

# Traitements de protection à base de dérivés d'huiles végétales pour les objets ferreux corrodés : cas de couches épaisses de « rouille »

## Protection treatments based on derivatives of vegetable oils for iron corroded object: the case of thick corrosion layers

Emmanuel Rocca<sup>1</sup>, François Mirambet<sup>2</sup>, Philippe Dillmann<sup>3</sup>, Michel Folzan<sup>4</sup>, Solenn Reguer<sup>5</sup>

1. Institut Jean Lamour, UMR 7198 CNRS / Université de Lorraine, Dept CP2S, Équipe Corrosion, BP 70239, 54506 Vandoeuvre-les-Nancy
2. Centre de recherche et de restauration des musées de France (C2RMF), 14 quai François-Mitterrand, 75001 Paris
3. LMC IRAMAT UMR5060 CNRS et LAPA/SIS2M UMR3299 CEA / CNRS, CEA Saclay, 91191 Gif-sur-Yvette Cedex
4. Laboratoire d'archéologie des métaux, Domaine de Montaigu, 1 avenue du Général-de-Gaulle, BP 15, 54140 Jarville-la-Malgrange
5. Synchrotron SOLEIL, L'Orme des Merisiers, Saint-Aubin, BP 48, 91192 Gif-sur-Yvette

**Responsable du projet :** Emmanuel Rocca, emmanuel.rocca@ijl.nancy-universite.fr  
Projet sélectionné par le PNRCC en 2011

### Résumé

La préservation du patrimoine métallique ferreux dans des environnements non contrôlés impose de développer des stratégies de conservation en utilisant des traitements simples et peu coûteux à base de carboxylates et de flavonoïdes. L'objectif de ce projet est de développer des solutions de traitement anticorrosion pour des objets ferreux corrodés présentant des couches de corrosion de quelques dizaines de micromètres.

Les résultats obtenus montrent que le traitement à base d'acide décanoïque et celui à base de catéchine offrent un effet protecteur important sur le long terme dans une eau corrosive de référence. Le traitement avec le carboxylate de sodium n'apporte pas de protection suffisante car la conversion chimique des produits de corrosion en carboxylate de fer en milieu basique (pH = 8) est limitée.

Du point de vue des mécanismes d'inhibition de la corrosion, les carboxylates ont une action d'inhibiteur anodique, ce qui est en accord avec les travaux sur d'autres types de substrats. En revanche, le traitement avec la catéchine, monomère flavonoïde principal constituant les tannins, montre une action d'inhibiteur cathodique. Des travaux pour associer les deux types d'inhibiteurs, flavonoïdes et carboxylates, dans une même formulation sont en cours.

**Mots clés :** corrosion, fer corrodé, traitement de surface, impédance électrochimique

### Abstract

*The conservation of the ferrous metallic heritage in uncontrolled environments imposes to develop strategies of preservation by using simple and little expensive treatments with carboxylates and flavonoids. The objective of this project is to develop solutions of anticorrosion treatment for ferrous corroded objects with thick corrosion layers.*

*The results show that treatments with decanoic acid and with the catechin offer an efficient protective effect on the long term in corrosive reference water. The treatment with the sodium carboxylate does not bring sufficient protection because the chemical conversion of the corrosion products into iron carboxylate in alkaline environment (pH = 8) is reduced.*

*From a point of view of the mechanisms of corrosion inhibition, carboxylates have an action of anodic inhibitor, what is in agreement with the works on other kinds of substrates. On the other hand, the treatment with catechin, the main flavonoid monomer constituting tannins, shows an action of cathodic inhibitor. Works to associate both kinds of inhibitors, flavonoids and carboxylates, in the same formulation are in progress.*

**Keywords:** corrosion, corroded iron, surface treatment, electrochemical impedance

## Introduction

Une des principales missions des professionnels du patrimoine est d'assurer la conservation [1] pour les générations futures des collections dont ils ont la charge. Cette mission est souvent difficile à remplir pour les matériaux métalliques, notamment pour les objets en fer qui peuvent s'altérer très rapidement si des mesures conservatoires adaptées ne sont pas mises en œuvre.

Les couches de corrosion sur les matériaux ferreux, plus ou moins épaisses en surface, nuisent dans un premier temps à l'aspect esthétique des objets ou bâtiments, puis sur le long terme peuvent avoir de graves conséquences pour l'intégrité des pièces.

De manière générale, il a été démontré que la cinétique de formation de ces couches est essentiellement contrôlée par les cycles humidification/séchage liés aux fluctuations environnementales de température et d'hygrométrie [2 à 4].

Cette situation s'est particulièrement aggravée ces dernières décennies, avec les différents changements climatiques observés qui induisent des alternances de cycles humidification/séchage de plus en plus marquées sur les bâtiments [5].

Le milieu industriel a bien entendu déjà développé de nombreuses solutions anticorrosion (procédé de conversion comme la phosphatation, les dépôts métalliques ou les films de polymères organiques). Cependant, ces solutions nécessitent de nettoyer et de préparer les surfaces avant application, ce qui impose l'élimination des produits de corrosion. Or, il est très souvent important de conserver la patine, les couches de peintures anciennes ou les produits de corrosion dans lesquels se trouvent des traces d'inscriptions, des décors susceptibles de fournir des informations sur la technique mise en œuvre ou l'histoire de l'objet. Dans le domaine patrimonial, la solution la plus souvent préconisée consiste donc à modifier les conditions de conservation (réguler la température et l'humidité relative notamment). Mais celle-ci est très difficile à mettre en œuvre dans nombre d'établissements patrimoniaux.

Une autre solution consiste à appliquer une simple couche barrière à la surface des objets, comme les vernis et les cires, pour limiter les échanges entre le métal et le milieu corrosif [6 à 8]. Ces dernières permettent de conserver la patine d'origine ; cependant, la protection est souvent limitée ; de plus, leur application et les procédures permettant leur élimination ne sont pas toujours aisées et nécessitent l'utilisation de solvants organiques lourds souvent toxiques. Cette contrainte environnementale constitue de plus en plus un facteur limitant, à la fois pour leur utilisation en atelier, mais aussi pour leur mise en œuvre sur un nombre important d'objets ou des objets volumineux.

Le second type de traitement anticorrosion est l'utilisation d'inhibiteurs de corrosion en phase aqueuse sans solvant organique. Pour les objets ferreux, des solutions à base d'acide tannique sont utilisées depuis longtemps [9], mais leur application à forte concentration conduit souvent à un

noircissement de la surface incompatible avec les critères esthétiques de restauration. Outre les problèmes esthétiques, l'efficacité de ces traitements est encore sujette à discussion dans la littérature.

Ce constat montre que peu de solutions sont actuellement disponibles pour une grande partie des objets ferreux, principalement conservés dans des environnements non contrôlés (réserves de musées, édifices protégés au titre des monuments historiques tels églises, châteaux, ou sites industriels).

Le but de ce projet est d'étudier le mécanisme d'inhibition des processus de corrosion dans les couches de corrosion épaisses par des composés non toxiques dérivés d'huiles végétales ou par des composés de type flavonoïdes. L'objectif final est de développer des stratégies de conservation basées sur le principe de maintenance en utilisant des traitements simples et peu coûteux de conservation permettant de ralentir les échanges entre le métal et le milieu corrosif. Un corpus d'échantillons appartenant à des collections de musées techniques a été choisi. Les couches de corrosion épaisses observées à leur surface ont été caractérisées par métallographie. Des coupons tests reproduisant les couches corrodées observées sur les objets ont été préparés, et différentes solutions inhibitrices ont été appliquées à leur surface. L'interaction entre les composés inhibiteurs et le matériau corrodé a été étudiée par des mesures électrochimiques stationnaires et dynamiques (spectroscopie d'impédances complexes).

## Matériels et méthodes

À ce stade du projet, les objets étudiés sont ceux qui ont été prélevés sur le site du musée de la mine de Petite Rosselle, en Lorraine (Carreau de Waendel). Ces objets, datés des années 1950-1960, sont des semelles en acier servant d'intercalaires entre les traverses de chemin de fer et le rail. Afin d'utiliser ces échantillons corrodés pour réaliser des mesures électrochimiques, une préparation spécifique a été mise en place pour masquer les parties métalliques. L'échantillon a ensuite été mis en résine, de manière à ne laisser en contact avec la solution que la couche de produit de corrosion (CPC) surmontant le métal. Le contact électrique a ensuite été réalisé avec la partie métallique opposée à la CPC.

Le comportement électrochimique des échantillons traités ou non traités a été évalué par spectroscopie d'impédance électrochimique (SIE) dans un électrolyte corrosif de référence noté « eau ASTM » (ASTM standard D1384-87 : 148 mg/L de  $\text{Na}_2\text{SO}_4$ , 138 mg/L de  $\text{NaHCO}_3$ , 165 mg/L de  $\text{NaCl}$  ; pH = 8,5). Les solutions d'inhibiteurs sont ensuite diluées à la concentration souhaitée dans l'eau ASTM. Trois types d'inhibiteurs sont étudiés :

■ décanoate de sodium : les solutions de décanoate de sodium ( $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_8\text{COONa}$  noté  $\text{NaC}_{10}$ ) sont obtenues par neutralisation de l'acide décanoïque ( $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_8\text{COOH}$  noté  $\text{HC}_{10}$ ) avec une solution de soude ( $\text{NaOH}$ ), en solution

aqueuse suivant la réaction :  $\text{HC}_{10} + \text{NaOH} \rightarrow \text{NaC}_{10} + \text{H}_2\text{O}$  ; ces solutions sont complètement transparentes, sans trace de composés non dissous ;

- catéchine : la catéchine de formule  $\text{C}_{15}\text{H}_{14}\text{O}_6$  est le monomère principal des polymères naturels appelés tannins condensés ; les solutions de catéchine sont obtenues par simple dissolution du composé en solution aqueuse ;

- l'acide décanoïque : celui-ci est dissous directement dans l'eau à chaud.

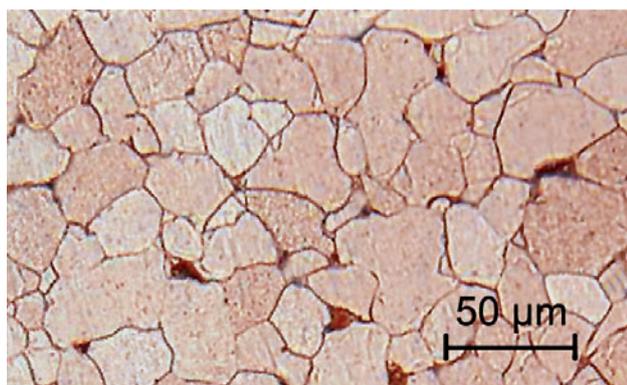
Les mesures sont conduites dans une cellule classique à trois électrodes, comprenant une électrode de travail de 3,14 cm<sup>2</sup>, une électrode de référence au calomel saturé « ECS » et une contre-électrode de platine. Le cycle de mesures électrochimiques utilisé pendant 24 heures est le suivant :

- mesure de potentiel libre ou de corrosion pendant 30 minutes,
- mesure du spectre d'impédance électrochimique : de 10<sup>6</sup> à 10<sup>-3</sup> Hz, avec 10 points/décade, Vac = 50 mV.

## Résultats et discussion

### Caractérisation métallographique du système métal/couche de produits de corrosion (CPC)

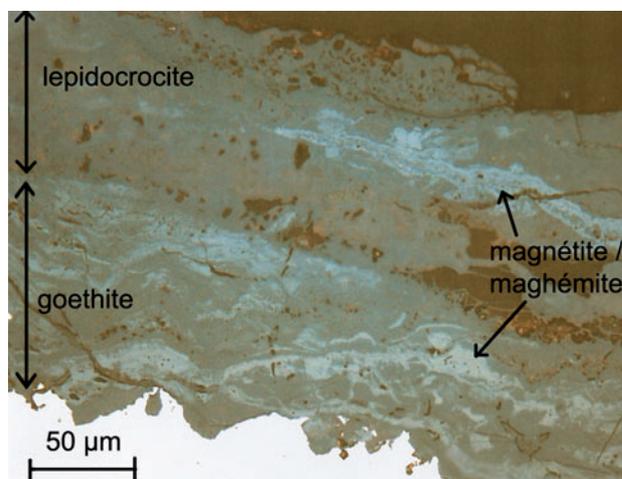
Les analyses ont été réalisées sur trois semelles différentes. Concernant la composition du métal sous-jacent, l'attaque métallographique à l'aide du réactif Nital montre que le substrat est majoritairement un acier hypoeutectoïde (% C < 0,8 % mass) avec la présence de ferrite et de zones avec des teneurs en carbone variables (figure 1). Aucun élément d'alliages n'a été détecté par spectroscopie EDS dans le métal. Notamment, le fait que le phosphore ne soit pas détecté par cette technique valide l'hypothèse d'une faible teneur en cet élément, inférieure à 1 000 ppm.



▲ Figure 1. Métallographie de l'acier de la semelle : zone ferritique.

La quantité d'inclusions dans le métal est variable, mais ne dépasse pas en général 5 à 7 % de la surface totale de section analysée. L'analyse de ces inclusions permet de mettre en évidence plusieurs éléments tels que l'aluminium, le silicium, le potassium, le calcium et le soufre, caractéristiques des « laitiers » présents lors de l'élaboration primaire du matériau.

En microscopie optique, la couche de produits de corrosion paraît relativement dense, mais celle-ci est traversée régulièrement par des fissures (figure 2). L'épaisseur moyenne de la CPC sur ces échantillons est de 105 µm ; l'épaisseur totale pouvant varier de 50 à 175 µm par endroits. Les analyses élémentaires en spectroscopie à dispersion d'énergie confirment la présence majoritaire de fer et d'oxygène sur l'ensemble des échantillons.

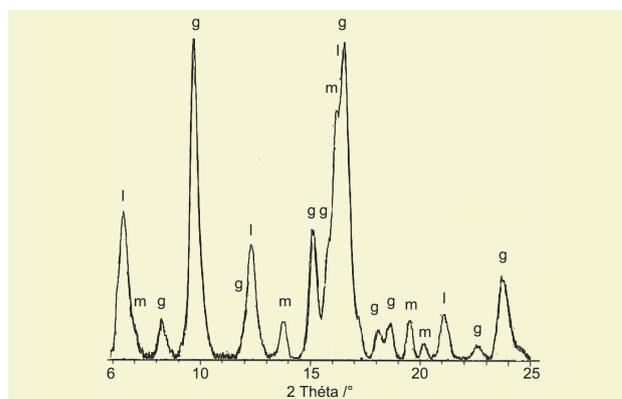


▲ Figure 2. Micrographie optique de la couche de produit de corrosion.

Les analyses réalisées en microspectrométrie Raman sur les CPC mettent en évidence deux couches distinctes :

- une première couche interne formée essentiellement d'une matrice de goethite, dans laquelle les marbrures claires sont composées d'un mélange de magnétite-maghémite ;
- une deuxième couche formée essentiellement de lépidocrocite présente en bordure des fissures et majoritairement à l'interface CPC/atmosphère.

Des analyses en diffraction des rayons X de la CPC grattée confirment la présence majoritaire des trois phases : goethite, lépidocrocite, maghémite (figure 3). Cependant il est difficile, dans ce type de mélange et avec cette technique, de distinguer la maghémite de la magnétite, car ces deux phases ont une structure cristalline très proche.

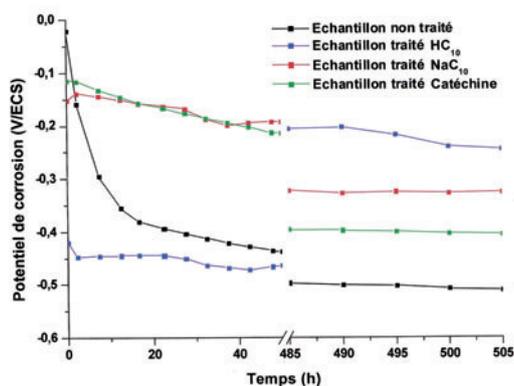


▲ Figure 3. Diffractogramme de rayons X de la couche des produits de corrosion grattés. g : goethite (JCPDF n° 081-0464) ; l : lépidocrocite (JCPDF n° 44-1415) ; m : maghémite/magnétite (JCPDF n° 39-1346).

Il faut noter la présence sur certaines zones, en face externe de la CPC, de composés contenant des éléments tels que l'aluminium, le silicium, le potassium, le soufre, le magnésium, caractéristiques des phases minérales observées dans des sols qui ont pu être en contact avec les pièces lors du stockage.

### Caractérisation électrochimique du système de corrosion

Le système métal/CPC est ensuite étudié par spectroscopie d'impédance électrochimique dans l'eau ASTM. Pour ce système constitué par des marbrures de maghémite dans une matrice de goethite, le potentiel de corrosion se situe autour de  $-0,1$  V au début de l'immersion puis se stabilise autour de  $-400$  mV après environ 15 heures d'immersion (figure 4).



▲ Figure 4. Évolution du potentiel de corrosion des échantillons traités et non traités durant 20 jours d'immersion dans l'eau ASTM.

Au bout de 10 à 15 heures d'immersion, le système semble avoir atteint son état d'équilibre dans le milieu, et les diagrammes d'impédances ont des allures identiques, ce qui est conforme aux résultats des mesures de potentiel de corrosion (figure 4). L'impédance à basse fréquence, représentant majoritairement la résistance de l'électrolyte au voisinage de la surface, diminue nettement en fonction du temps d'environ  $700$  à  $300 \Omega \cdot \text{cm}^2$ , ce qui tend à montrer que le phénomène d'hydratation-dissolution des produits de corrosion est assez lent pour ce système.

De façon générale, ces diagrammes d'impédances peuvent être décrits par trois phénomènes distincts caractérisés par trois constantes de temps :

- à très haute fréquence, le phénomène capacitif, attribuable à la présence d'un film d'oxyde, présente une fréquence caractéristique de l'ordre  $5 \times 10^5$  Hz et une résistance de l'ordre de  $1\,000 \Omega$  ; la capacité de ce film directement en contact avec le métal est très faible, environ  $10^{-8}$  à  $10^{-9} \text{ F} \cdot \text{cm}^2$ , et son épaisseur peut être estimée à environ  $0,1$  à  $1 \mu\text{m}$  ;
- à moyenne fréquence (environ  $10^3$  à  $10^2$  Hz), la deuxième constante de temps est caractérisée par une boucle très aplatie sur le diagramme de Nyquist ; elle est attribuée à l'impédance de la couche interne de produits de corrosion constituant une couche poreuse, principalement formée de goethite ;

- à basse fréquence (environ  $10^{-3}$  à  $10^{-2}$  Hz), la troisième constante de temps est clairement imputable à un phénomène de diffusion à travers les pores de la couche externe de lépidocrocite [10]. Cette impédance de diffusion peut être due à la diffusion des ions  $\text{OH}^-/\text{H}^+$ , liées à la réduction de l'oxygène dissous à travers la couche épaisse de produits de corrosion, comme cela est considéré par plusieurs auteurs [11], ou à la diffusion d'ions fer à travers cette même couche. L'impédance globale du système, mesurée à basse fréquence, est assez faible,  $2$  à  $3 \text{ k}\Omega$ , bien que les épaisseurs de couches de corrosion soient importantes. Malgré une apparente compacité visible en métallographie, le système poreux de la couche de produits de corrosion est donc assez ouvert.

### Effet des traitements de conversion sur les couches corrodées

Afin de tester l'efficacité des inhibiteurs en milieu corrosif, des coupons prélevés sur les semelles ont été immergés pendant 5 jours dans trois types de solutions d'inhibiteurs :

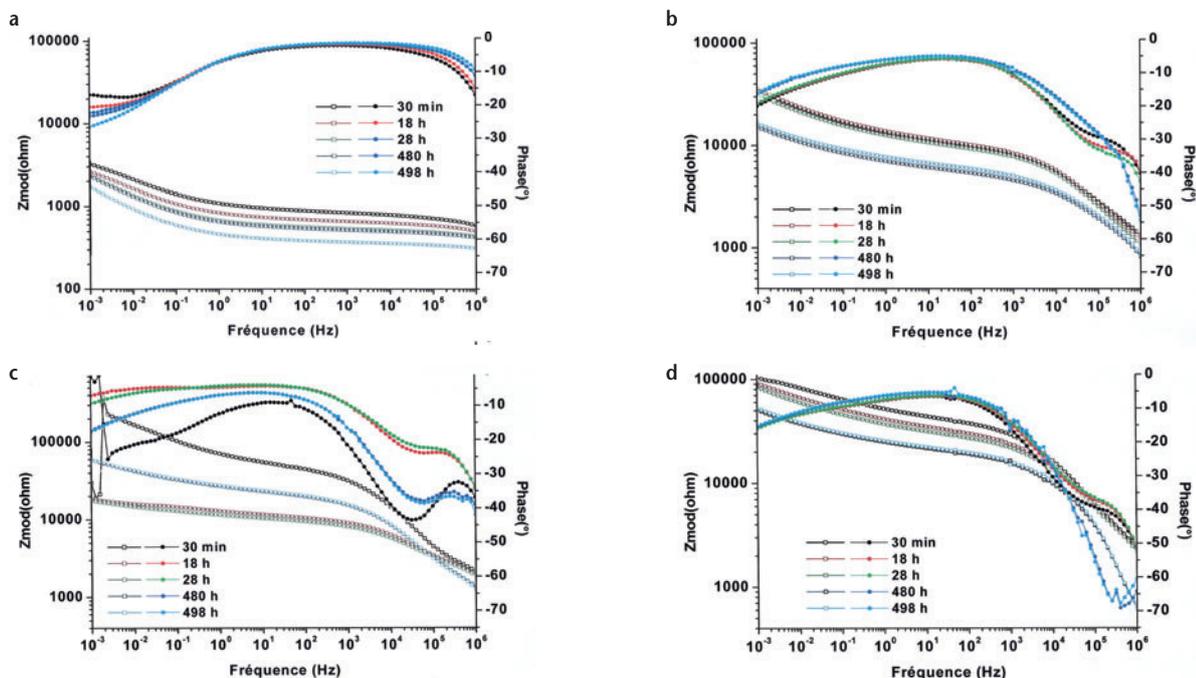
- une solution d'acide décanoïque ( $\text{HC}_{10}$ )  $10^{-1} \text{ M}$  à pH 3,4 ;
- une solution de décanotate de sodium ( $\text{NaC}_{10}$ )  $10^{-1} \text{ M}$  à pH 7 ;
- une solution de catéchine  $10^{-2} \text{ M}$  à pH 4,5.

Ces coupons traités ont ensuite été immergés en condition de corrosion dans l'eau ASTM pendant 20 jours, durant lesquels le potentiel de corrosion et le diagramme d'impédance électrochimique ont été mesurés régulièrement.

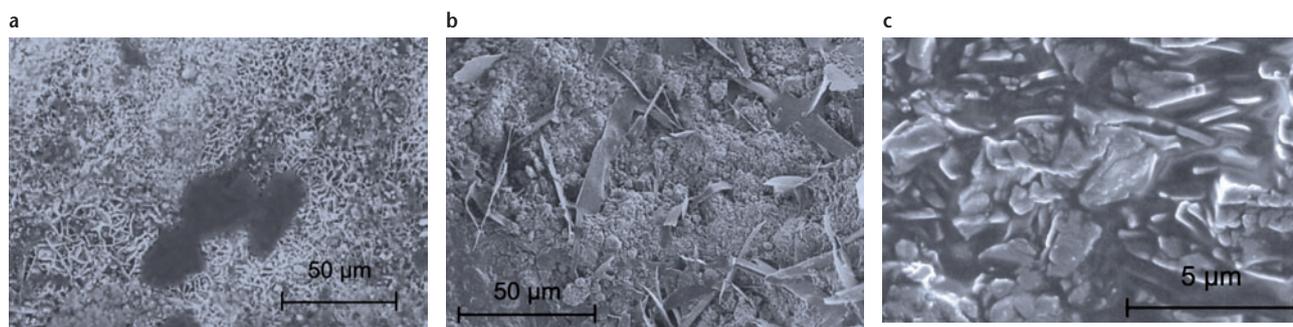
Globalement, après 20 jours d'immersion tous les échantillons traités ont un potentiel de corrosion anodique par rapport à l'échantillon non traité ( $-500$  mV). L'examen des diagrammes de Bode (figure 5) montre également que les systèmes métal/CPC traités ou non traités présentent toujours trois phénomènes distincts caractérisés par trois constantes de temps :

- une à haute fréquence (environ  $5 \times 10^5$  Hz), attribuée au transfert électronique à travers une couche fine d'oxyde,
- une deuxième à moyenne fréquence (environ  $10^3$  à  $10^2$  Hz) attribuée à un phénomène de diffusion à travers la couche de goethite,
- et une troisième à basse fréquence (environ  $10^{-3}$  à  $10^{-2}$  Hz) traduisant un phénomène de diffusion à travers les pores de la couche externe de lépidocrocite.

Les trois traitements étudiés ont pour effet d'augmenter le module de l'impédance des trois phénomènes électrochimiques observés dans la couche de produits de corrosion. Pour l'échantillon non traité, le potentiel de corrosion de l'échantillon se situe autour de  $0$  V au début de l'immersion et diminue de manière continue, pour se stabiliser autour de  $-500$  mV après 480 heures (figure 4). Les mesures d'impédances sur des temps longs (20 jours) confirment que ces coupons corrodés atteignent rapidement un état d'équilibre dans ce milieu avec une impédance globale faible, donc une vitesse de corrosion assez élevée malgré une couche de produit de corrosion épaisse (figure 6a).



▲ **Figure 5.** Représentation de Bode des diagrammes d'impédances électrochimiques des échantillons traités et non traités durant 20 jours d'immersion dans l'eau ASTM. a) non traité ; b) traité  $\text{NaC}_{10}$  ; c) traité  $\text{HC}_{10}$  ; d) traité catéchine.



▲ **Figure 6.** Micrographie MEB des échantillons traités après 5 jours d'immersion. a) traité  $\text{NaC}_{10}$  ; b) traité catéchine ; c) traité  $\text{HC}_{10}$ .

Pour l'échantillon traité dans la solution de catéchine, le potentiel de corrosion diminue régulièrement avec le temps d'immersion pour se stabiliser à un potentiel légèrement supérieur ( $-400$  mV) par rapport à l'échantillon non traité ( $-500$  mV). L'impédance globale de la couche traitée est multipliée par un facteur 50 pour atteindre  $100 \text{ k}\Omega \cdot \text{cm}^{-2}$  (figure 5d). Au cours des 20 jours d'immersion, l'impédance de la couche traitée reste inchangée, ce qui suggère que le traitement par la catéchine maintient son efficacité malgré les conditions de corrosion dans l'eau ASTM. Les observations MEB montrent la formation de fines plaquettes cristallisées très riches en carbone (d'après les analyses EDS) et la présence d'un dépôt de matière organique d'apparence amorphe (figure 6b). Ces analyses confirment la présence d'une fine couche de conversion chimique assez homogène sur l'échantillon.

Concernant le décanoate de sodium, le traitement avec cette solution permet de fixer un potentiel de corrosion plus élevé ( $-300$  mV) que celui mesuré sur le coupon traité avec la catéchine (figure 4). Cependant, l'augmentation du module

de l'impédance reste limitée avec ce traitement, autour de  $10 \text{ k}\Omega \cdot \text{cm}^{-2}$ , comparativement au traitement avec la catéchine (figure 5b). Les observations microscopiques révèlent la présence de feuillets de carboxylates de fer de taille importante ( $10$  à  $30 \mu\text{m}$ ), qui n'assurent pas une couverture homogène de la surface (figure 6a).

En ce qui concerne le traitement à base d'acide décanoïque  $\text{HC}_{10}$ , un anoblissement de l'échantillon traité est observé au cours du temps d'immersion, ce qui se traduit par une augmentation du potentiel de corrosion de plus de  $200$  mV après 480 heures d'immersion. En effet, le potentiel mesuré est de  $-460$  mV après 50 heures, puis augmente pour atteindre  $-220$  mV après 480 heures (figure 4). L'augmentation de potentiel de corrosion est liée à l'augmentation globale de l'impédance au bout de 20 jours d'immersion dans l'eau ASTM. Le traitement avec l'acide décanoïque permet une couverture homogène de la couche de produits de corrosion. Des observations à fort grossissement permettent de constater la formation de fines plaquettes de carboxylates de fer sur toute la surface, plaquettes souvent

recouvertes de matières organiques, probablement de l'acide décanoïque simplement déposé (figure 6c). Ce dépôt d'acide décanoïque en surface semble constituer une sorte de « réserve » qui continue à réagir avec les produits de corrosion après le traitement, ce qui explique l'augmentation de potentiel observé lors de l'immersion dans l'eau ASTM.

## Conclusion

Les traitements des solutions inhibitrices ont été évalués dans le but d'inhiber les processus de corrosion sur des surfaces recouvertes de couches épaisses de produits de corrosion. Les mesures d'impédance électrochimique sur les systèmes « métal/couche de produits de corrosion » nous ont permis de constater que les traitements à base de HC<sub>10</sub>, NaC<sub>10</sub>, ou de catéchine ne modifient pas radicalement le comportement électrochimique des CPC, c'est-à-dire les différents phénomènes de transfert d'électrons et de diffusion se produisant dans ces couches.

Cependant, le module de l'impédance des différents phénomènes, c'est-à-dire la résistance au transfert de charge et la résistance aux divers phénomènes de diffusion, augmente d'un facteur 5 à 50 avec ces traitements. Ces traitements ont donc pour principal effet un ralentissement ou un blocage

des divers phénomènes conduisant à la croissance des couches épaisses de produits de corrosion.

En particulier, le traitement avec HC<sub>10</sub> et celui à base de catéchine offrent un effet protecteur plus probant sur le long terme dans l'eau ASTM. Le traitement avec NaC<sub>10</sub> n'apporte pas de protection suffisante car la conversion chimique des produits de corrosion en carboxylate de fer en milieu basique (pH = 8) est limitée.

Du point de vue des mécanismes d'inhibition de la corrosion, l'augmentation importante du potentiel de corrosion des CPC avec les traitements à base de carboxylates semble suggérer que les carboxylates ont une action d'inhibiteur anodique, ce qui est en accord avec les travaux sur d'autres types de substrats. En revanche, le traitement avec la catéchine, monomère flavonoïde principal constituant les tannins, montre une efficacité importante en termes d'augmentation de l'impédance des couches, malgré une augmentation de potentiel de corrosion relativement faible. Cela semble suggérer que la catéchine a une action d'inhibiteur cathodique non négligeable.

Des travaux pour associer les deux types d'inhibiteurs, flavonoïdes et carboxylates, dans une même formulation sont actuellement mis en œuvre à la fois sur des éprouvettes corrodées de référence et des objets du patrimoine. ▼

## Bibliographie

1. Code du patrimoine (ordonnance 2004-178 du 20 février 2004, article L. 441-2)
2. Dillmann P., Vigneau V., Mazaudier F., Blanc C., Hoerle S., 2003, Rust characterization of ancient iron artefacts exposed to indoor atmospheric corrosion, in Feron D., Macdonald D.D., (eds), *Prediction of Long Term Corrosion Behaviour in Nuclear Waste Systems*, European Federation of Corrosion Publications, 36, p. 316-333.
3. Marechal L., Perrin S., Dillmann P., Santarini G., 2007, Study of the atmospheric corrosion of iron by ageing historical artefacts and contemporary low-alloy steel in a climatic chamber: comparison with mechanistic modelling, in Dillmann P., Beranger G., Piccardo P., Matthiessen H., *Corrosion of Metallic Heritage Artefacts*, European Federation of Corrosion Publications, 48, p. 131-151.
4. Monnier J., Legrand L., Bellot-Gurlet L., Foy E., Reguer S., Rocca E., Dillmann P., Neff D., Mirambet F., Perrin S., Guillot I., 2008, Study of archeological artifacts to define the model of long-term indoor atmospheric corrosion of iron, *Journal of Nuclear Materials*, 379, 1-3, p. 105-111.
5. Roberge P.R., 2010, Impact of climate change on corrosion risks, *Corrosion Engineering, Science and Technology*, 45, p. 27-33.
6. Otieno-Alego V., Neath G., Hallam D., Creagh D., 1998, Metal 98: Proceedings of the international conference on metals conservation, Draguignan, France, May 1998, London, James & James Ltd., p. 309-314.
7. Mourey W., Czerwinski E., 1993, ICOM-CC Proceedings of the 10<sup>th</sup> triennial meeting, Washington, D.C., p. 779-785.
8. Argyropoulos V., 2008, *Metals and museums in the Mediterranean*, PROMET project, TEI of Athens.
9. Turner S.J., 1985, in Keene S., et al., *Corrosion inhibitors in Conservation*, Occasional Papers, 4, London, United Kingdom Institute for Conservation (UKIC), p. 29-30.
10. Orazem M.E., Tribollet B., 2008, *Electrochemical Impedances Spectroscopy*, John Wiley & Sons, Hoboken, New Jersey.
11. Frateur I., Deslouis C., Orazem M.E., Tribollet B., 1999, Modeling of the cast iron/drinking water system by electrochemical impedance spectroscopy, *Electrochimica Acta*, 44, 24, p. 4345-4356.