matrice TMOS est davantage accentué dans le cas de la viscosité plus faible  $\eta_1$ . Ceci indique probablement une complexation moins marquée dans le cas de  $\eta_1$ , qui induit une intensité plus faible des marqueurs caractéristiques du mélange HC8/CuC8 par rapport aux marqueurs de la matrice TMOS.

Pour rappel, les pics caractéristiques des carboxyles, sont observés à 598 et 609  $\text{cm}^{-1}$  pour les elongations symétrique et asymétrique de la liaison  $\text{COO}^-$ , à 896  $\text{cm}^{-1}$  pour l'elongation de la liaison C-C, à 1061  $\text{cm}^{-1}$  pour la déformation hors plan de la liaison  $\text{CH}_3$  et à 1436 et 1445  $\text{cm}^{-1}$  pour ces elongations symétrique et asymétrique puis à 1297  $\text{cm}^{-1}$  pour l'elongation de la liaison C-O et le massif à 2850-3000  $\text{cm}^{-1}$  pour les liaisons  $\text{CH}_3$  et  $\text{CH}_2$ .

Les pics caractéristiques des carboxylates de cuivre, communs à tous les  $\text{CuC}_n$ , sont observés à 203, 242 et 271  $\text{cm}^{-1}$  pour le CuC7 (respectivement 200, 239 et 280  $\text{cm}^{-1}$  pour le CuC8 et 208, 236 et 290  $\text{cm}^{-1}$  pour le CuC10) pour la déformation de la liaison O-Cu-O, et à 359  $\text{cm}^{-1}$  (respectivement 368  $\text{cm}^{-1}$  pour le CuC8 et 369  $\text{cm}^{-1}$  pour le CuC10) pour l'elongation O-Cu-O.

