

METAL 98

PROCEEDINGS OF THE INTERNATIONAL CONFERENCE ON METALS CONSERVATION



ACTES DE LA CONFÉRENCE INTERNATIONALE SUR LA CONSERVATION DES MÉTAUX

EDITEURS/EDITORS:

William Mourey, Luc Robbiola



DRAGUIGNAN-FIGANIÈRES, FRANCE, 27-29 MAY 1998

Perspective thermochimique et cinétique de l'action d'absorbants de dioxygène sur la conservation des métaux

Emmanuel Sidot, **William Mourey, **Jacques Rebière, **Joel François

*4, passage de Jouy, 93200 Saint-Denis, France.

**CNRS CRA Laboratoire de conservation, 19 rue Frédéric Mireur, 83300 Draguignan, France.

Résumé

La corrosion des métaux archéologiques par le dioxygène atmosphérique est due à deux types de réaction d'oxydoréduction, dont la prépondérance dépend de l'humidité relative. L'étude thermodynamique montre que l'arrêt complet de ces réactions n'est pas envisageable dans les conditions normales de stockage. Seul un ralentissement des réactions est possible : la cinétique des réactions est contrôlée notamment par la pression partielle de dioxygène. Les absorbants ne sont efficaces que s'ils absorbent le dioxygène plus vite et en plus grande quantité que le métal. Si la capacité dépend de la masse d'absorbant présent, la vitesse, elle, dépend de la surface d'échange entre l'absorbant et l'atmosphère. L'emploi approprié d'absorbants d'oxygène en général, et du type Ageless® en particulier, est étudié.

Mots clés

Dioxygène, stabilité, cinétique, surface d'échange, absorbants d'oxygène.

Introduction

Observons un système fermé très simple d'un point de vue macroscopique : dans une enceinte hermétique, soit un solide composé de métal (M) et de ses oxydes M_xO_y . L'atmosphère qui le recouvre est composée exclusivement de N_2 , O_2 et de vapeur d'eau.

Lors de la conservation d'objets archéologiques métalliques, le dioxygène (O_2) atmosphérique, associé à l'humidité relative (HR%), reste la principale source de corrosion.

La protection des objets par le placement sous atmosphère désoxygénée est une idée maintenant bien connue des conservateurs, qui ont déjà étudié quelques méthodes, notamment dans la lutte contre les insectes.¹ Il y a deux emplois possibles d'absorbants d'oxygène à fin de protection de métaux archéologiques. La première, déjà étudiée, consiste en la limitation du niveau de dioxygène parasite d'une atmosphère initialement neutre.² La deuxième procède à la désoxygénation de l'atmosphère de l'enceinte de stockage hermétique dans lequel l'objet est placé.

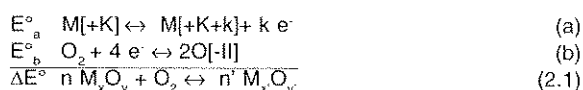
Cet article expose brièvement les exigences de capacité et de vitesse qu'impose à l'absorbant la protection des métaux contre le dioxygène, puis examine les conditions de prééminence de la consommation du dioxygène par un absorbant courant : Ageless®.

Réactions d'oxydoréduction des métaux par le dioxygène

La corrosion des métaux par le dioxygène résulte essentiellement de deux réactions d'oxydoréduction,

concurrentielles, dépendantes de la présence d'eau.

A sec, la réaction est de la forme :

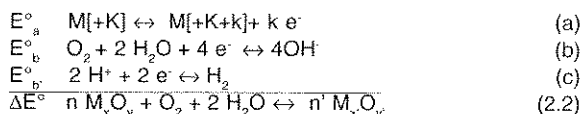


On pose $z = \text{ppcm}(k,4)$, $E_b^\circ = 0,85V$

$$\Delta E = \Delta E^\circ + (RT/zF) \ln \left[\frac{(a_{O_2})(a_{MxOy})^n (a_{MxOy}')^{-n'}}{(a_{MxOy})^n} \right] \quad (2.11)$$

$$\text{Soit: } \Delta E = \Delta E^\circ + (RT/zF) \ln \left(\frac{(P_{O_2})_e}{P^\circ} \right) \quad (2.12)$$

et en présence d'eau, sous forme de vapeur dans l'air, ou comme solvant, elle devient :



On pose $z = \text{ppcm}(k,4)$.

$$E_b^\circ = 1,23V, E_c^\circ = 0,00V$$

$$\Delta E = \Delta E^\circ + (RT/zF) \ln \left[\frac{(a_{O_2})(a_{H_2O})^2 (a_{MxOy})^n (a_{MxOy}')^{-n'}}{(a_{MxOy})^n} \right] \quad (2.21)$$

Comme la concentration $[(O)_2]$ de dioxygène dissous dans l'eau en équilibre avec l'air est calculée par la loi de Henry: $[(O)_2] = (P_{O_2})_e / (K_{O_2,H_2O})$ (2.25) où K_{O_2,H_2O} (Pa.l.mol^{-1}) est le coefficient de Henry pour la dissolution du dioxygène dans l'eau.

Alors, à l'équilibre:

$$\Delta E = \Delta E^\circ + (RT/zF) \ln \left(\frac{(P_{O_2})_e}{(K_{O_2,H_2O}) \times P^\circ} \right) \quad (2.24)$$

Le choix de l'une ou l'autre de ces réactions dépend de l'humidité relative.

*Auteur à qui doit être adressée toute correspondance

Domaines thermodynamiques de stabilité des métaux

La tendance du système à se déplacer vers un des deux états liés par un équilibre chimique, tel (2.1) ou (2.2), est prévisible par la thermodynamique. Ceci revient à déterminer le domaine de stabilité de l'un ou l'autre de ces états, en fonction des paramètres physico-chimiques du système.

Les limites de ce domaine, défini par la pression partielle de dioxygène, correspondent à la valeur limite $(P_{O_2})_e$ de P_{O_2} à l'équilibre de la réaction.

Pour une réaction d'oxydoréduction, on a : $\Delta G^* = -zFDE^o$ (3.01)

Pour la réaction (2.1), en voie sèche, on peut, grâce à l'approximation d'Ellingham, obtenir une valeur de $(P_{O_2})_e$ à toute température :

A l'équilibre : $\Delta E = \Delta E^o + (RT/zF) \ln ((P_{O_2})_e/P^o) = 0$ (2.12)

Soit : $\Delta E = -(RT/zF) \ln ((P_{O_2})_e/P^o)$ (3.02)

D'où : $\Delta G^*_T = RT \ln ((P_{O_2})_e/P^o)$ (3.03)

$(P_{O_2})_{e,sec} = P^o e^{\Delta G^*/RT}$ (3.04)

où R est la constante des gaz parfaits, T la température et P^o la pression totale, et la valeur de $\Delta G^*_T = \Delta H^*_T - T\Delta S^*_T$ est déterminée en fonction de la température par le diagramme d'Ellingham des oxydes [3].

Pour la réaction (2.2), en phase aqueuse, (2.24) donne : $(P_{O_2})_{e,aq} = K_{O_2,H_2O} x P^o e^{-zF\Delta E^*/RT}$ (3.07)

On trouve alors les domaines de stabilité de chacun des états :

L'activité chimique A, dont le signe donne le sens vers lequel tend l'équilibre, s'écrit alors :

$A = -\Delta G^*_T + RT \ln (\alpha P_{O_2}/P^o)$ (3.08)

où α dépend de la réaction étudiée. Soit :

$A = RT \ln (P_{O_2}/(P_{O_2})_e)$ (3.09)

Si $P_{O_2} > (P_{O_2})_e$, l'équilibre tend vers M_xO_y (état oxydé), sinon il reste ou retourne vers $M_xO_y + O_2$ (état réduit).

Il est à noter que l'on peut procéder aux mêmes calculs pour les autres gaz corrosifs présents dans l'atmosphère, tels H_2S , SO_2 , NO_2 , HCl , pour lesquels on trouvera les enthalpies libres dans les diagrammes d'Ellingham respectifs.⁵

Les valeurs de $(P_{O_2})_e$ sont très faibles, le Tableau I résume celles de quelques couples métal/oxyde.

Facteurs cinétiques de l'oxydation

La surface d'un métal archéologique est hétérogène. Un système complexe de zones de corrosion, caractérisées par la nature chimique de la couche cristalline, engendre une palette étendue de réactions chimiques.

D'une part, la répartition des divers produits de corrosion, lesquels peuvent agir les uns sur les autres, permet la poursuite de l'oxydation, sans influence extérieure. La cinétique de ces réactions est indépendante du dioxygène.

Tableau I. Pressions d'oxydation.

Métal/Oxyde	$(P_{O_2})_e$, (2.1)	$(P_{O_2})_e$, (2.2)
Ag/AgO	471 Pa	$6,7 \times 10^{-16}$ Pa
Cu/Cu ₂ O	$\approx 3 \times 10^{-47}$ Pa	$\approx 4 \times 10^{-65}$ Pa
Pb/PbO	$\approx 3 \times 10^{-68}$ Pa	$\approx 4 \times 10^{-88}$ Pa
Fe/FeO	$\approx 3 \times 10^{-83}$ Pa	$\approx 4 \times 10^{-101}$ Pa

D'autre part, il existe plusieurs zones, qui interagissent différemment avec le dioxygène. En absence d'une humidité relative suffisante, on trouve trois types de zone : métal ou oxyde attaquable par le dioxygène, couche d'oxyde inattaquable mais perméable au dioxygène, et couche imperméable. Se rajoute, en cas d'humidité relative suffisante, une zone mouillée, où une couche d'eau liquide fait fonction d'interface entre le métal et le dioxygène. La cinétique de chacune de ces zones se calcule différemment.

La cinétique globale de l'oxydation d'une surface métallique se présente comme une moyenne des cinétiques de chacune de ces zones, pondérée par leurs aires respectives.

La vitesse d'un équilibre chimique est toujours de la forme :

La cinétique chimique indique que pour un équilibre du type : $m_1 E_1 + m_2 E_2 \leftrightarrow n_1 P_1 + n_2 P_2$ lorsque la réaction n'est pas contrôlée par la diffusion, la vitesse de disparition de E_1 est de la forme :

$V = -V/m_1 = -(d[E_1]/dt)/m_1 = V/n_1 = (d[P_1]/dt)/n_1$
 $= k (a_{E_1})^{m_1} (a_{E_2})^{m_2} - k' (a_{P_1})^{n_1} (a_{P_2})^{n_2}$ (4.01)

où (a_x) est l'activité de l'espèce X, et k et k' sont des constantes cinétiques, reliées à la constante :

$K = [(a_{E_1})^{m_1} (a_{E_2})^{m_2} / (a_{P_1})^{n_1} (a_{P_2})^{n_2}]_{eq} = \exp^{-\Delta G^*/RT}$
 par : $k = K k'$ (4.02)

Alors : $-V/m_1 = k [(a_{E_1})^{m_1} (a_{E_2})^{m_2} - \exp^{\Delta G^*/RT} (a_{P_1})^{n_1} (a_{P_2})^{n_2}]$ (4.04)

Oxydation en phase gazeuse

L'oxydation d'un métal ou d'un oxyde attaquable par contact direct avec le dioxygène atmosphérique, en absence d'eau, est du type (2.1) (C'est le cas, pratiquement, pour les métaux sains et les oxydes suivants, entre autres : FeO, Fe₃O₄, SnO).

Alors on calcule la vitesse de formation de M_xO_y :

Pour l'équilibre (2.1), $a_{M_xO_y} = a_{M_xO_y} = 1$ et $a_{O_2} = P_{O_2}/P^o$.
 D'où, ici, $V = -V_{O_2} = V_{M_xO_y}/n' = k_1 x [P_{O_2}/P^o - \exp^{\Delta G^*/RT}]$ (4.05)

Alors, d'après (3.04) : $V = k_1 x [P_{O_2} - (P_{O_2})_e]/P^o$ (4.06)

Pour de hautes valeurs de $(P_{O_2}/(P_{O_2})_e)$ (>100), ce qui est pratiquement toujours le cas, cette vitesse est comparable à : $V \approx k_1 (P_{O_2}/P^o)$ (4.07)

Alors la vitesse de réaction est sensiblement proportionnelle à P_{O_2} .

La vitesse de réaction (mol.s⁻¹), dans le cas d'une interaction entre une phase condensée et un gaz, l'explication physique suivante.

La vitesse de réaction correspond à la quantité de chocs entre m molécules de métal et n molécules de gaz d'énergie cinétique suffisante pour casser les liaisons chimiques (énergie d'activation Q) par unité de temps. Or le nombre de molécules d'air (en mol) se dirigeant vers une paroi d'aire A pendant un temps dt avec une énergie supérieure à Q est défini par la thermodynamique statistique⁶ comme :

$N = (P^o \bar{O} / (RT) A dt x e^{-Q/RT}) / 6$ (4.08)
 D'où le nombre de molécules de gaz se cognant par unité

de surface et de temps :

$$N = (P^{\circ}\sqrt{(RT)} \times e^{-Q/RT})/6 \quad (4.09)$$

Or, pour qu'il y ait réaction, il faut que ces molécules se dirigent vers un site occupé par m molécules de métal. La surface σ d'une maille élémentaire contient v atomes, suivant la forme du réseau. Alors le nombre de chocs élémentaires s'écrit :

$$N = (vP^{\circ}\sqrt{(RT)} \times e^{-Q/RT})/6m\sigma \quad (4.10)$$

La proportion de ces chocs, qui comprend un atome O_2 s'écrit :

$$N = [(vP^{\circ}\sqrt{(RT)})/6m\sigma] e^{-Q/RT}(P_{O_2}/P^{\circ}) \quad (4.11)$$

En multipliant cette vitesse surfacique par la surface d'échange A, on obtient la vitesse de réaction. D'où :

$$V = A [(vP^{\circ}\sqrt{(RT)})/6m\sigma] e^{-Q/RT}(P_{O_2}/P^{\circ}) \quad (4.12)$$

La constante cinétique prend donc la forme $k = A k'_M(P, T) e^{-Q/RT}$, où A (m^2) est l'aire de la surface d'échange et $k'_M(P, T)$ ($mol.s^{-1}.m^{-2}$), une constante qui dépend du réseau cristallin du métal, de la température et de la pression. L'explicitation de la constante cinétique pour une réaction gaz/ liquide est similaire.

Mouillage local et réaction en solvant eau

Lorsqu'un métal est soumis à des variations de température, tel qu'il en est le cas pour la plupart des métaux archéologiques, stockés dans des réserves, la vapeur d'eau présente dans l'air se condense à la surface du métal.

La variation de la pression de vapeur saturante en fonction de la température est calculée par la relation de Clausius-Clapeyron³ et peut être aisément trouvée sur les diagrammes de l'air humide.

Cette situation peut être aggravée par la condensation capillaire, en absence de variation de température, lorsque la surface du métal/oxyde présente des fissures, ou lorsque la surface du métal présente des propriétés hygroscopiques :

La pression de vapeur saturante au-dessus d'un ménisque de rayon r est calculée par l'équation de Thomson⁵:

$$P^* = P^{\circ}_0 \exp(-\sigma V_{\mu}/RT) \quad (4.13)$$

où P°_0 est la pression de vapeur saturante autour d'une surface plane, σ la tension interfaciale eau/air, et V_{μ} le volume moléculaire de l'eau.

plus r est petit et plus la pression de vapeur saturante est faible. Le Tableau II résume quelques valeurs d'humidité relative à partir desquelles l'eau se condense à température ambiante, en fonction du diamètre des cavités.

Alors, la corrosion du métal doit se produire au travers d'une couche d'eau, suivant la réaction (2.2). La vitesse de l'étape d'oxydation proprement dite se calcule comme ci-dessus :

Tableau II. Condensation capillaire.

P=1,013 x 10 ⁵ Pa, T=298K	
r(10 ⁻¹⁰ m)	HR%
360	>98
94	>90
47	>80
30	>70
21	>60
15	>50

Pour l'équilibre (2.2),

$$a_{MxOy} = a_{MxOy} = 1 \text{ et } a_{O_2} = [(O)_2] = P_{O_2}/K_{O_2,H_2O}$$

D'où, ici,

$$V = k_2 \times [P_{O_2}/K_{O_2,H_2O} - P^{\circ} \exp^{-zFAE^{\circ}/RT}] \quad (4.14)$$

Alors, loin de l'équilibre :

$$V \approx k_2 (P_{O_2}/K_{O_2,H_2O}) \quad (4.15)$$

La vitesse est toujours sensiblement proportionnelle à P_{O_2} .

L'explicitation physique de la constante k_2 est la suivante :

Par définition, la quantité de porteurs de charges par unité de l'eau vers le métal, s'écrit⁴:

$$V = I/zF = Ai/zF \quad (4.16)$$

Or, la loi de Joule donne :

$$\Delta E = r I \quad (4.17)$$

où r est la résistance de l'eau et ΔE vaut :

$$\Delta E = \Delta E^{\circ} + (RT/zF) \ln((P_{O_2})/(K_{O_2,H_2O} \times P^{\circ})) \quad (2.24)$$

Soit, puisque $\Delta E^{\circ} = \Delta E$, on fait un développement limité :

$$\Delta E = RT/zF \ln [e^{zFAE^{\circ}/RT} (P_{O_2}) / (K_{O_2,H_2O} \times P^{\circ})] \quad (4.18)$$

$$\approx (RT/zF) e^{zFAE^{\circ}/RT} [(P_{O_2})/K_{O_2,H_2O} - P^{\circ} e^{-zFAE^{\circ}/RT}] / P^{\circ}$$

D'où la vitesse en $mol.s^{-1}$, s'écrit, lorsque A est la surface d'échange :

$$V = A \times [RT/r(zF)^2] P^{\circ} e^{zFAE^{\circ}/RT} \times [(P_{O_2})/K_{O_2,H_2O} - P^{\circ} e^{-zFAE^{\circ}/RT}] \quad (4.19)$$

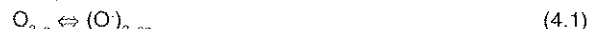
Soit k_2 ($mol.s^{-1}.m^{-2}$) :

$$k_2 = A \times [RT/r(zF)^2] P^{\circ} e^{zFAE^{\circ}/RT} \quad (4.20)$$

k_2 est de la forme $k_2 = A \times k'_M(P, T)$.

Cependant, dans une fissure, si la surface libre d'échange de l'interface eau/atmosphère est petite devant celle de l'interface eau/métal, la cinétique est contrôlée par la vitesse de dissolution du dioxygène dans l'eau :

La réaction s'écrit :



La vitesse se calcule alors comme en (4.01-04), avec la constante d'équilibre K, donnée par la loi de Henry (2.25) :

$$K = P^{\circ}/K_{O_2,H_2O} \quad (4.21)$$

Alors :

$$V = k_3 [P_{O_2}/P^{\circ} - (K_{O_2,H_2O}/P^{\circ}) [(O)_2]] \quad (4.22)$$

Or, en appelant $P_{O_2}^*$, la pression partielle initiale, V_g et V_l les volumes d'air et d'eau, on trouve :

$$[(O)_2] = [P_{O_2}^*] V_g / RT V_l \quad (4.23)$$

D'où :

$$V = k_3 [P_{O_2}/P^{\circ} + (K_{O_2,H_2O} V_g / P^{\circ} RT V_l) (P_{O_2} - P_{O_2}^*)] \quad (4.24)$$

Soit, lorsqu'on est loin de l'équilibre :

$$V = k_4 [P_{O_2}/P^{\circ}] \quad (4.25)$$

La constante k_4 est bien sûr elle aussi proportionnelle à la surface d'échange A.

Si l'épaisseur de la couche d'eau à traverser par l'oxygène dissous est trop grande, comme dans le cas de la couche hygroscopique d'un oxyde inaltérable, la réaction est alors contrôlée par la diffusion des ions O^- dans l'eau:

Dans l'eau, la densité de courant i ($A.m^{-2}$) est majorée par i_l :

$$i = D_c z F [(O)_2] / \delta \times 10^3 \quad (4.26)$$

où D_c est le coefficient de diffusion de l'espèce porteuse de charges (ici $(O)_2$), et δ l'épaisseur de la couche d'eau à traverser.

La quantité de porteurs de charges par unité de temps s'écrit toujours : $V = Ai/zF$ (4.16)

Puisque l'étape de dissolution de O_2 dans l'eau est plus rapide, alors $i = i_l$, et la vitesse vaut :

$$V = A D_c [(O)_2] / \delta \times 10^3 \quad (4.27)$$

Soit, suivant la loi de Henry: $V = A (10^3 D_e / \delta K_{O_2, H_2O}) P_{O_2}$ (4.28)

Pour un film, les surfaces d'échange ont la même aire aux deux interfaces et l'épaisseur est relativement faible.

Le choix de telle ou telle équation dépend alors du site de mouillage.

Dans chacun des cas, la vitesse est proportionnelle à P_{O_2} .

La cinétique de la réaction d'oxydation en voie aqueuse globale s'écrit alors :

$$V = A_n K_2 P_{O_2} \quad (4.29)$$

où K_2 (mol.m².s⁻¹) est la moyenne pondérée par les surfaces d'échange respectives des constantes cinétiques surfaciques de chacune des réactions ci dessus et A_n l'aire totale des zones mouillées.

A_n est bien entendu fonction de l'humidité relative et de la température. En effet, l'état de surface du métal présente une distribution des aspérités, qui, individuellement, se mouilleront à partir d'une certaine HR%. Alors :

$$A_n = N \sum (a < a_{max} (HR\%)) [a P(a)] \quad (4.30)$$

Si les conditions sur HR% et T satisfont à la condensation par choc thermique, alors $A_n = A$.

Oxydation au travers d'une couche protectrice inattaquable

Le produit d'une réaction d'oxydation du type précédent peut ne pas être réattaquable. Alors, si la structure de la couche qu'il forme constitue une barrière protectrice, mais perméable à l'oxygène sous forme d'ions O⁻, l'oxydation peut continuer au travers elle (C'est notamment le cas pour : Cu₂O, ZnO, Fe₃O₄).

La cinétique d'une telle réaction est contrôlée par l'étape de migration des ions O⁻, plus lente que l'étape d'oxydation du métal. Il y a deux types de mécanisme, dépendant du type d'oxyde :

De façon expérimentale, ces couches se forment en suivant une loi de vitesse parabolique :

$$dX/dt = k/X \quad (4.31)$$

où X est l'épaisseur de la couche d'oxyde et k la constante parabolique.

On considère deux types d'oxydes : le type cuprite (Cu₂O), qui forme des sites de cations Cu⁺ vacants dans le réseau cristallin, et le type würtzite (ZnO), qui crée des sites de cations Zn⁺ interstitiels supplémentaires. Alors la théorie de la loi parabolique de Wagner⁵ explicite les constantes k respectives :

Pour le type Cu₂O :

$$k = 2[D_e \Omega K^{1/4}] [(P_{O_2})^{1/8} - (P_{O_2})_e^{1/8}] \quad (4.32)$$

et pour le type ZnO :

$$k = 2[D_e \Omega K^{1/2}] [(P_{O_2})_e^{-1/4} - (P_{O_2})^{-1/4}] \quad (4.32')$$

Lorsque, comme c'est souvent le cas, $P_{O_2} \gg (P_{O_2})_e$, on a :

Pour le type Cu₂O :

$$dX/dt \approx (2[D_e \Omega K^{1/4}] (P_{O_2})^{1/8}) / X \quad (4.33)$$

et pour le type ZnO :

$$dX/dt = (2[D_e \Omega K^{1/2}] (P_{O_2})_e^{-1/4}) / X \quad (4.33')$$

où Ω est le volume d'oxyde par atome métallique, $K = e^{3G^*/RT}$ est la constante d'équilibre de la réaction de l'oxygène sur l'oxyde, et D_e le coefficient de diffusion des ions O⁻ dans l'oxyde.

On remarquera que X est l'épaisseur de la couche d'oxyde.

Pour adapter ces résultats à une vitesse en mol.s⁻¹, il convient de multiplier dX/dt par le facteur :

$$k' = A \times V_\mu \times k \quad (4.34)$$

où A est l'aire de la surface d'échange et V_μ le volume molaire de l'oxyde.

Dans le modèle cuprite (Cu₂O), la vitesse de réaction varie en $(P_{O_2})^{1/8}$, tant que cette pression partielle est sensiblement supérieure à la pression d'oxydation, et dans le modèle würtzite (ZnO), la vitesse est pratiquement indépendante de (P_{O_2}) . La cinétique globale de cette réaction est lente, et la couche constitue une protection contre l'oxydation.

La vitesse globale d'oxydation d'un métal archéologique est donc de la forme :

$$V = A \times [((A_s K_1 + A_n K_2) / A) P_{O_2} + (A_{p,Cu} / A) K_{3,Cu} (P_{O_2})^{1/8} + (A_{p,Zn} / A) K_{3,Zn}] \quad (4.36)$$

où A_s , A_n , $A_{p,Cu}$ et $A_{p,Zn}$ sont les aires des zones sèches, mouillées et protégées par une couche type Cu₂O ou ZnO.

On notera donc l'importance de l'aire A de la surface d'échange dans les vitesses de réaction. Elle devient en effet le paramètre déterminant en cas de concurrence entre deux réactions du même type.

Capacités et limites des absorbeurs de dioxygène

Neutralisation complète de l'atmosphère

Cas des métaux nobles (Ag, Au, Pt) mis à part, les pressions partielles limites, de l'ordre de 10⁴⁵ à 10⁸⁵ fois inférieures à la normale atmosphérique, sont pratiquement impossibles à atteindre, compte tenu de la perméabilité des enceintes. En effet,

Une mole (1 mol) d'air contenant une pression partielle $(P_{O_2})_e$ de dioxygène contient :

$$N_{O_2} = (P_{O_2})_e \times N_A \text{ molécules d'O}_2 \quad (5.01)$$

Dans les conditions standard de température et de pression (T=293 K, P=10⁵ Pa), elle occupe un volume V_0 de 0.024 m³.

$(P_{O_2})_e$ correspond donc à la présence d'une molécule O₂ pour le volume d'air V :

$$V = V_0 / [(P_{O_2})_e \times N_A] \quad (5.02)$$

dans le meilleurs des cas, pour Cu, la présence d'une seule molécule de O₂ pour tout volume d'air inférieur à 1,3x10²¹m³ élève P_{O_2} au-dessus de la pression d'oxydation en air sec. Pour mémoire, le volume de la Terre est d'environ 10²¹m³.

La perméabilité d'aucune enceinte n'étant évidemment garantie à la molécule près, il est donc impossible de maintenir la stabilité du système métal/dioxygène.

En outre, la forme générale des équations cinétiques (4.01–04) montre que pour toute réaction mettant en œuvre le dioxygène atmosphérique, la vitesse de réaction dépend d'une puissance n de la pression partielle de dioxygène. Alors :

Le temps d'abaissement de la pression partielle de dioxygène de la valeur initiale à une valeur 10 fois moindre est τ fois plus court que pour de passer de 10 fois la pression d'oxydation à cette dernière, avec :

$$\tau = ((P_{O_2}) / (P_{O_2})_e)^n \quad (5.03)$$

Le temps proposé pour atteindre le domaine de stabilité est alors :

$$T = t_0 (10\tau - 1) / 9 = t_0 \times 1,11.. \times (\tau / 10) \quad (5.04)$$

où t_0 est le temps d'abaissement du dioxygène de sa valeur initiale à sa valeur 10 fois moindre.

pour le cas du cuivre, quand bien même les conditions favoriseraient une réaction implausible, où t_0 est de l'ordre

de la microseconde, T serait alors de l'ordre de 3×10^{35} ans. Pour mémoire, la durée de vie totale de l'Univers est estimée à environ 30 milliards d'années, soit 3×10^{10} ans.

Alors, même avec une enceinte parfaitement hermétique, l'abaissement de la pression partielle de dioxygène en deçà de la pression d'oxydation est impossible par une absorption chimique aux pressions et températures usuelles.

Ralentissement des réactions d'oxydation

On a vu que la vitesse des réactions d'oxydation, lorsqu'une couche protectrice ne venait pas les entraver, est proportionnelle à la pression partielle de dioxygène. L'abaissement de cette pression par un absorbant à un niveau k fois moindre ralentit la vitesse d'oxydation d'autant. La capacité d'absorption de dioxygène, donc la masse d'absorbant, est alors critique

Cependant, la mise en place simultanée d'un absorbant de dioxygène avec le métal archéologique dans l'enceinte met la réaction de l'absorbant et l'oxydation du métal en concurrence. Pour que l'oxygène soit en priorité utilisé par l'absorbant, il faut que sa réaction soit la plus rapide. C'est alors la surface d'échange qui est déterminante.

Le principe des absorbants d'oxygène à fin alimentaire, comme la série Ageless®, produite par la Mitsubishi Gas Company, est fondé sur une réaction de type (2.2) sur des billes de Fer, d'une taille d'environ 50 mailles cristallines. Celles-ci sont enrobées d'une couche de Chlorure de Sodium qui fait fonction de substrat hygroscopique. Le tout permet une optimisation de l'aire de la surface d'échange mouillée vers une humidité relative de 75% à $T=298K$.⁷ Alors la réaction mise en œuvre est du même type que la réaction d'oxydation du métal.

Il y a alors deux facteurs donnant l'avantage à l'absorbant. Le placement de l'humidité relative à une valeur intermédiaire entre 75% et l'humidité relative minimum de condensation à la surface du métal, si cela est possible, permet à l'absorbant de fonctionner suivant la réaction (2.2), et d'augmenter la proportion de la surface du métal fonctionnant suivant la réaction (2.1). Suivant l'état de surface de l'objet, cette condition peut se révéler difficile à satisfaire. Il est alors primordial d'utiliser les produits qui fonctionnent à basse humidité relative.

Le placement d'une quantité suffisante d'Ageless® pour que la surface d'échange de celui-ci avec l'air soit supérieure à celle du métal permet alors à la cinétique de l'absorbant de devancer celle de l'oxydation. La surface d'échange moyenne par sachet se calcule de la façon suivante :

Un fragment d'environ 50 mailles possède la surface moyenne $\langle s \rangle$:

$$\langle s \rangle = [\sum_1^{50} (2 \times (50/n) + 4 \times \sqrt{(50/n)})] \sigma / 50 = 15.57 \sigma \quad (5.05)$$

où $\sigma = 7,30 \times 10^{-20} m^2$ est la surface d'une maille pour un cristal de Fer (Fe).⁵

La masse d'un tel fragment est de :

$$m = 50 \times \mu = 4,48 \times 10^{-24} kg \quad (5.06)$$

où $\mu = 8,97 \times 10^{-26} kg$ est la masse d'une maille. La masse de fer contenue dans un sachet d'absorbant de capacité

d'absorption V (en l(O₂)) est environ de :

$$M = (3 \mu N_A P^0 / 4RT) \times V \quad (5.07)$$

La surface totale moyenne par sachet est alors :

$$\langle S \rangle = (3 N_A P^0 / 200RT) \langle \sigma \rangle \times V \quad (5.08)$$

$$\langle S \rangle \approx 26,951 \times V m^2$$

où V est la capacité d'absorption de dioxygène en litres. Il faut alors que $\langle S \rangle$ soit grandement supérieure (>100 fois) à la surface de l'objet, afin qu'il n'y ait plus qu'une concurrence négligeable entre les deux réactions.

Conclusion

Si l'arrêt de la corrosion des métaux archéologiques est impossible à température et pression ambiantes, on peut réduire la vitesse d'oxydation par le dioxygène atmosphérique par l'emploi d'une quantité appropriée d'absorbant d'oxygène.

Mais l'oxygène n'est pas le seul responsable de la corrosion des métaux : d'autres gaz polluants de l'atmosphère (H₂S, NH₃, CO, HCl) et la vapeur d'eau y participent notamment. L'emploi d'un absorbant d'oxygène seul ne saurait donc préserver les objets métalliques archéologiques de la corrosion.

Il existe cependant une nouvelle classe de produits, comme Ageless® RP, utilisé dans l'industrie électronique, qui combinent des capacités d'absorption pour ces divers agresseurs, et, à ce titre, ouvrent une nouvelle piste de recherche.

Références

- Gilberg M, (1990), inert atmosphere disinfection using Ageless oxygen scavenger, *ICOM Committee for Conservation*, Vol. n° 2, 812-816.
- Lambert F, Daniel V, Preusser F, The rate of absorption of oxygen by Ageless™ : The utility of an oxygen scavenger in sealed cases, *Studies in Conservation*, Vol n° 37-4, 1992, 267-274.
- Bertin M, Faroux JP, Renaud J, (1987), *Thermodynamique*, 3e Ed., Paris, Dunod.
- Bottin J, Mallet JC, Fourmié R, (1989), *Cours de Chimie 2e Année*, Paris, Dunod.
- Smitheels CJ, (1976), *Metals Reference Book*, 5th Ed., Boston, Butterworth.
- Feynman R, Leighton R, Sands M, (1979), *Le Cours de Physique de Feynman, Mécanique II*, Paris, InterEditions.
- Grattan D, Gilberg M, Ageless oxygen absorber : chemical and physical properties, *Studies in Conservation*, Vol n°39-3, 1994, 210-214.

Abstract

Atmospheric dioxygen corrodes archeological metals through two kinds of oxydoreduction reactions, whose competition depends on relative humidity. Thermodynamic considerations show that the reactions cannot be stopped under regular storage procedures. Slowing the corrosion is, however, possible, since the rate of reaction depends on the dioxygen partial pressure. Oxygen scavengers are efficient if they absorb oxygen more rapidly and in higher quantities than metals do. If capacity depends on the mass of the scavenger, the speed of absorption depends on the exchange surface between scavenger and atmosphere. Proper use of oxygen scavengers, and especially Ageless®, is studied.