

Sujet de thèse 2018, projet CuProCo

Compréhension des mécanismes d'inhibition de la corrosion du patrimoine métallique cuivreux exposé à l'air par une approche physicochimique multi-échelle

Résumé du projet de thèse

Cette thèse s'insère dans le cadre de la protection du patrimoine métallique cuivreux. Elle a pour objectif de comprendre les mécanismes d'interactions physico-chimiques entre des traitements de protection organiques innovants non toxiques et la couche de corrosion formée en surface des œuvres. En effet dans ce contexte, il est indispensable de préserver cette couche et son aspect esthétique, contrairement aux applications industrielles, ce qui nécessite de développer une méthodologie spécifique pour comprendre les processus physico-chimiques d'inhibition en jeu. Ce projet s'inscrit dans la suite d'une thèse FSP sur la protection par les carboxylates. Elle se déroule selon trois axes, le premier visant à développer de nouvelles méthodes d'application de ces composés, notamment carboxylates (i.e. voie sol-gels), pour faciliter leur mise en œuvre et leur tenue sur un plus long terme, le deuxième à étudier l'utilisation de nouveaux produits organiques de protection (bases BTA non toxiques et acides aminés) et le troisième à les appliquer à des cas réels. Ces traitements seront appliqués sur des objets en cuivre et en bronze corrodés sur le long terme afin de travailler sur des systèmes représentatifs de milieu naturel. Une stratégie analytique multi-échelle sur les échantillons traités et vieillis après protection sous sollicitations environnementales et en milieu marqué permettra de répondre à ces objectifs. Le consortium pluridisciplinaire constitué pour mener ce projet comprend des laboratoires de la physico-chimie spécialisés dans le patrimoine et des laboratoires du ministère de la culture missionnés pour son étude et sa préservation et en sera un atout majeur.

Laboratoires partenaires : LPMS (UCP), NIMBE/LAPA, C2RMF, LRMH, ILV (UVSQ)

Laboratoire d'accueil : NIMBE/LAPA

Financement : Fondation des Sciences du Patrimoine/ Université de Cergy-Pontoise

Profil souhaité : personne de niveau master 2 ou équivalent motivée par l'analyse des matériaux et le travail en équipe, elle sera en charge de l'étude et de la coordination avec les différents partenaires du projet. L'attrait et l'expérience dans le domaine de l'altération des matériaux du patrimoine seront un atout dans l'examen de la candidature

Contacts :

- Christine Richter (LPMS) : christine.richter@u-cergy.fr
- Delphine Neff (NIMBE/LAPA) : delphine.neff@cea.fr

Objectifs et description détaillée du projet de thèse

Dans le cadre de la protection des métaux du patrimoine, la recherche de solutions efficaces et durables pour lutter contre la corrosion atmosphérique, en extérieur ou en contexte muséal, est un enjeu de première importance. Afin de limiter la mise en œuvre de restaurations coûteuses du fait d'une intervention tardive, les réflexions s'orientent vers des approches basées sur des opérations de maintenance régulières garantissant une meilleure tenue de la protection dans la durée [1]. Pour cela il convient de développer des produits innovants respectant les critères d'esthétique du patrimoine, peu coûteux, si possible retraitables, aisés à mettre en œuvre et non toxiques pour l'opérateur et l'environnement. L'enjeu est non seulement de sélectionner des produits efficaces et respectant ces critères mais également d'optimiser leur protocole d'application à des objets du patrimoine dont la morphologie est souvent complexe. A l'heure actuelle les études scientifiques sur les traitements anticorrosion non toxiques sont basées principalement sur l'utilisation de composés organiques issus de milieu naturel (extraits de plantes) complexant la surface réactive de corrosion [2–6]. Cependant ces études sont très majoritairement issues de l'industrie et se basent sur des critères peu adaptés au patrimoine. En effet, les œuvres anciennes présentent une couche de produits de corrosion (CPC) de quelques centaines de micromètres d'épaisseurs, plus ou moins poreuses, qu'il est nécessaire de préserver afin de conserver l'intégrité de celles-ci. Il a été montré que les CPC présentent des épaisseurs de quelques dizaines à la centaine de micromètres et sont constituées d'oxydes, d'hydroxysulfate et d'hydroxychlorure de cuivre [7–12], leur composition variant selon le type d'alliage métallique, l'exposition et la pollution atmosphérique.

Ainsi la transposition des connaissances du fonctionnement de principe d'un revêtement appliqué en contexte industriel à un métal corrodé caractéristique de l'œuvre historique, est loin d'être justifiée. A ce jour, très peu d'études scientifiques s'intéresse plus particulièrement à l'interaction entre les CPC et les revêtements organiques : taux de conversion globale, pénétration dans la porosité et complexation en surface de pores et à l'interface métal/CPC. C'est dans cet objectif que s'insère ce projet de thèse visant à développer des revêtements efficaces pour les applications spécifiques du patrimoine métallique cuivreux. Il s'inscrit dans la suite de la thèse d'Emilande Apchain financé par la FSP (UCP, soutenance le 24 mai 2018) sur l'utilisation de carboxylates pour la protection d'alliages cuivreux représentatifs du patrimoine. Les résultats de ce précédent projet de thèse sont très prometteurs puisqu'ils ont mis en évidence l'efficacité durable de la protection sous sollicitations environnementales simulées en laboratoire (lixiviation et UV) par la formation de savons métalliques sur des échantillons de toiture de cuivre de la cathédrale de Metz. Cette protection est optimale dans le cas d'échantillons préparés par immersion, même de courte durée, ce qui assure une pénétration plus grande des composés carboxyliques. Cependant l'immersion est peu adaptée pour les objets d'intérêt pour le patrimoine, voire inenvisageable pour les pièces de grandes dimensions comme les sculptures exposées en extérieur. Il est donc nécessaire de développer des moyens d'application adaptés à ces morphologies et autres contraintes interdisant l'immersion. De plus, si la protection efficace de l'œuvre est la première propriété recherchée par l'application de ces traitements, il n'en est pas moins primordial de prendre en compte les effets esthétiques qui peuvent en résulter (changement chromatique, brillance).

Aussi l'étude de l'interaction physico-chimique entre la couche de produits de corrosion et le traitement appliqué constitue un enjeu majeur pour ce projet. L'objectif est donc de sélectionner des

produits organiques non toxiques hydrophobes qui conviennent aux besoins esthétiques des cuivre et bronze anciens et de les appliquer sur des couches de produits de corrosion formées en conditions réelles (100 ans et plus).

Dans le cadre de cette thèse trois axes d'études seront développés, le premier visera l'amélioration des protocoles d'application de composés à l'efficacité reconnue comme l'acide décanoïque précédemment étudié, le deuxième traitera de la protection par de nouveaux composés et le dernier sera axé sur la mise en application sur des cas réels sur site.

Le premier axe s'oriente vers le développement de protocoles d'application plus adaptés à la pénétration des produits d'inhibition dans les CPC des matériaux du patrimoine. Cette partie du projet s'inscrit directement dans le prolongement de la thèse d'Emilande Apchain sur l'étude des carboxylates. L'ensemble de l'étude a été menée sur des composés carboxylates d'une longueur de chaîne de 10 atomes de carbones (acide décanoïque) dans un solvant composé de 50%v/v d'eau et d'éthanol. Afin d'améliorer la pénétration trois pistes sont envisagées :

- modifier la proportion d'eau et d'éthanol dans le solvant. Il a en effet été montré que ce paramètre peut modifier l'efficacité d'un inhibiteur sur métal nu dans le cas d'autres composés organiques [13]
- étudier l'utilisation de chaînes carbonées plus courtes, d'avantage susceptible de pénétrer dans les pores de la couche tout en restant attentif à la balance longueur de chaîne/efficacité de protection (acide octanoïque)
- étudier l'amélioration de l'imbibition d'une couche grâce à l'application d'un gel de type agarose ou xanthane par exemple [14].

Le deuxième axe de cette étude s'attachera à prospecter sur la possibilité d'utiliser de nouveaux composés aux propriétés encore plus protectrices que les carboxylates. Les composés envisagés sont d'une part de type benzotriazole (BTA) et d'autre part de type acides aminés (cystéine etc...). Dans le cadre du premier axe l'utilisation de composés de type BTA peut apparaître singulière. En effet, ce composé, déjà utilisé dans le domaine du patrimoine aussi bien qu'industriel apparaît comme un bon inhibiteur de corrosion, cependant il est classé comme toxique. C'est pourquoi il est intéressant d'examiner des composés dérivés (methyl-BTA-carboxylate etc...) non toxiques qui pourraient avoir des propriétés similaires sur la protection. En ce qui concerne les acides aminés ces composés organiques extraits de plantes ont déjà fait l'objet d'études dans la littérature scientifique sur du métal nu en immersion en solution et ont montré une bonne efficacité dans ces conditions d'utilisation [5,15]. Cependant leur validation sur des produits de corrosion formés sur le long terme en conditions naturelles et qui présentent des réactivités chimiques variables est inexistante à ce jour.

Pour répondre à ces objectifs l'approche adoptée dans ce projet consiste à prendre en compte les phénomènes se produisant aux échelles micro et nanométriques à l'intérieur de la CPC afin de comprendre le fonctionnement global en inhibition de la corrosion des produits appliqués. Dans ce but, les mécanismes réactionnels de corrosion sur les systèmes non traités, traités et vieillis en laboratoire seront identifiés à l'aide de marqueurs isotopiques lors d'expérience de remise en corrosion. Pour cela une méthodologie basée sur la caractérisation multi-techniques et multi-échelles sera utilisée.

Le corpus d'étude sera constitué d'échantillons prélevés sur site dont un panneau en cuivre déposé de la toiture de la cathédrale de Metz ainsi que des objets en bronze corrodés en milieu naturel afin de se rapprocher d'une composition métallique plus représentative. Les premières expériences mises en

œuvre seront dédiées à l'évaluation globale de l'efficacité des traitements pour les protocoles d'application pour les composés carboxyliques de l'axe 1 et pour les composés nouveaux de l'axe 2. Dans un premier temps, des tests de solvatation, d'évolution de couleur et d'hydrophobicité de surface seront effectués sur ces échantillons afin de sélectionner les composés et protocoles de plus grand intérêt pour la suite de l'étude.

Le protocole d'étude des interactions entre les composés sélectionnés et les couches de produits de corrosion (CPC) des échantillons comporte trois phases : les objets seront tout d'abord caractérisés avant le traitement, puis après application du traitement et enfin après vieillissement de celui-ci en conditions de laboratoire sous différentes sollicitations (cycle humidification-séchage atmosphérique, lixiviation, UV). La méthodologie d'analyse multi-échelle proposée est détaillée en annexe 1.

Enfin dans le troisième axe, selon les résultats découlant des travaux réalisés dans les deux premiers axes, les composés et conditions d'application optimisés pourront faire l'objet d'une mise en œuvre et ainsi être testés sur des cas réels en collaboration avec des restaurateurs partenaires du LRMH ou du C2RMF.