



GROUPEMENT NATIONAL DE
MICROSCOPIE ELECTRONIQUE A BALAYAGE
ET DE MICROANALYSES



En convention de coopération avec la Société Française de Physique



Cher(e) Collègue,
La prochaine réunion du Groupement aura lieu les

MERCREDI 6 et JEUDI 7 JUILLET 2005

**A l'Université de Caen, CAMPUS II, Côte de Nacre
Bâtiment Science 3
6, boulevard du Maréchal Juin - 14050 Caen**

Cette réunion se tiendra en parallèle avec le 9^{ème} colloque de la Société Française des Microscopies (SFμ).

mercredi 6 juillet : Deux symposium communs SFμ-GN-MEBA :

- 08h30 - 10h00 : **Symposium MI3** : détection annulaire des électrons transmis en MEB
(organisateurs J. Ruste, Ph. Buffat)
- 11h00 - 12h30 : **Symposium MI4** : le FIB (organisateur B. Domongès)

Jeudi 7 juillet : réunion GN-MEBA :

Observation et analyse des processus de dégradation et de vieillissement des matériaux

- L'accès aux différentes activités du 6 et 7 juillet est libre pour les membres du GN-MEBA
- Pour la participation à l'ensemble des conférences du colloque de la SFμ du 4 au 8 juillet, une inscription auprès de la SFμ est *obligatoire*. Le bulletin d'inscription est disponible sur le site :

<http://sfmu.free.fr>

Nous demandons aux membres participant ou ne participant pas à cette réunion de renvoyer le questionnaire ci joint avant le 15 juin 2005.

A bientôt (peut-être), cher(e) collègue.

Le Conseil



Mercredi 6 Juillet 2005

08h30 - 10h00 - Symposium détection annulaire des électrons transmis en MEB

intervenants invités : **P. H. Jouneau** (INSA Lyon), **F. Grillon** (ENSMP)

Depuis quelques années l'apparition des sondes nanométriques propres au MEB à canon à émission de champ ou Schottky a amené un regain d'intérêt pour l'imagerie dans le MEB en contraste d'électrons transmis sur des échantillons minces. Si les fournisseurs proposent des montages basés sur des détecteurs semi-conducteurs annulaires, des solutions "maison" ont été aussi réalisées en déplaçant le détecteur d'électrons rétrodiffusés. Cette approche semble devoir suffire à une gamme étendue d'échantillons tant biologiques que de la science des matériaux (lames minces classiques du MET, nano-poudres sur support TEM C/grille Cu...) avec l'avantage de faire l'économie d'un MET. Ce symposium fera le point sur l'instrumentation disponible et son potentiel d'application qu'il s'agisse d'imagerie à proprement parler ou de microanalyse sur des nanophases.

10h00 - 11h00 - Posters

11h00 - 12h30 - Symposium FIB

intervenants invités : **A De Veirman** (FEI)

Si l'apport des systèmes FIB (Focussed Ion Beam) à l'industrie des semi-conducteurs n'est plus à démontrer, les intérêts de cette technique sont transposables à d'autres domaines de matériaux. Cette session devrait permettre de montrer les potentialités du FIB dans la préparation de lames minces pour TEM mais également dans l'imagerie de microstructures, imagerie basée sur un fort contraste de potentiel.

14h00 - 15h00 - Conférence : L'analyse d'image, quelques tendances du traitement d'images en microscopie (Noël Bonnet - Reims)

15h00 - 16h00 - Posters

16h00 - 17h30 - Symposium « Microscopie haute résolution »

Durant toute la journée, possibilité d'accès à l'exposition « constructeurs »



Jeudi 7 Juillet 2005

Observation et analyse des processus de dégradation et de vieillissement des matériaux

9h00 - 9h45 - Introduction : les divers mécanismes de corrosion

Jacky Ruste (EDF R&D)

Concernant les matériaux métalliques, la corrosion représente une perte considérable annuelle équivalente à 5 fois la production française d'acier. Elle peut prendre des aspects très divers que l'on peut classer en terme de corrosion sèche ou humide selon l'environnement. La corrosion peut être généralisée ou, ce qui est souvent plus dangereux, localisée. On pourra distinguer alors entre la corrosion par piqûres, la corrosion caverneuse, l'érosion-corrosion et la corrosion bactérienne. Une autre forme très insidieuse est représentée par la corrosion galvanique.

Il est possible de se protéger plus ou moins efficacement de la corrosion par des traitements de surface (revêtement protecteurs, couche de passivation, peinture, etc.) ou par l'emploi de matériaux ou d'alliages résistants à la corrosion. C'est le cas en particulier des aciers inoxydables martensitiques, ferritiques, austénitiques, ...

Ces derniers sont cependant susceptibles d'être sujet à d'autres formes de corrosion particulière, la corrosion intercrystalline et la corrosion sous contrainte.

Au cours de l'exposé, toutes ces formes de corrosion seront présentées et illustrées d'exemples industriels.

I - Corrosion dans les matériaux métalliques

9h45 - 10h15 - Caractérisation microstructurale de la corrosion d'alliages métalliques utilisés en centrale nucléaire : cas d'alliages base nickel, d'aciers austénitiques et d'alliages de zirconium

Frédéric Delabrouille, Laurent Legras (EDF R&D)

Les composants métalliques des centrales nucléaires sont soumis à des sollicitations (Température, Contrainte, Milieu) peu agressives par rapport aux caractéristiques des alliages utilisés. Toutefois, leur durée d'exploitation rend, l'étude de leurs mécanismes de dégradations, tels que de la corrosion et la corrosion sous contrainte, complexe du fait de la lenteur des phénomènes mis en jeu.

L'objectif de la présentation sera d'illustrer l'apport des techniques d'observations et d'analyses fines telles MEB, MET et SIMS à la compréhension des mécanismes de corrosion (généralisée et sous contrainte) d'alliages base nickel, d'aciers austénitiques ou bien encore d'alliages de zirconium.

Les alliages base nickel

La teneur en chrome des alliages de nickel est connue pour améliorer leur résistance à la corrosion généralisée et à la corrosion sous contrainte. Cette partie de l'exposé portera sur l'étude au MET, MEB et SIMS des mécanismes impliqués dans la

corrosion généralisée et la corrosion sous contrainte d'alliages de nickel, type industriel, où la teneur en chrome varie de 5% à 30%.

Les aciers austéniques

La teneur en Cr supérieure à 12% offre aux aciers inoxydables une bonne résistance à la corrosion par la formation en surface d'une couche protectrice d'oxyde de chrome. Cependant, la présence de carbone en solution solide dans l'acier peut entraîner dans certains cas, par exemple les zones soudées, la précipitation intergranulaire de carbures de chrome de type Cr₂₃C₆ et une déchromisation locale fragilisant les aciers vis à vis de la corrosion intergranulaire au joints. Les résultats de l'étude au STEM présentée ici ont permis de définir les conditions de recuits permettant 'd'insensibiliser' les aciers à ce phénomène.

Les alliages de zirconium

La résistance à la corrosion des alliages de zirconium est un des paramètres limitant l'augmentation de la durée d'utilisation des gainages combustibles en REP. Les études au MEB et au MET des oxydes formés ont permis de mettre en évidence l'aspect cyclique de la cinétique de corrosion et de fournir les éléments nécessaires à la formulation d'un nouveau modèle de corrosion.

10h15 - 10h45 - La corrosion bactérienne. Influence des microorganismes sur la dégradation des matériaux

Françoise Feugeas, A. Cornet (INSA Strasbourg)

Tout élément en contact avec un milieu naturel aqueux se recouvre d'un biofilm : les microorganismes présents dans le milieu se déposent sur la surface de l'élément et génèrent un biofilm qui constitue une des plus ancienne forme de vie sur terre. Les biofilms peuvent entraîner une détérioration des matériaux : de nombreux cas de biodétérioration des aciers, des pierres et des bétons ont été décrits.

La corrosion influencée microbiologiquement (C.I.M.) ou biocorrosion est un phénomène électrochimique de dissolution d'un métal qui touche toutes les industries où peuvent se développer des micro-organismes et notamment des bactéries. La première étape de la corrosion bactérienne consiste obligatoirement en la formation d'un biofilm sur la surface métallique. Cependant l'inverse n'est pas vrai : la présence d'un biofilm n'est pas toujours associée à un processus de biocorrosion.

Sur les aciers inoxydables, un des premiers cas industriels décrit remonte au début des années 70. Des fuites sont apparues aux endroits des soudures quelques mois après la mise en service de réservoirs d'eau réalisés en nuances 304L et 316L. Il semble que l'importance des facteurs biologiques dans la corrosion des aciers inoxydables soit une notion récente. Les raisons de cet état de fait sont à rechercher, non pas dans le développement d'un phénomène nouveau, mais dans les applications nouvelles de ces aciers. En effet, à l'origine mis au point pour des utilisations en milieux sévères, ils ont connu des développements importants pour des applications en milieu naturel. Beaucoup de secteurs industriels sont confrontés à des problèmes de C.I.M. Parmi ceux-ci on peut citer :

- *l'industrie du pétrole*
- *l'industrie de la fabrication de la pâte à papier*
- *l'industrie alimentaire*
- *les industries mécaniques au travers de la contamination des fluides de coupe*
- *les exploitants de l'aéronautique pour les problèmes des réservoirs de carburant*

- les industries de traitement des eaux

Certaines installations semblent plus particulièrement exposées. C'est le cas par exemple des échangeurs de chaleur, ou des réseaux incendie lorsque ceux-ci restent au contact d'eau stagnante. La plupart des matériaux métalliques sont susceptibles d'être affectés par la biocorrosion et, historiquement, ce fut dans le cas du plomb que les micro-organismes furent mis en cause pour la première fois.

Les réactions électrochimiques impliquées dans les processus de corrosion bactérienne s'effectuent à l'interface métal / matériel biologique, ce dernier formant une structure particulière : le biofilm. Le biofilm concerne une agrégation d'organismes indépendants ou interdépendants fonctionnellement, en général des micro-organismes. A ces micro-organismes, sont associées des substances extra-polymériques (S.E.P.). L'hétérogénéité biologique du biofilm induit une hétérogénéité dans son action corrosive par rapport au métal notamment lorsqu'il apparaît un gradient dans la concentration en oxygène à l'interface métal/biofilm.

Les exemples donnés dans cette présentation concernent le comportement en corrosion de matériaux métalliques couramment utilisés dans les installations permettant d'alimenter les réseaux de distribution d'eau et des systèmes de chauffage comme les pompes à chaleur eau/eau. L'évaluation des risques de corrosion induite par les micro-organismes (CIM) ou biocorrosion sur les aciers plongés dans la nappe phréatique a été effectuée en utilisant les techniques de microscopie électronique (ESEM, MET) qui ont permis l'observation et l'analyse de la structure des différents biofilms formés sur des aciers au carbone ainsi que des aciers inoxydables.

Des études concernant l'interaction béton/biofilm/eau potable sont en cours afin de déterminer la bioréceptivité de différents mortiers. Les observations en mode environnemental permettent l'observation du mortier à l'état hydraté et évitent ainsi des erreurs d'analyses sur un échantillon présentant des cristallisations apparaissant lors d'une déshydratation.

Bibliographie :

F. Feugeas, J.P. Magnin, A. Cornet, J.J. Rameau. " Corrosion influencée par les microorganismes, influence du biofilm sur la corrosion des aciers, techniques et résultats récents." *Journal de Physique III*, 7 (1997), pp : 631-663.

F. Feugeas, G. Ehret, A. Cornet. "Structural and biochemical study of biofilms on steel in potable water with electronic microprobe techniques." *Journal of Trace and Microprobe Techniques*, vol. 19, n° 3 (2001), pp. 375-392.

Feugeas, F., Ehret, G., Cornet, 1997. Biofilms analysis of different steels immersed in ground water. In *Aspects of Microbially Induced Corrosion*. 22, pp : 77-88. EUROCOR 96 , Nice, France.

Feugeas, F., Ehret, G., Cornet, 1996. Microsonde électronique et caractérisation de biofilms sur aciers. *Journal de Physique Colloque C4*, 6, 931-938.

Feugeas, F., Ehret, G., Cornet, 2000. Utilisation des rayons X pour l'étude de la biodégradation des matériaux. *Journal de Physique IV*, 10, 521-530.

11h15 - 11h45 - Mise en évidence et caractérisation de quelques processus de dégradation de la barrière thermique protégeant les aubes de turbine (interaction avec l'environnement)

Marie Hélène Vidal-Sétif, M. Poulain, C. Rio (DMMP – ONERA)

Pour améliorer les performances des turbines aéronautiques (durée de vie ou température de fonctionnement), la voie choisie par les motoristes est l'utilisation de barrière thermique (BT) qui permet d'isoler thermiquement les parties les plus chaudes du moteur de leur environnement gazeux. Les « systèmes » barrières thermiques actuellement utilisés sont constitués d'une architecture multicouche relativement simple qui comprend :

- *une couche de céramique poreuse, à base de zircone (le plus souvent partiellement stabilisée à l'yttrine – YPSZ), de faible conductivité thermique qui joue le rôle d'écran thermique*
- *une couche d'alumine formée par oxydation et qui se développe en service. Cette couche assure la protection contre l'oxydation de la partie métallique,*
- *une couche de liaison NiAl(Pt) (appelée aussi sous-couche) qui est un réservoir d'aluminium pour former une alumine stable,*
- *le superalliage qui assure la fonction mécanique à haute température (AMI ou MCNG).*

Ce système standard, qui permet des températures de surface de l'ordre de 1200°C, possède des limitations : au-delà de ces températures, la couche de céramique YPSZ évolue avec des conséquences néfastes sur les propriétés mécaniques et thermiques. De plus, l'expertise d'aubes ayant volé a montré un certain nombre de dégradations :

- *une érosion de la couche céramique sur certaines parties de l'aube,*
- *des dépôts de CMAS (mélanges d'oxyde à base de Ca, Mg, Al, Si,...) sur la couche céramique,*
- *des décollements locaux de la couche céramique,*

L'objectif de cette présentation est la mise en évidence et la caractérisation, par des procédés d'observation et analyse (MEB, MEB à canon à émission de champ, analyse EDX) de quelques modes de dégradation des barrières thermiques soit par interaction avec l'environnement soit par vieillissement. On évoquera les futurs travaux de recherche qui seront entrepris pour pallier ces dégradations et améliorer les systèmes BT.

11h45 - 12h15 - Reconstitution 3D des sillons d'attaque de corrosion des joints de grains par logiciel

Marilyne Cornen, René Legall (LGM, Ecole polytechnique de l'Université de Nantes)

La ségrégation d'impuretés aux joints de grains dépend notamment de la désorientation de ceux-ci. Il n'existe aucune technique directe pour mesurer à la fois le niveau de ségrégation dans le joint et la désorientation des grains de manière suffisamment simple pour obtenir une statistique suffisante. Nous proposons ici une technique basée sur la modification des propriétés électrochimiques des joints ségrégués pour estimer le taux de ségrégation directement à partir d'une mesure simple par microscopie à balayage. Cette méthode sera utilisée pour mesurer la concentration d'impuretés aux joints de grains pendant la recristallisation

d'échantillons laminés de Ni-S. Ensuite couplée à une analyse EBSD il est possible d'obtenir les deux informations recherchées (taux de ségrégation et désorientation).

Une attaque électrolytique de quelques minutes au voisinage du potentiel transpassif entraîne une dissolution sélective aux joints de grains dans un alliage nickel-soufre et crée ainsi des sillons de corrosion dont les angles d'ouverture fournissent des informations sur le taux de ségrégation dans chacun des joints attaqués [L.Beaunier, M.Froment et C.Vignaud, Electrochem. Acta Vol 25 (1980), p. 1239]. Cet angle d'ouverture peut être calculé grâce à la géométrie du sillon, largeur L et profondeur H, qui est directement accessible via la reconstruction en 3D de la topographie de l'échantillon. Ceci nécessite la prise d'images stéréographiques avec un MEB et l'utilisation du logiciel MeX d'Alicona. Cette prise d'images implique d'aligner quasiment le sillon voulu perpendiculairement à l'axe de tilt et d'incliner l'échantillon de quelques degrés. Cette opération rend parfois le repérage de la zone analysée difficile. Une fois la topographie reconstituée par le logiciel, une analyse de profil permet de calculer la pente de part et d'autre du sillon. Le réglage des paramètres de l'image est critique et la possibilité de reconstruire ou non le sillon est en grande partie sous sa dépendance.

Le couplage de ces mesures avec la caractérisation de la désorientation par EBSD permet d'obtenir à partir d'un polycristal la relation entre la désorientation et le taux de ségrégation.

12h15 - 14h *repas*

II – Corrosion dans les matériaux minéraux

14h00 - 14h30 - Dégradation des pierres en oeuvre

Sylvine Guedon-Dubied (LCPC)

Les sociétés, comme les choses évoluent. Si auparavant on construisait à la mesure de sa survie, de sa foi, sans compter les années et les vies, il semble qu'actuellement notre désir de conserver la patrimoine architectural, qui forme notre héritage culturel, ne soit plus du tout de la même nature que celle qui motivait nos prédécesseurs.

Dans l'ensemble des richesses culturelles, le patrimoine architectural ou sculptural doit faire l'objet de très importants travaux de maintenance nécessités par l'évolution et l'altération de la pierre qui était le principal matériau de construction, et qui subit des agressions nouvelles et non prévues lors de la conception des structures. Ce patrimoine comporte des œuvres d'art irremplaçables et des spécialistes sont appelés à leur chevet, mais le constat est très lourd car ces colosses ont été longtemps oubliés et aujourd'hui on s'aperçoit qu'ils sont malades et parfois à l'agonie.

Les matériaux, de tout temps utilisés, ont été choisis grâce à leur proximité du lieu de leur utilisation, à cause de leurs capacités mécaniques, de leur aspect esthétique, de leur facilité de sculpture. Les facteurs environnementaux étaient intégrés suivant les régions (exposition au gel ou aux embruns...) mais les facteurs liés à l'urbanisme actuel n'ont pu être envisagés à l'époque.

L'approche diagnostique d'un ouvrage doit donc se faire globalement en intégrant les facteurs de construction, mais aussi les facteurs de durabilité. L'historien, le technicien et le scientifique doivent pouvoir se comprendre, et se compléter pour le bien des structures. Nous ne disposons que de l'observation actuelle, le matériau constitutif de l'édifice est un support fidèle de son histoire, il en a enregistré toutes

les étapes dans sa « chair » : c'est le diagnostic de celle-ci qui permet de percer le mystère de son évolution.

Pour cela, les techniques microscopiques, au sens large, permettent de prendre le relais de l'œil de l'esthète pour comprendre les souffrances infligées. Cet exposé est un voyage au cœur de notre héritage avec toutes les précautions et le respect dues aux vieilles choses.

14h30 - 15h15 - Altération des verres de stockage de déchets radioactif

(CEA Marcoule)

15h15 - 15h45 - Inhibition de la corrosion de structures métalliques en fer pur dans le contexte des maçonneries anciennes

Murielle Bach¹, F. Feugeas¹, A. Texier², E. Marie-Victoire², F. Farcas³, A. Cornet¹

1 : INSA, Laboratoire d'Ingénierie des Surfaces, 67084 Strasbourg

2 : Laboratoire de Recherche des Monuments Historiques, 77420 Champs-sur-Marne

3 : Laboratoire Central des Ponts et Chaussées, 75732 Paris 15

Les renforts métalliques dans les monuments en pierre ont été utilisés depuis l'antiquité. Cet emploi a permis certaines audaces architecturales comme les grandes arcades de la cathédrale de Chartres. Les matériaux utilisés pour ces armatures sont essentiellement ferreux et présentent l'inconvénient de rouiller. Cette corrosion entraîne des contraintes intenses dans la pierre environnant les inserts métalliques, du fait de l'augmentation de volume liée à la transformation du métal en oxydes. Ces contraintes finissent par entraîner un éclatement de la pierre. Dans le but de trouver des moyens de prévention à ces phénomènes, trois inhibiteurs de corrosion (P1, P2, P3) à effet migratoire mis au point contre la corrosion des armatures dans le béton ont été testés :

- *P1 est constitué de monofluorophosphate de sodium (MFP) à diluer dans l'eau.*
- *P2 est constitué d'eau à 67 % et de solvants organiques ;*
- *P3 est constitué d'une phase organique et d'une phase minérale. La partie organique est constituée de fonctions amines. La partie minérale est constituée de phosphate.*

Deux milieux d'études (M1, M2) tenant compte des conditions particulières d'utilisation des inhibiteurs sur les pierres ont du être mis au point et caractérisés : M1, enrichi en calcium, à pH 8,6 correspond à un scellement dans un mortier de chaux carbonaté, M2, enrichi en calcium et en sulfate, à pH 7,9 correspond à un scellement au plâtre. Les inhibiteurs ont été ajoutés à ces deux milieux, les nouvelles solutions ont été caractérisées, le comportement des inhibiteurs a été évalué, des taux d'inhibitions ont été déterminés. L'analyse des composés formés à la surface du métal a permis d'appréhender les mécanismes d'inhibition des trois produits.

Ainsi, après 24 heures d'immersion, en présence d'oxygène, dans des milieux sans sulfate, les inhibiteurs ont un comportement anodique alors qu'ils sont plutôt mixtes en présence de sulfate. Pour le milieu sans sulfate, à partir d'une concentration de 1,2 L/m³, pour les trois inhibiteurs, le degré d'inhibition est supérieur à 90 %. Pour le milieu enrichi en sulfate, lorsque la concentration en inhibiteur atteint 4 L/m³ dans la solution, le degré d'inhibition est de 96 % pour P1, de 77 % pour P2, et de 65 % pour P3.

Après 24 heures d'immersion, en milieu désaéré :

- *Dans le milieu 1 et dans le milieu 2, P2 n'a pas de comportement inhibiteur*

- Dans les milieux sans sulfate, P1 et P3 ont un comportement anodique. À partir d'une concentration de 1,2 L/m³ ces deux inhibiteurs ont un degré d'inhibition supérieur à 90% ;
- Dans les milieux contenant des sulfates lorsque la concentration en inhibiteur atteint 4 L/m³ dans la solution le degré d'inhibition n'est que de 37 % pour P1 et pour P3.

Après 30 jours d'immersion, seul l'inhibiteur P1 présente un degré d'inhibition supérieur à 90 % quels que soient le milieu et les conditions d'aérations. Les vitesses de corrosion sont inférieures à 0,01 mm/an, la corrosion du fer est considérée comme négligeable. Les risques dus à la corrosion sont faibles. P1 agit en formant une couche de conversion par formation, sur les sites anodiques, d'un composé insoluble entre les oxydes de fer, les phosphates et/ou les fluorophosphates. Les ions calcium ont renforcé cette couche de passivation. L'ajout de l'inhibiteur dans le milieu contenant des sulfates a induit la formation d'un biofilm sur les échantillons.

Pour les inhibiteurs P2 et P3, les vitesses de corrosion restent, dans tous les cas, supérieures à 0,05 mm/an. Les taux d'inhibition obtenus ne sont pas suffisants. Bien que sur 24 heures en présence d'oxygène, P2 réduise significativement la corrosion par adsorption de la phase organique à la surface du métal, son efficacité sur 30 jours et en milieu désaéré n'a pas été démontrée, les échantillons sont recouverts d'oxydes. Dans le milieu 1 contenant P3, les phosphates forment une couche de conversion par formation d'un composé insoluble entre les oxydes de fer et les phosphates. Les ions calcium, ayant précipité avec les phosphates, ont renforcé cette couche de passivation. En milieu alcalin, aéré, le film passif est protecteur : les différents oxydes de fer à la surface du métal forment une matrice de structure cubique dans laquelle s'incorporent des phosphates de fer. La variation de la teneur en oxygène dissous dans la solution modifie aussi la structure du film passif. L'absence d'oxygène a modifié la structure de la première couche d'oxydes en contact avec le métal, et a favorisé la formation de vivianite. L'abaissement du pH à des valeurs proches de 6, certainement lié au développement bactérien, est probablement à l'origine de la dégradation dans le temps du rôle protecteur de la couche observée. Le rôle inhibiteur de la phase organique n'a pas été mis en évidence : aucun composé organique n'a pu être identifié à la surface du métal. Dans le milieu 2, les phosphates ayant tous précipités avec le calcium de la solution, ils ne peuvent plus participer à l'inhibition. Après 30 jours d'immersion, les échantillons sont recouverts d'oxydes de fer, l'inhibiteur n'a plus aucune efficacité. La présence de P3 dans les milieux d'études a favorisé le développement d'un biofilm à la surface du métal.

Des analyses microbiologiques ont permis de constater que travaillant en milieu non stérile, des bactéries avaient pu se développer. Les solutions avec P1 contiennent des bactéries thiosulfato-réductrices (BTR). Les solutions contenant P2 et P3 contiennent une importante quantité de bactéries sulfato-réductrices (BSR) et de BTR. Les solutions sans inhibiteur ne contiennent pas ou très peu de bactéries. Les trois inhibiteurs ont favorisé le développement bactérien. Ces importants développements bactériens peuvent être à l'origine de la dégradation dans le temps des fonctions inhibitrices de P2 et P3 et peuvent conditionner le fonctionnement de P1 à plus long terme.

Cette étude concernant une utilisation originale d'inhibiteurs dans un contexte de préservation des monuments historiques a permis une meilleure compréhension des phénomènes d'inhibition du fer placé dans les maçonneries anciennes ainsi que du fonctionnement de trois inhibiteurs commercialisés pour les ouvrages en béton armé. Grâce à ce travail, certaines limites de fonctionnement de ces inhibiteurs sur le fer ont pu être déterminées. Le taux d'oxygène dissous et le pH des solutions conditionnent la fonction inhibitrice des trois produits. Les couches inhibitrices

formées sur le métal dans chacun des milieux ont pu être caractérisées et le processus d'inhibition a été évalué. Finalement, seul l'inhibiteur PI semble intéressant à utiliser dans le contexte de la préservation des monuments historiques.

15h45 - 16h15 pause

III – Dégradation des matériaux polymères

16h15 - 16h45 - Dégradation des matériaux polymères

Claude Dubois (Université de Franche-Comté)

Soumises à la photo-oxydation artificielle ou à l'alternance photo-oxydation/hydrolyse en milieu naturel, les matrices époxy DGEBA-MTHPA (D-M) et DGEBA-IPDA (D-I) subissent une ablation de leur surface irradiée. Après une période d'instauration, une couche photo-oxydée de faible épaisseur constante avance dans la matrice au même rythme que le recul de la surface. En milieu naturel, les effets alternés d'hydrolyse de cette couche photo-oxydée amplifient le phénomène d'ablation.

A Bandol, Besançon, Brest ou Pointe à Pitre, l'altération s'accompagne de modifications morphologiques (observation : MEB ; quantification : surfométrie). Alors que des plaques nodulaires (épaisseur $\approx 1 \mu\text{m}$) émergent de la surface de (D-M), des fissures de densité constante et de largeur croissante apparaissent à la surface de (D-I). Les deux phénomènes tendent vers une limite selon le lieu et ne sont pas prépondérants au regard d'ablations de quelques dizaines de micromètres en 18 mois d'exposition.

IV – Restauration des œuvres d'art

16h45 - 17h30 - Apport des microscopies à l'expertise dans le cadre des interventions de conservation-restauration des objets d'art et d'archéologie

Emmanuelle Pons, Noël Lacoudre (Valectra - EDF R&D)

Dans le cadre du mécénat de compétences de la Fondation EDF, le laboratoire Valectra met les moyens techniques développés par l'entreprise au service de la conservation-restauration du patrimoine, dans le domaine de l'expertise matériaux (métallurgique et chimique), des traitements électrolytiques, et des contrôles non destructifs.

Les méthodes d'observation et d'analyse microscopiques (microscopie optique métallographique, microscopie électronique à balayage et microanalyse) sont de précieux outils, tant pour parvenir à une meilleure connaissance des objets (techniques de fabrication, fonction, histoire de l'objet après son abandon), que pour l'établissement du diagnostic de l'état d'altération des vestiges préalable à toute intervention de conservation-restauration. Ce constat d'état permettra alors de mettre en place un traitement spécifique, adapté au cas par cas.

La présentation sera illustrée de nombreux exemples, issus des affaires traitées au laboratoire Valectra, comme la prouesse technique de la réalisation d'un bassin en fonte dans le Taklamakan au 4e siècle avant notre ère, la sélection des matériaux opérée par des artisans chinois il y a plus de 1000 ans pour réaliser des statuettes funéraires, le sauvetage de nombreux vestiges du Titanic...