HAL
open science

Altération des objets ferreux archéologiques du site de Glinet (Seine-maritime, France, XVIe siècle) Caractérisation des produits de corrosion et étude des mécanismes.

Enrique Vega

To cite this version:

Enrique Vega. Altération des objets ferreux archéologiques du site de Glinet (Seine-maritime, France, XVIe siècle) Caractérisation des produits de corrosion et étude des mécanismes.. Matériaux. Université de Technologie de Belfort-Montbeliard, 2004. Français. NNT : . tel-00618102

HAL Id: tel-00618102

https://theses.hal.science/tel-00618102

Submitted on 31 Aug 2011

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

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

Université de Technologie de Belfort Montbéliard

Centre National de la
Recherche Scientifique

UMR 5060
Institut de Recherche
sur les ArchéoMATériaux

Laboratoire Pierre Süe

LRC CEA DSM 01-27

VEGA Enrique

Thèse présentée pour l'obtention du
grade de Docteur de l'UTBM-UFC

Spécialité : Sciences pour l'Ingénieur

Altération des objets ferreux archéologiques du site de Glinet (Seine-maritime, France, XVIe siècle)

Caractérisation des produits de corrosion et étude des mécanismes.

Soutenue le 17 décembre 2004 devant le jury :

Marc Aucouturier (rapporteur)
Jean Noel Barrandon
Gérard Béranger (président)
Christian Degrigny
Philippe Dillmann (codirecteur de thèse)
Philippe Fluzin (directeur de thèse)
Jean Marie Gras
Gérard Santarini (rapporteur)

Avant-propos

Ce travail de recherche n'a pu aboutir que grâce à la participation, de la plus anodine à la plus essentielle, d'un grand nombre de personnes auquel il serait ingrat de ne pas adresser des remerciements. Cependant la place manque ici pour les exprimer tous et je n'évoquerai par conséquent que les contributions directement en rapport avec ce travail en laissant aux oublié(e)s le romantisme des travailleurs de l'ombre…

En tout premier lieu je tiens à remercier Philippe Dillmann, codirecteur de cette thèse, pour la qualité de son encadrement, sa manière originale et vivante d'appréhender le travail de recherche, sa passion quotidienne qui veut voir dans la science l'art et la poésie.

Je remercie aussi Philippe Fluzin d'avoir dirigé ce travail, pour sa confiance, son ouverture d'esprit, et ses multiples encouragements tout au long de mes trois années de recherche.

J'aimerais accorder une attention particulière à Marc Aucouturier et Gérard Santarini qui ont suivi de près ma thèse. Je leur suis redevable d'une grande partie des orientations qu'elle a pris au fil des réunions de travail informelles toujours animées, stimulantes et constructives. Je les remercie aussi d'avoir fait partie de mon jury de thèse en tant que rapporteurs. A ce propos je remercie l'ensemble des membres du jury, et en particulier son président Gérard Béranger.

Je remercie de plus l'ensemble du personnel du Laboratoire Pierre Süe de m'avoir accueilli pendant toutes ces années, et notamment son directeur Stéphane Lequien et sa responsable administrative Martine Picard. Je remercie en particulier le groupe microsonde, et surtout Pascal Berger, pour sa collaboration éclairée dans l'exploitation de cette technique. Au même titre, je remercie également Pierre Chevallier et Eddy Foy pour leur travail sur la ligne D15 du LURE (Laboratoire pour l'Utilisation du Rayonnement Synchrotron). Enfin, je remercie les membres de l'atelier du LPS que j'ai à maintes fois sollicité et qui, sous des nuées de calembours souvent douteux, contribuent néanmoins à la conception de montages expérimentaux originaux.

Je dois évoquer aussi les rencontres fructueuses avec l'extérieur, aussi bien dans le cadre général de la science des matériaux que dans celui, plus spécifique, des archéomatériaux. Dans cette optique, j'adresse en vrac mes plus sincères salutations à Ludovic Bellot-Gurlet, Henning Mathiessen, Lucile Beck, Régis Bertholon, Paul Benoît, Danielle Arribet-Deroin, Cristophe Colliou…

Pour finir, j'aimerai rendre un dernier hommage au groupe Archéomatériaux du LPS, à son leader charismatique, et à toutes ses composantes diverses et variées. Les relations que nous avons su tisser entre nous au cours du temps nous ont permis d'évoluer dans un climat particulièrement positif, aéré et libre.

INTRODUCTION……..……1

CHAPITRE I : BIBLIOGRAPHIE……..…4

1. CONTEXTE DE L'ETUDE 5
1.1. Conservation / restauration des matériaux du patrimoine 5
1.2. Gestion des déchets issus de l'industrie nucléaire 6

2. LA CORROSION DU FER EN MILIEU AQUEUX 7
2.1. Généralités : phénoménologie et aspect thermodynamique 7
2.2. Recensement des composés dans les premiers stades de la corrosion 11
2.3. Solubilité des phases issues de la corrosion du fer 13

3. LA CORROSION DANS LES SOLS A TRES LONG TERME 15
3.1. Les terminologies employées 15
3.2. Les faciès de corrosion observés 17
3.3. Les mécanismes de formation des oxydes de fer à très long terme 18
3.3.1 Le système goethite/magnétite 19
3.3.2 Le cas particulier de la sidérite 21
3.4. Cinétique de la corrosion sur les objets archéologiques 23

4. BILAN ET PROBLEMATIQUE 25

Références 27

CHAPITRE II : TECHNIQUES EXPERIMENTALES……..30

1. METHODOLOGIE 31
1.1. Description du système de corrosion 31
1.1.1. L'objet et son altération 31
1.1.2. Les sols 33
1.2. Etude du transport dans les couches de corrosion 34
1.2.1. Coefficients de diffusion apparents dans les couches archéologiques 34
1.2.2. Contrôle des cinétiques de corrosion 35

2. PROTOCOLE EXPERIMENTAL 35

3. LES TECHNIQUES EXPERIMENTALES POUR LA CARACTERISATION DU SYSTEME DE CORROSION 38
3.1. Analyses des sols 38
3.2. Les méthodes d'observations et d'analyses classiques appliquées au corpus 38
3.2.1. La microscopie optique 39
3.2.2. Les méthodes d'observation et de caractérisation élémentaire par sondes électroniques ……..39
3.2.2.1. Le microscope électronique à balayage (MEB) couplé à la spectrométrie par dispersion d'énergie (EDS) 39
3.2.2.2. La microsonde de Castaing (EPMA) 40
3.3. Deux moyens complémentaires de caractérisation structurale : la microdiffraction sous rayonnement synchrotron et la microspectroscopie Raman 41
3.3.1. La microdiffraction sous rayonnement synchrotron (µXRD) 41
3.3.1.1. Principe 41
3.3.1.2. Utilisation de la ligne de microdiffraction au LURE 42
3.3.1.3. Précision, limites et avantages 43

3.3.2. Les analyses par microspectroscopie Raman (µRaman) 44
3.3.2.1. Principe 44
3.3.2.2. Description de l'appareillage 44
3.3.2.3. Application à l'étude des couches de corrosion archéologiques 46

4. ETUDE DU TRANSPORT DANS LES COUCHES DE CORROSION 47
4.1. Etude du système poreux par porosimétrie mercure 47
4.2. Utilisation de traceurs pour observer les transports à l'intérieur des couches d'oxydes 48
4.2.1. Les immersions dans les solutions aqueuses saturées en NaI 48
4.2.1.1. Mode opératoire 49
4.2.1.2. Obtention des profils de concentrations par cartographie spectrale en EDS-MEB 49
4.2.2. Les immersions dans les solutions aqueuses saturées en oxygène-18 51
4.2.2.1. Mode opératoire 51
4.2.2.2. Investigation de l'élément oxygène-18 avec la microsonde nucléaire 52
i) Principe et appareillage 52
ii) Stratégie et conditions expérimentales 54

CHAPITRE III : RESULTATS.....58

PARTIE 1 : CARACTERISATION DU SYSTEME DE CORROSION 60
1. Le site archéologique de Glinet : caractéristiques du milieu 60
1.1. Données générales sur le sol : textures et analyses des eaux 60
1.2. Analyses des milieux de prélèvement 62
1.2.a. Zones du massif du haut-fourneau et de la soufflerie 63
1.2.b. Zone de la roue hydraulique 64
2. Description du corpus 64
3. Les substrats métalliques 65
3.1. Les fontes 65
3.2. Les fers et les aciers 67
4. Typologie des systèmes de corrosion 68
4.1. Description générale 68
4.2. Les épaisseurs des produits de corrosion 69
4.3. Aspects de la corrosion à l'interface M/CPD : la corrosion préférentielle 71
4.3.a. Les fontes 71
4.3.b. Les fers et les aciers 73
4.3.c. Eléments endogènes autres que le fer 74
4.3.d. Bilan 75
4.4. Les couches de produits denses (CPD) 75
4.4.a. Les faciès constitués de goethite, de magnétite et de maghémite 75
4.4.b. Les faciès constitués de sidérite, de goethite et de magnétitees 78
4.4.c. Le cas du soufre 84
4.4.d. Synthèse des morphologies rencontrées 86
4.5. Etude du milieu transformé (MT) 87
4.5.a. Les phases denses dans le MT 87
4.5.b. Les phases denses en forme de liseré 88
4.5.c. Bilan 92

PARTIE 2 : ETUDE DES PHENOMENES DE TRANSPORT DANS LES COUCHES DE CORROSION 93
1. Localisation des réactions de corrosion 94
1.1. Le système de corrosion soumis à l'étude 94
1.2. Analyse préliminaire 94
1.3. Les expériences d'immersion 96

1.3.a. Immersion pendant 4 semaines 96
1.3.b. Immersion pendant 11 semaines 97
1.3.c. Immersion pendant 19 semaines 98
1.4. Synthèse 100
2. Etude du système poreux 101
2.1. La porosimétrie mercure 101
2.2. Saturation des couches par des traceurs 102
2.3. Conclusion 103
3. Coefficient de diffusion apparent et phénomènes de transport 103
3.1. Calcul à partir de la tortuosité 103
3.2. Profils de pénétration des traceurs 104
3.2.a. Principe, reproductibilité et limites 104
3.2.b. Evolution des profils et calculs de coefficients de diffusion apparents 106
3.3. Conclusion 108

CHAPITRE IV : DISCUSSION 110

PARTIE 1 : ETUDE DES PHENOMENES DE TRANSPORTS DANS LES COUCHES 111
1. Localisation des réactions de corrosion 111
2. Aspect cinétique du transport 112
2.1. Les coefficients de diffusion apparents 112
2.2. Comparaison des vitesses instantanées 113
2.3. Exploitation des vitesses moyennes issues des mesures d'épaisseurs 115
3. Bilan sur les transports 117

PARTIE 2 : FACIES DE CORROSION ET MECANISMES DE FORMATION 118
1. Influence du substrat métallique dans la corrosion à très long terme 118
2. Influence de la chimie du milieu d'enfouissement sur les phases constitutives des produits de corrosion 119
2.1. Caractéristiques du sol 119
2.2 Influence sur les phases qui composent les CPD 120
3. Mécanismes de formation des oxydes 124
3.1 Les CPD formées de goethite et de magnétite et/ou maghémite 126
3.2 Le cas de la sidérite 127
3.3 Le cas du soufre 129
3.4 Le milieu transformé 130

CONCLUSION 134

Annexes 138

INTRODUCTION

La compréhension de la corrosion du fer à très long terme intéresse aussi bien le domaine de la conservation/restauration, que celui du génie civil. Un des aspects du premier de ces domaines, est toute l'attention portée par les spécialistes à la détermination de l'ancienne surface d'un objet corrodé, appelée aussi surface d'origine ou surface archéologique. En effet, celle-ci est une source importante d'informations sur la forme originelle de l'objet, sa fonction et son utilisation avant abandon, autant de données indispensables pour, notamment, orienter les choix de restauration. Sa localisation au sein d'un agencement souvent complexe de produits de corrosion, constitue une opération délicate qui doit s'appuyer sur un examen précis, mais aussi sur une bonne connaissance du processus d'altération. Quant au second domaine, c'est dans le cadre de la prévision que la compréhension de la corrosion à très long terme revêt toute son importance, avec en particulier les problèmes liés au vieillissement des structures métalliques enterrées, telles que les canalisations. Plus spécifiquement, la problématique liée au stockage des déchets nucléaires porte sur la détérioration des matériaux métalliques à l'horizon de plusieurs milliers d'années. En effet, un des éléments de la multi-barrière envisagée pour séparer les déchets de la biosphère pourra être réalisé en alliage métallique ferreux.
Si l'on sait prédire la corrosion sur quelques décennies, l'extrapolation à des durées considérablement plus longues ne peut que s'appuyer sur des modèles mathématiques, que l'on cherche en partie à valider grâce à des essais de simulation.

Dans chacun de ces cadres, les matériaux archéologiques sont des éléments clefs d'une recherche à laquelle la diversité des applications donne un caractère hybride original. Néanmoins, les différentes approches de cet objet d'étude qui ont eu lieu jusqu'à présent, sont souvent déconnectées les unes des

autres, car tributaires d'une part des « traditions » méthodologiques inhérentes à chaque discipline, et d'autre part de la pluralité des problématiques abordées.

Il en est ainsi des travaux issus du domaine de la conservation/restauration, dont le savoir-faire conduit à une excellente appréhension des produits de corrosion à long terme à travers des descriptions souvent très détaillées à une échelle macroscopique, mais dont l'emploi parfois limité de techniques analytiques, empêche une bonne connaissance de la corrosion au niveau microscopique.
Dans une approche bien différente, les corrosionistes surtout orientés vers des problématiques industrielles, ont pour objet d'étude des systèmes de corrosion mieux définis, à savoir des matériaux contemporains altérés dans des environnements déterminés, et sur des périodes plus courtes. Ces études se fondent sur la caractérisation fine de chacun des éléments du système de corrosion, préalable indispensable pour déchiffrer les mécanismes.

On perçoit alors les avantages d'une approche conjuguée, qui seule semble permettre de comprendre dans son intégralité la complexité du système de corrosion développé sur de très longues durées. Ajoutons que depuis quelques années, la volonté de décrire les mécanismes mis en jeu dans le processus de corrosion à long terme des matériaux est devenue manifeste, et génère de plus en plus d'hypothèses à leur sujet.

Les analogues archéologiques apparaissent donc comme des outils *ad hoc* dans une optique de compréhension du système de corrosion, et offrent des perspectives non négligeables en ce qui concerne la validation des mécanismes proposés. Toutefois, il apparaît primordial pour ce type d'études, dans la mesure du possible, qu'un plus grand nombre de paramètres soit fixé afin de comprendre le processus de corrosion. Dans ce sens, le choix d'un site archéologique unique, susceptible de fournir une grande quantité de matériaux métalliques corrodés aux multiples caractéristiques, est des plus pertinents. Notre travail de recherche s'inscrit dans cette proposition.

Nous présenterons ce travail en l'articulant autour de quatre parties. La première correspond à une revue de l'état actuel des connaissances, dans laquelle seront abordées les notions importantes liées au processus de la corrosion tels que la solubilité des phases, les faciès des produits de corrosion, les mécanismes ou encore la cinétique de la corrosion. Cette partie permettra de dégager les objectifs de l'étude en considérant les points forts de la littérature (c'est le cas, par exemple, des hypothèses de mécanismes émises), mais aussi ses points faibles (tel que le caractère parcellaire des données sur une des parties du système de corrosion). La deuxième partie consistera à présenter la méthodologie que nous avons employée pour répondre aux objectifs, et détaillera l'ensemble des techniques expérimentales associées. Elle abordera notamment les études de caractérisation fine qui s'appuient aussi bien sur des techniques classiques, que sur des instruments plus pointus tel que la

microdiffraction sous rayonnement synchrotron et la microsonde nucléaire. De plus, nous nous attacherons à mettre en place des moyens spécifiques pour étudier le transport dans les couches, tels que les essais d'immersion dans des solutions aqueuses contenant des marqueurs. Les résultats, issus de l'application des différentes méthodes, feront l'objet d'une quatrième partie qui sera scindée en deux grands thèmes : d'une part la description détaillée des faciès de corrosion, et d'autre part l'étude du transport dans les couches. Ces résultats seront discutés dans une dernière partie, au sujet du transport dans les couches en terme de validation de certaines hypothèses, et au sujet des cinétiques des réactions de corrosion. De plus, de nouveaux mécanismes seront proposés pour rendre compte des différents faciès de corrosion recensés.

Chapitre I
Bibliographie

1. CONTEXTE DE L'ETUDE 5
1.1. Conservation / restauration des matériaux du patrimoine 5
1.2. Gestion des déchets issus de l'industrie nucléaire 6
2. LA CORROSION DU FER EN MILIEU AQUEUX 7
2.1. Généralités : phénoménologie et aspect thermodynamique 7
2.2. Recensement des composés dans les premiers stades de la corrosion 11
2.3. Solubilité des phases issues de la corrosion du fer 13
3. LA CORROSION DANS LES SOLS A TRES LONG TERME 15
3.1. Les terminologies employées 15
3.2. Les faciès de corrosion observés 17
3.3. Les mécanismes de formation des oxydes de fer à très long terme 18
3.3.1 Le système goethite/magnétite 19
3.3.2 Le cas particulier de la sidérite 21
3.4. Cinétique de la corrosion sur les objets archéologiques 23
4. BILAN ET PROBLEMATIQUE 25
Références 27

1. CONTEXTE DE L'ETUDE

Le sujet sur lequel porte notre étude, à savoir la corrosion du fer à très long terme, est à la croisée de deux domaines auxquels on ne prête ordinairement pas de points communs : celui de la conservation et de la restauration des objets archéologiques, et celui de la recherche technologique chargée d'étudier la détérioration à long terme des matériaux industriels contemporains. L'objet des paragraphes suivants est d'évoquer brièvement les différentes problématiques dans lesquelles s'inscrivent chacun de ces domaines, en montrant dans quelle mesure la compréhension des mécanismes régissant le processus de corrosion relève d'une donnée importante pour leur résolution.

1.1. Conservation / restauration des matériaux du patrimoine

L'étude des mécanismes d'altération des objets archéologiques intéresse conservateurs et restaurateurs à plusieurs niveaux : pour les premiers elle rentre dans le cadre de la conservation des objets après leur mise au jour ou de leur préservation *in situ*, pour les deuxièmes elle revêt une importance particulière en ce qui concerne le concept de surface originelle.

La mise au jour d'un objet ancien s'accompagne d'un changement des conditions environnementales qui peut parfois conduire à une dégradation accélérée de cet objet. La connaissance du système de corrosion, sa formation aussi bien que son évolution, est déterminante dans le choix des techniques de conservation mises en œuvre pour le protéger des agents corrosifs de son nouvel environnement [1]. C'est le cas, par exemple, des différentes méthodes qui concernent la déchloruration des objets [2].
Quant à la conservation *in situ* du matériel archéologique, la plus grande partie des travaux concerne la corrosion en milieu marin [3]. Cependant il existe des cas où des conservateurs, confrontés à des découvertes d'envergure, ont engagé des études sur la détérioration engendrée par l'exhumation de matériel enfoui dans le sol, en examinant l'éventualité de conserver le matériel enfoui dans des conditions qui le maintiendraient dans un état où la détérioration est limitée par les conditions d'équilibre [4]. La caractérisation du système de corrosion, et notamment des phases qui le composent, ainsi que la compréhension des mécanismes de formation, est primordiale pour révéler les interactions qui existent entre les paramètres du milieu d'enfouissement et l'évolution de la corrosion.

Enfin, les restaurateurs accordent une attention particulière à la surface originelle des objets corrodés, puisque cette notion permet de retrouver les caractéristiques de l'ancienne surface (forme, décors…) [5, 6]. Sa localisation, en vue d'un nettoyage, s'appuie sur une observation précise, mais aussi sur la compréhension de la corrosion et la connaissance des mécanismes de corrosion contribue à rendre plus rigoureuse cette localisation.

Ces quelques exemples illustrent de quelle manière le domaine de la conservation/restauration tire profit d'une meilleure connaissance du processus de corrosion qui concerne les objet ferreux enfouis dans les sols depuis plusieurs siècles, et en particulier de la compréhension des mécanismes mis en jeu dans cette détérioration.

1.2. Gestion des déchets issus de l'industrie nucléaire

Le réseau nucléaire en France est constitué de 58 réacteurs commerciaux. L'exploitation de ce réseau est à l'origine d'une production de déchets industriels, dont une partie sont des déchets radioactifs de haute activité à vie longue [7]. Le volume de production de ces derniers est estimé à 200 tonnes chaque année [8]. La gestion des déchets radioactifs tient donc une place déterminante dans l'avenir de cette industrie, puisqu'elle concerne en premier lieu l'environnement et la santé. Cette gestion est l'objet de la loi n°91-1381 promulguée le 30 décembre 1991 (loi Bataille) qui accorde au Gouvernement une période de 15 ans, au terme de laquelle il devra adresser au Parlement un rapport global d'évaluation accompagné d'un projet de loi autorisant, le cas échéant, la création d'un centre de stockage [9]. Trois axes de recherche ont été définis :

- Etude de la séparation-transmutation des éléments radioactifs dans une perspective de réduction de leur masse ainsi que de leur toxicité.

- Etude de faisabilité, en terme de sûreté, d'un stockage en formation géologique profonde.

- Etude du conditionnement et de l'entreposage de longue durée en surface.

Notre travail s'inscrit dans la problématique associée au deuxième axe, par ailleurs confiée à l'ANDRA[1], autour du concept de stockage multi-barrières. Celui-ci consiste à interposer des barrières de protection successives entre les déchets et l'environnement. Dans ce concept, le colis sous forme vitrifiée est disposé à l'intérieur d'un conteneur, lui-même placé dans un surconteneur qu'englobe une barrière ouvragée en argile gonflante, puis le sol géologique.
A ce jour, plusieurs familles de matériaux métalliques sont envisagées pour constituer les conteneurs. La famille des aciers non ou faiblement aliés est l'une des deux familles retenues par l'ANDRA dans les concepts préliminaires. C'est principalement la corrosion qui conduit à la détérioration des matériaux métalliques dans le contexte de stockage à très long terme. Dans ce contexte, l'étude de la dégradation d'objets archéologiques ferreux, enfouis pendant plusieurs siècles, fournie un retour d'expérience de première importance pour les modélisations du comportement à très long terme de ces

[1] Agence Nationale de gestion des Déchets Radioactifs.

matériaux [10]. Remarquons cependant que si dans certains cas les conditions d'enfouissement des objets archéologiques (milieux aérés peu profonds), ainsi que la spécificité que leur confère leur ancienneté (composition et structure très hétérogènes en regard des matériaux contemporains), semblent constituer une limite à la comparabilité des systèmes, l'emploi des analogues archéologiques est le seul moyen d'étudier les mécanismes d'altération sur des périodes de temps très étendues.

Pour finir, nous pouvons mentionner le domaine du génie civil qui comporte aussi des problématiques liées à la corrosion à très long terme, concernant par exemple la prévision de la dégradation des conduites métalliques enterrées.

Dans la suite, nous abordons dans une première partie la corrosion du fer en milieu aqueux en présentant quelques généralités liées aux aspects phénoménologique et thermodynamique de la corrosion du fer. Puis nous détaillerons les études qui traitent de la solubilité des composés issus de cette corrosion. La deuxième partie correspond à la corrosion du fer à très long terme. Nous évoquerons les terminologies employées dans la littérature pour décrire les produits de corrosion, les faciès observés ainsi que les mécanismes associés qui ont fait l'objet d'hypothèses. Enfin, nous recenserons les évaluations des cinétiques de corrosion qui résultent des différentes études.

2. LA CORROSION DU FER EN MILIEU AQUEUX

Nous introduirons cette partie par quelques généralités au sujet de la corrosion du fer en milieu aqueux, en nous limitant aux notions qui seront utilisées par la suite. Après une présentation de la formation et de l'évolution des composés issus de la corrosion, nous nous intéresserons aux calculs de solubilité des phases couramment rencontrées dans les produits de corrosion.

2.1. Généralités : phénoménologie et aspect thermodynamique

La définition de la corrosion établie par la norme internationale ISO 8044 du 15 août 1999 montre explicitement qu'il s'agit d'un processus résultant de l'interaction physico-chimique entre un matériau et un milieu environnant « *entraînant des modifications dans les propriétés du métal et pouvant conduire à une dégradation significative de la fonction du métal, du milieu environnant ou du système technique dont ils font partie* » [11].
La corrosion généralisée, c'est-à-dire « *progressant sur l'ensemble de la surface du métal exposée au milieu corrosif* », est aussi uniforme si elle progresse « *approximativement à la même vitesse sur l'ensemble de la surface* ». En revanche, la corrosion est localisée lorsqu'elle se concentre « *préférentiellement sur des sites discrets de la surface d'un métal exposé à un milieu corrosif* » [11].

En présence d'un électrolyte tel que l'eau (corrosion aqueuse), le processus de corrosion est dominé par la nature électrochimique des réactions mises en jeu. Ces dernières sont de deux types : anodique et cathodique. La réaction anodique correspond à une oxydation d'un élément du matériau métallique, tandis que la réaction cathodique correspond à une réduction d'un oxydant du milieu environnant. La combinaison de ces réactions constitue une réaction d'oxydo-réduction. En milieu aqueux, les réactions partielles qui la composent sont principalement l'oxydation du métal, et la réduction de l'eau ou de l'oxygène dissous :

$Fe \rightarrow Fe^{2+} + 2\ e^-$	(réaction partielle d'oxydation du fer)
$½\ O_2 + H_2O + 2\ e^- \rightarrow 2\ OH^-$	(réaction partielle de réduction de l'oxygène dissous)
$2H^+ + 2\ e^- \rightarrow H_2$	(réaction partielle de réduction de l'eau)

Les produits de corrosion peuvent exister sous forme dissoute (cas des ions Fe^{2+}), ou sous forme solide (cas de la précipitation en oxydes). L'approche thermodynamique permet de décrire les relations d'équilibre entre ces deux formes d'espèces chimiques issues de la corrosion, la phase métallique et l'eau. Cette description s'appuie sur les réactions d'oxydo-réduction, qui ont été mentionnées précédemment, et sur les réactions d'acide-base. Celles-ci concernent les transferts de protons, tandis que les premières concernent les transferts d'électrons. Les deux grandeurs caractéristiques utilisées sont le pH (cologarithme décimal de la concentration en protons) et le potentiel (E) [12].

Les différentes spéciations qui procèdent des deux états d'oxydation du fer (II et III) sont illustrées Figure 1et Figure 2 [13], où d'une part sont représentées les répartitions molaires du fer (II) et du fer (III) en fonction du pH, et d'autre part les concentrations en fer (II) et en fer (III) totales, dans l'eau pure et en conditions standards, en fonction du pH. On pourra se reporter à la littérature pour un commentaire exhaustif de ces représentations [14].

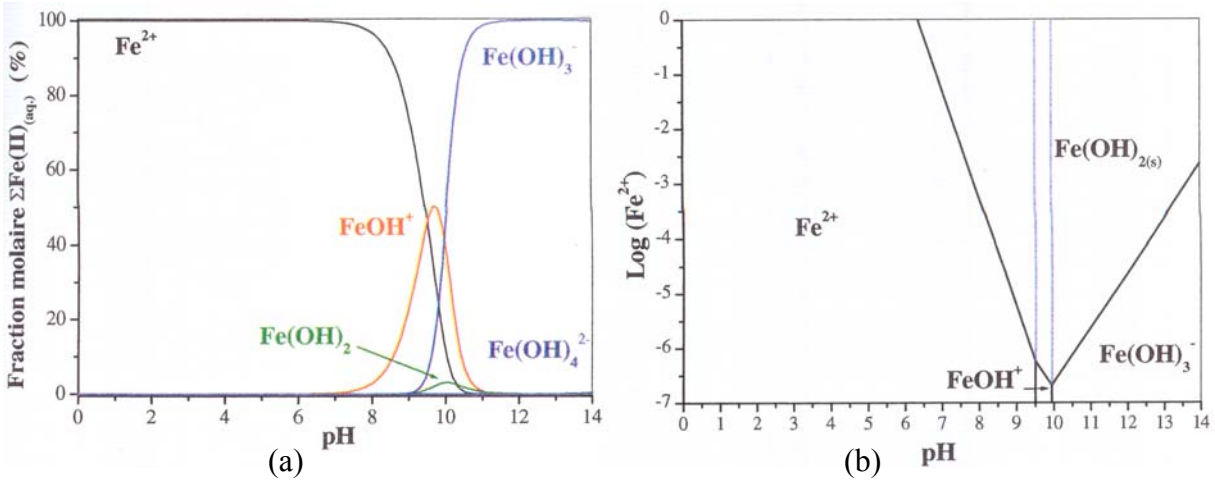


Figure 1 : Répartition molaire du fer (II) en fonction du pH (a) et de la concentration en fer (II) total (b) en eau pure et en conditions standards; les traits pointillés indiquent les espèces aqueuses, d'après Descostes (cité par Neff [15]) .

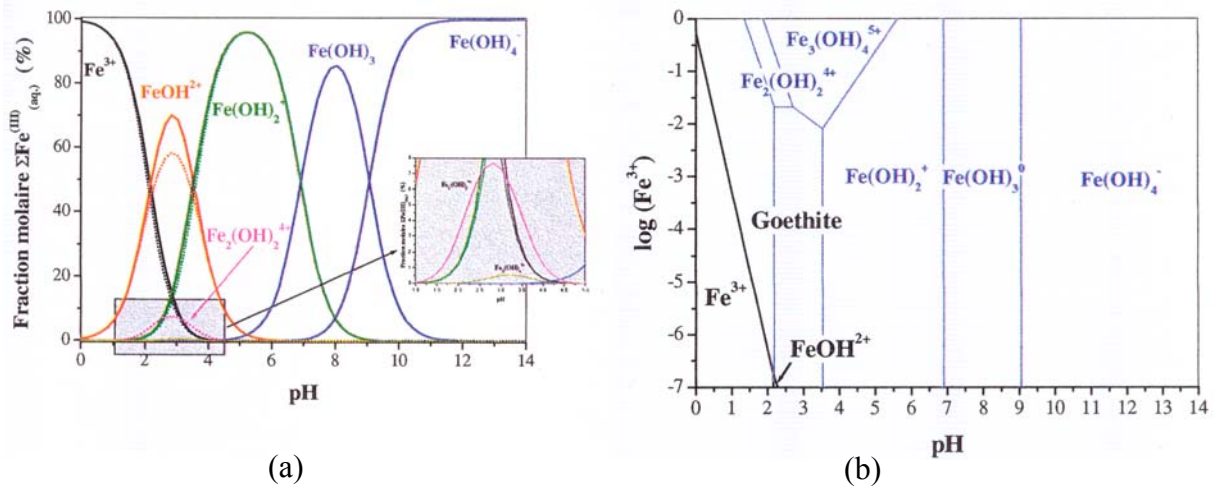


Figure 2 : Répartition molaire du fer (III) en fonction du pH (a; ΣFe = 10^{-2} en trait pointillé ; ΣFe = 10^{-5} mol/L en trait plein), et de la concentration en fer (III) total (b; les traits pointillés indiquent les espèces aqueuses), en eau pure et en conditions standards, d'après Descostes (cité par Neff [15]) .

Le fer ferreux est sous la forme Fe^{2+} dans les milieux acides et conserve un caractère prédominant jusqu'à une valeur de pH=9. Les complexes $FeOH^+$, $Fe(OH)_2$, $Fe(OH)_4^{2-}$ et $Fe(OH)_3^-$ apparaissent dans les milieux alcalins. Notons que la répartition du fer (II) ne présente pas de changement notable avec l'augmentation de la teneur en fer en solution et précipite sous forme de $Fe(OH)_{2(s)}$ dans les milieux alcalins. Le fer ferrique est, quant à lui, sous la forme Fe^{3+} dans les milieux très acides ($0 < pH < 2$) et devient rapidement minoritaire au profit des complexes hydroxylés. On observe la précipitation du fer ferrique en goethite (α-FeOOH) à partir de pH=2.

Les relations d'équilibre entre les espèces chimiques peuvent être décrites par des diagrammes d'équilibre E-pH (appelés aussi diagrammes de Pourbaix) calculés à partir des enthalpies libres de formation des différentes espèces chimiques mises en jeu et dans lesquels le potentiel est porté sur l'axe des ordonnées et le pH sur l'axe des abscisses. Dans ces représentations, la partie gauche

correspond à un milieu acide, la partie droite à un milieu alcalin, le haut à un milieu oxydant et le bas à un milieu réducteur. Ces diagrammes renseignent sur la nature des espèces dissoutes et solides susceptibles de présenter une stabilité aux conditions de potentiels et de pH données.

La Figure 3 est un exemple de diagramme d'équilibre pour le système Fe-CO_2-H_2O calculé par Chivot [16] à 25 °C avec des concentrations totales de fer dissous de 10^{-5} mol/L et de carbonates de 10^{-2} mol/L.

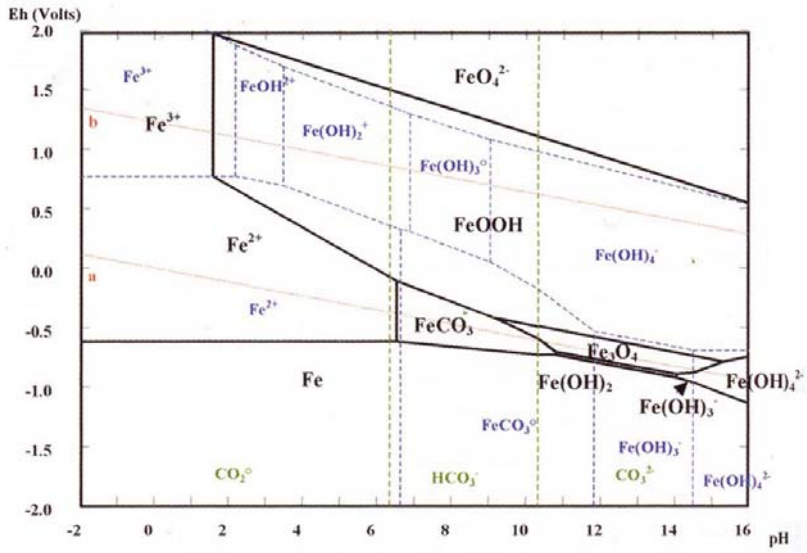


Figure 3 : Diagramme d'équilibre E-pH du système Fe-C-H_2O pour des concentrations totales de fer dissous de 10^{-5}mol/L et de carbonate de 10^{-2} mol/L, d'après Chivot [17].

Le formalisme adopté est conforme à celui mis en place par Pourbaix [12] :

- le domaine de stabilité thermodynamique de l'eau est représenté par deux droites en pointillés rouges (a et b)
- les domaines de stabilité des corps solides sont représentés par des lignes continues (noir)
- les domaines de prédominance des espèces dissoutes sont représentés par des lignes en pointillés (bleu)

Nous aurons l'occasion de commenter en détail ce diagramme par la suite (Chapitre IV §2.2). Notons cependant l'existence d'un domaine d'immunité du fer (domaine où le fer est la seule forme solide stable) dans les milieux réducteurs. Ce dernier n'est soluble qu'en milieu acide. Le domaine de prédominance de l'ion Fe^{3+} se situe dans les milieux très oxydants, alors que le domaine de prédominance de l'ion Fe^{2+} est plus étendu mais disparaît au profit de la goethite dans les milieux oxydants. Notons aussi la présence d'un domaine de prédominance de la sidérite entre pH=6,5 et

pH=10,5, et dans les milieux alcalins de la magnétite. En conditions plus réductrices et plus alcalines, apparaissent les complexes $Fe(OH)_3^-$ et $Fe(OH)_4^{2-}$.

Cette approche thermodynamique permet de décrire l'état d'équilibre vers lequel tend le système étudié, mais ne donne pas d'indication sur la cinétique de l'évolution vers cet état. En effet, le paramètre temporel est intimement lié aux mécanismes mis en jeu qui conduisent à l'état final d'équilibre. Il est aussi lié aux propriétés de la couche de corrosion qui se forme, telles que sa capacité à se dissoudre ou sa porosité, qui peuvent éventuellement lui conférer un caractère protecteur. Dans le paragraphe suivant, nous évoquons la nature de ces couches.

2.2. Recensement des composés dans les premiers stades de la corrosion

Les expériences menées par Misawa *et al.* [18], ayant pour objet la formation des principaux composés issus de l'oxydation du fer, ont permit la mise en place d'un certain nombre de schémas réactionnels régissant l'apparition et l'évolution des espèces en solution aqueuse (cf. Figure 4).
Ainsi, les auteurs ont montré qu'à partir de l'hydroxyde ferreux $Fe(OH)_{2(s)}$, les rouilles vertes et les complexes intermédiaires (appelés *verts*) sont les premiers à se former dans une solution à pH neutre. Ces espèces contiennent le fer à l'état Fe (II) et Fe (III).

Une oxydation aérée lente des complexes verts est vraisemblablement la réaction qui conduit de manière la plus efficiente à la formation de la magnétite (Fe_3O_4) par précipitation.

La lépidocrocite (γ-FeOOH) est quant à elle le fruit d'une réaction similaire, ou d'une oxydation à l'état solide des rouilles vertes dans des conditions aérées violentes. Cette phase peut aussi être obtenue directement à partir de solutions de fer (II).

La formation de la goethite (α-FeOOH) relève de deux cas différents, selon que la solution est alcaline ou acide. En milieu alcalin et à température ambiante, l'espèce $Fe(OH)_{3aq}$ apparaît à partir des espèces dissoutes de Fe (II). Il s'ensuit une transformation en hydroxyde ferrique amorphe, puis finalement en goethite. En milieu acide, l'hydroxyde ferrique amorphe est issu des complexes verts ou des espèces dissoutes Fe (II) et Fe (III). Sa transformation en goethite est commandée par une cinétique beaucoup plus lente qu'en milieu alcalin.

La formation de l'akaganéite (β-FeOOH) remonte à la précipitation du composé β-$Fe_2(OH)_3Cl$ dans une solution plutôt acide contenant des chlorures de fer, qui se transforme en akaganéite ou en goethite par oxydation selon les teneurs en chlore mises en jeu [19].

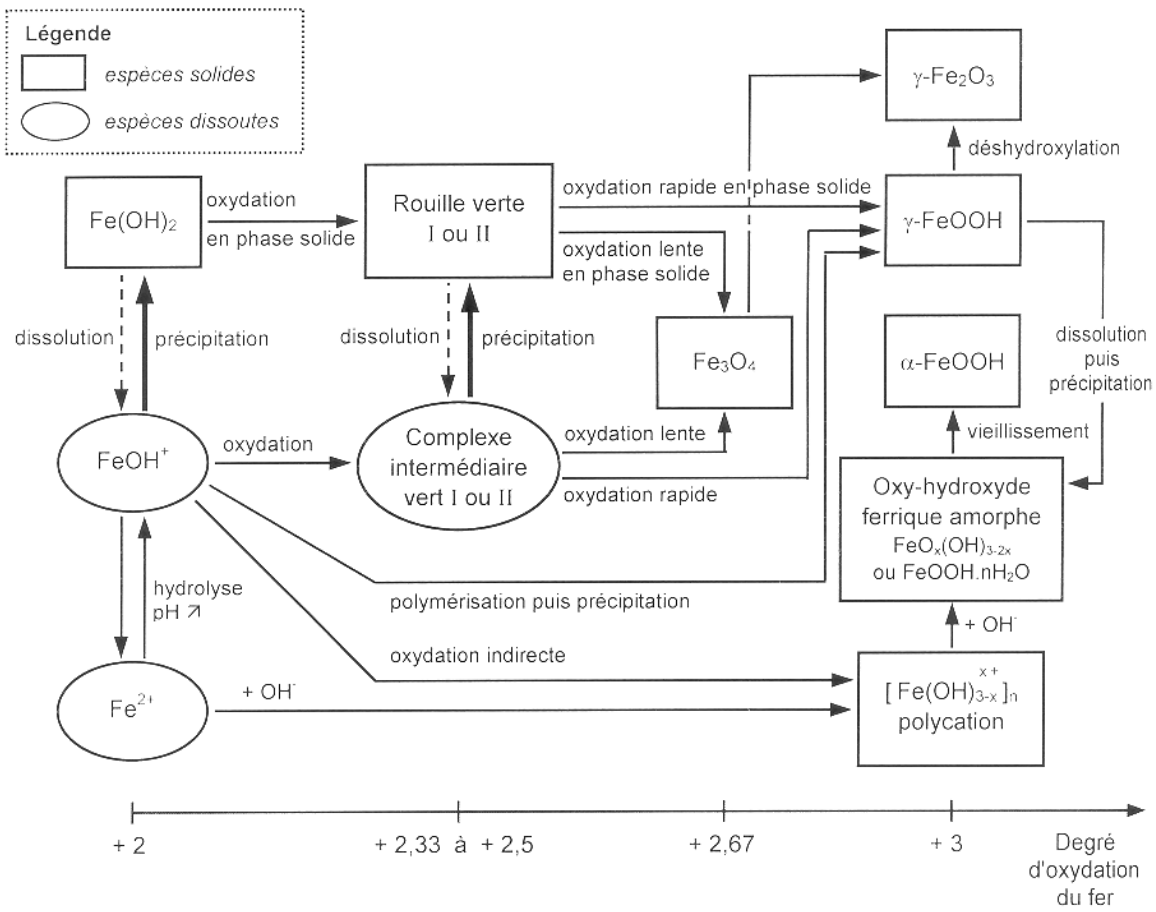


Figure 4 : Composés susceptibles d'apparaître au cours de l'oxydation du fer, d'après [18] (traduction [20]).

Le Tableau 1 dresse un bilan des principaux composés associés à la corrosion du fer, accompagnés de quelques caractéristiques générales [18] [21] [22].

Nom	Formule	Valence du fer	Densité ($g.cm^{-3}$)	Résistivité (Ω.cm)
Akaganéite	β-FeOOH	III	3,56	-
Goethite	α-FeOOH	III	4,26	$1,37.10^{7}$
Hématite	Fe_2O_3	III	5,23	0,3
Lépidocrocite	γ-FeOOH	III	4,09	3.10^{5}
Magnétite	Fe_3O_4	II / III	5,18	$5,62.10^{-3}$
Maghémite	γ- Fe_2O_3	III	4,87	0,5
Sidérite	$FeCO_3$	II	3,8-3,9	-

Tableau 1 : Caractéristiques des principaux oxydes de fer.

2.3. Solubilité des phases issues de la corrosion du fer

Les études qui ont pour objet de comprendre les mécanismes de formation des phases dont sont formés les produits de corrosion s'appuient en partie sur les propriétés de ces phases en terme de solubilité. Celle-ci s'exprime en fonction de plusieurs paramètres dont les teneurs en complexants, le pH, *etc*.
Dans cette optique, des calculs de solubilité des phases oxydées les plus couramment rencontrées dans les produits de corrosion à très long terme du fer, ont été effectués en fonction du pH d'une part en eau pure, et d'autre part en présence des complexants susceptibles d'être présents dans le milieu d'enfouissement, notamment les ions carbonate-bicarbonate, mais aussi sulfate, phosphate, chlorure et nitrate [14] [23]. Pour déterminer les différentes concentrations, les auteurs se sont appuyés principalement sur les teneurs moyennes des eaux de rivière. Ils précisent que la teneur en carbonate-bicarbonate est imposée par une pression partielle de CO_2 (P_{CO2}) correspondant à l'atmosphère (soit $P_{CO2} = 3{,}16.10^{-4}$ atm). Nous avons consigné en annexe la liste des complexes ferreux et ferriques qui ont été pris en compte par les auteurs, ainsi que les constantes de solubilité des différentes phases minéralogiques de fer qu'ils ont considérés. Les potentiels sont exprimés par rapport à l'électrode standard à hydrogène (ESH), les calculs ont été réalisés pour une température de 25 °C. Notons que les auteurs s'intéressent tout particulièrement à la gamme de pH compris entre 6 et 9, correspondant aux valeurs de pH dans les sols qu'ils ont mesurés sur les différents sites où des objets contenant les oxydes en question ont été étudiés. Seuls les résultats concernant la goethite (α-FeOOH), la magnétite (Fe_3O_4) et la sidérite ($FeCO_3$), sont présentés ici. Pour les autres composés il conviendra de se reporter à la littérature *ad hoc* [14] [15] [23].

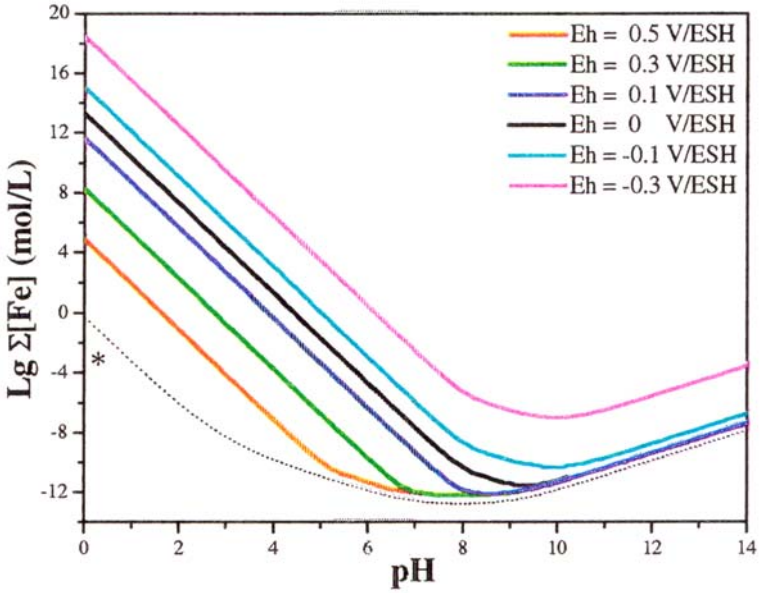


Figure 5 : Solubilité de la goethite en fonction du potentiel redox dans l'eau pure, d'après Neff et al. [22].

Les auteurs constatent que la solubilité de la goethite reste faible, aussi bien en eau pure ($10^{-12,76}$ mol/L à pH=8) qu'en présence de complexants dans la gamme de pH compris entre 6 et 9. Cependant, à ces pH, la solubilité varie beaucoup en fonction du potentiel. En effet, celle-ci augmente en milieu réducteur, atteignant jusqu'à 10^{-6} mol/L à pH=8 et Eh = -0,3 V/ESH, tandis qu'en milieu oxydant (Eh = 0,1 V/ESH) pour la même valeur de pH, la valeur de la solubilité est de 10^{-12} mol/L. La goethite est d'autant plus soluble que le potentiel est bas (cf. Figure 5).
La solubilité de la magnétite dépend beaucoup plus du pH et du potentiel considérés. Ainsi, à pH=6 la solubilité la plus faible est obtenue pour les potentiels les plus oxydants (10^{-8} mol/L pour Eh = 0,3 V/ESH). Par ailleurs, les auteurs rapportent que la présence de complexants augmente légèrement la solubilité de la magnétite à des pH compris entre 7 et 8. De manière générale, la solubilité de cette phase est plus importante que celle de la goethite dans les mêmes conditions de pH et de potentiel.
Comme pour la magnétite, la solubilité de la sidérite est fortement liée aux valeurs de pH et de potentiel. Cette phase est d'autant plus soluble que le potentiel considéré est oxydant. A titre d'illustration, et pour un pH=8, la solubilité de la sidérite de $10^{-0,674}$ mol/L en conditions oxydantes (Eh = 0,3 V/ESH), n'est plus que de atteint $10^{-3,88}$ mol/L en conditions réductrices (Eh = -0,3 V/ESH). Les auteurs montrent, en effectuant des calculs avec des P_{CO2} plus élevées, que son augmentation ne diminue pas la solubilité de la sidérite de manière significative. Ils mettent en évidence par ailleurs une augmentation de la solubilité de cette phase à pH=8 en présence de complexants.
Il résulte de cette étude que la sidérite est la phase la plus soluble, quelles que soient les conditions de pH et de potentiel, en eau pure ou avec des complexants. Seul un milieu réducteur peut conduire à minimiser sa solubilité. Les hydroxydes de fer présentent quant à eux une solubilité très faible dans la gamme de pH compris entre 6 et 9. De manière générale, ces composés sont d'autant plus solubles que le potentiel est bas. La Figure 6 présente une comparaison de la solubilité des différentes phases considérées.

Rappelons, pour finir, qu'une partie des données utilisées pour établir ces diagrammes s'appuie sur la littérature par manque d'information sur les eaux naturelles des milieux d'enfouissement.

Les schémas réactionnels présentés au paragraphe §2.2 ne tiennent évidemment pas compte de l'influence des produits de corrosion solides sur l'évolution ultérieure des phases, notamment en ce qui concerne le rôle éventuel des couches barrières. Cet aspect est pourtant omniprésent dans les études qui s'intéressent au processus de corrosion à très long terme. Dans ce qui va suivre, les données analytiques obtenues par ces études, conjuguées aux données thermodynamiques que l'on vient d'évoquer, ont pour but d'expliquer la formation et l'évolution à long terme des couches de corrosion.

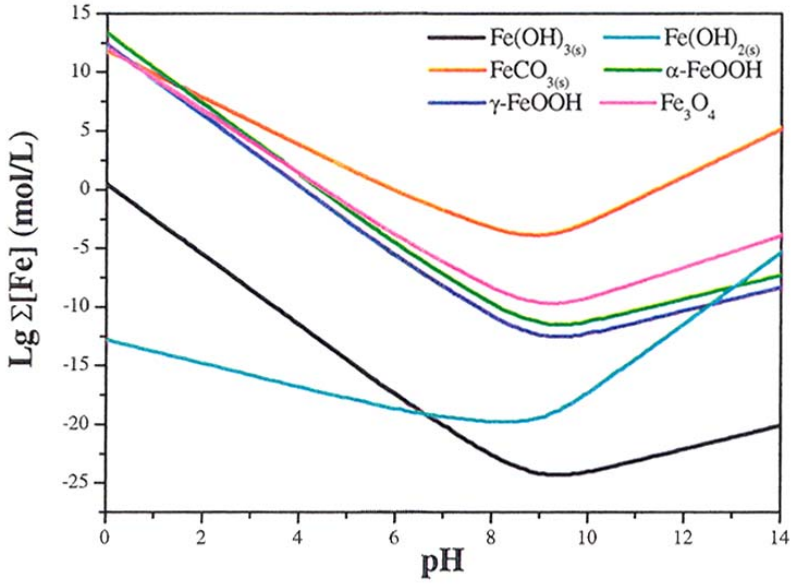


Figure 6 : Comparaison des solubilités (Eh = 0 V/ESH; P_{CO2} = 3,16.10^{-4} atm; [Cl$^-$] = [HPO_4^{2-}]$_{tot}$=[SO_4^{2-}] = [NO_3^-] = 10^{-3} mol/L), d'après Neff *et al.* [23].

3. LA CORROSION DANS LES SOLS A TRES LONG TERME

Une première approche dans la littérature des études qui traitent de la corrosion dans les sols à très long terme a consisté à recenser les différentes terminologies employées pour la description des systèmes de corrosion. Puis nous présenterons les différents faciès de corrosion. Enfin, l'aspect cinétique sera abordé en dressant un bilan des différentes valeurs de vitesses moyennes de corrosion que propose la littérature.

3.1. Les terminologies employées

Les terminologies employées pour décrire les produits de corrosion varient sensiblement en fonction des auteurs, et surtout selon les domaines concernés par les études.

Ainsi, dans le domaine de la conservation/restauration, la terminologie repose souvent sur la notion de *surface originelle* [6]. Celle-ci figure la délimitation entre les *produits de corrosion internes* et les *produits de corrosion externes*. La surface originelle correspond à la surface de l'objet au moment de son abandon. Par exemple, la surface où apparaissent les lamelles de graphite, observée sur des objets en fonte altérés en milieu marin, correspond souvent à la surface originelle [24]. Dans cet exemple, les produits internes contiennent des éléments caractéristiques du substrat métallique, en l'occurrence ici les lamelles de graphite, appelés *marqueurs internes*. Les *marqueurs externes* sont les éléments caractéristiques du milieu d'enfouissement de l'objet, comme par exemple les grains de quartz. Notons

que cette surface originelle, bien que conservant des informations sur la forme de l'objet et par extension sa fonction, se déplace pendant le processus de corrosion en raison de l'expansion des oxydes et ne correspond plus à la surface du métal au moment de l'enfouissement.

Cette terminologie est évidemment inhérente à la représentation qu'ont les auteurs de l'objet corrodé, à savoir dans la plupart des cas concernant la conservation/restauration un système préservé, examiné de l'extérieur vers l'intérieur. De plus, l'observation du système de corrosion se limite à une approche macroscopique.

Cette représentation est très distincte de celle des auteurs dont les travaux récents sur les analogues archéologiques utilisent des coupes transversales pour l'observation du système de corrosion. C'est le cas de Pons [20], qui néanmoins reproduit en partie la terminologie précédente en utilisant les termes de produits de corrosion internes et externes qu'elle distingue essentiellement en terme de couleurs par microscopie optique.

A contrario, Neff met en place une terminologie spécifique à la représentation sous forme de coupe transversale, et adaptée à la nature des objets qu'elle étudie, à savoir des fers anciens non ou faiblement alliés [25]. Dans cette terminologie, le système de corrosion comporte quatre parties (Figure 7). Il est d'abord constitué du substrat métallique non corrodé dans lequel peuvent exister des inclusions. La couche de corrosion directement en contact avec le métal est appelée couche de produits denses (CPD). Elle se caractérise souvent par une homogénéité relativement importante et la présence d'éléments caractéristiques du métal comme les inclusions. Celles-ci jouent alors le rôle de marqueurs internes. La partie suivante correspond à un milieu comportant des grains de quartz, appelés quant à eux marqueurs externes, dans lequel le fer a migré et éventuellement précipité. Cette partie est nommée milieu transformé (MT). Notons que le MT présente une homogénéité nettement moins importante que la CPD, d'un point de vue macroscopique aussi bien que microscopique. La dernière partie correspond au sol, qui a priori n'a subit aucune influence de l'objet. Cette description, comme le précise l'auteure, ne présuppose aucun mécanisme de corrosion.

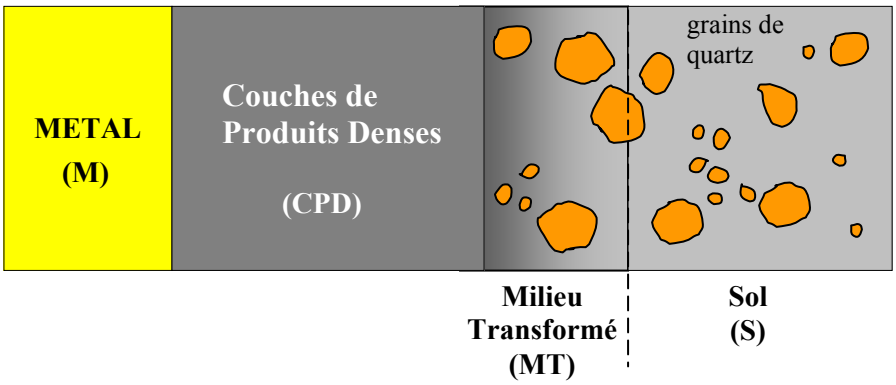


Figure 7 : Terminologie appliquée par Neff à la vue transversale du système de corrosion.

3.2. Les faciès de corrosion observés

Deux récents travaux ont abordé la corrosion à très long terme d'objets en fer, dans le cadre du stockage des déchets radioactifs, en procédant à une description détaillée des formes de cette corrosion. Cette description s'appuie sur des méthodes de caractérisation fine, à savoir la spectroscopie Raman pour la première étude, à laquelle s'ajoute la microdiffraction sous rayonnement synchrotron pour la deuxième étude.

Pons a effectué un travail précurseur dans l'étude des analogues archéologiques en étudiant onze objets dont sept proviennent d'un site de la guerre de 1914-1918, deux d'un site gallo-romain et deux d'un site mérovingien [20]. Ces objets sont des fers ou des aciers non ou faiblement alliés corrodés en milieu argileux. Rappelons que l'auteure distingue deux grands types de produits de corrosion qu'elle appelle interne et externe. L'identification de leur structure a été effectuée par spectroscopie Raman sur des coupes transversales. La goethite est le composé majoritaire des couches de corrosion dans l'ensemble des objets, y compris dans la partie externe. L'auteure a mis en évidence la présence de fines strates composées d'oxydes et d'oxy-hydroxydes de fer et dont l'épaisseur n'excède pas la dizaine de micromètres. Celles-ci se composent de goethite et de magnétite, ainsi que d'une autre phase à l'identification plus incertaine (maghémite). Des composés carbonatés ont aussi été mis en évidence sous forme de strates principalement formées de calcite. Notons l'absence de sidérite dans ces produits de corrosion alors que les milieux d'enfouissement comportent probablement des carbonates. Cette absence est peut-être due, selon certains auteurs [15], à la difficulté d'interprétation des spectres obtenus par spectroscopie Raman lorsqu'il s'agit des mélanges de phases carbonatées (sidérite/calcite).

Le travail récent de Neff est, quant à lui, statistiquement plus complet puisqu'il porte sur 40 objets, ayant des compositions et des structures similaires, et prélevés en motte sur des sites archéologiques variés datés du 2ème au 16ème siècle AD, dont celui de Glinet. L'auteure a réalisé la plupart des analyses élémentaires et structurales sur des coupes transversales réunissant tout le système de corrosion. Notons que l'identification structurale des produits de corrosion a été effectuée par microspectroscopie Raman et par microdiffraction sous rayonnement synchrotron, ce qui a permit une caractérisation fine à l'échelle de quelques micromètres.

Deux ensembles ont été mis en évidence. Un ensemble majoritaire caractérisé par une CPD (terminologie introduite par l'auteure, cf. paragraphe §3.1) formée principalement de goethite, en contact avec le métal, et qui contient des marbrures qui apparaissent en clair au microscope optique. Dans la plupart des cas, ces marbrures sont orientées de manière parallèle par rapport à l'interface M/CPD. Les marbrures ne sont pas connectées entre elles, et ne sont en contact ni avec le métal ni avec le MT. Elles sont constituées de magnétite et parfois de maghémite. Il existe quelques variantes de ce faciès, dont la principale comporte la présence au niveau de l'interface M/CPD d'une bande de sidérite dont il est précisé qu'elle est en contact avec la goethite.

A cet ensemble s'ajoute un ensemble minoritaire constitué exclusivement des objets provenant du site de Glinet. Ces derniers ont été prélevés dans une zone constamment saturée en eau (car située en contrebas d'une digue). Les couches de corrosion de ces objets comportent de la sidérite calciée en contact avec le métal. En zone externe des CPD, des liserés de soufre ont été observés. La phase en présence est constituée de 20 $\%_{mas}$ de soufre à l'état réduit -II, associé à du fer et à de l'oxygène. L'auteure évoque une action microbactérienne qui serait à l'origine de cette phase, tout en précisant qu'elle peut se former sans cette action microbactérienne lorsque le milieu est réducteur [13].
La magnétite est aussi présente dans la CPD, mais cette fois sous forme d'un liseré parallèle à l'interface M/CPD et à peu prés à égale distance de cette interface et du MT. Une variation brutale des conditions d'enfouissement est probablement à l'origine de cette configuration, mais l'auteure manque de données renseignant sur l'évolution au cours du temps des caractéristiques des sols. Elle observe cependant que, malgré la particularité de ces faciès, les quelques objets issus du site de Glinet présentent un degré d'altération comparable à celui des autres. Nous verrons par la suite les mécanismes de formation qui ont été proposés pour expliquer ces faciès. Notons aussi que l'identification des phases présentes dans le MT, lorsqu'elle a été possible, montre la prépondérance de la goethite, et dans une moindre mesure, de l'hématite.

L'existence de la sidérite dans la corrosion à très long terme a aussi été rapportée par Mathiessen sur des objets en fer issus du site de Nydam localisé au Danemark et datant de 200-500 AD, dans un contexte d'étude sur la préservation *in situ* de matériel archéologique [4]. Le milieu d'enfouissement est la tourbe (eau stagnante), ce qui correspond à une corrosion aqueuse en milieu désaéré. La composition structurale des couches de corrosion a été obtenue sur des coupes transversales par diffraction des rayons X (XRD) et par spectrométrie infrarouge à transformée de Fourier (FTIR). Il résulte que les couches de corrosion de ces objets sont entièrement constituées de sidérite, dans laquelle ont été détectés quelques éléments mineurs tels que Ca, Mn, Mg ou Na. Ce résultat est jusqu'à présent une spécificité du site de Nydam. L'auteur a par ailleurs procédé à une instrumentation du site avec notamment l'enfouissement de fers modernes. Les analyses effectuées sur ces fers au bout de 2 ans ont montré la présence de sidérite, seule phase mise en évidence.

3.3. Les mécanismes de formation des oxydes de fer à très long terme

Des mécanismes de formation des phases qui constituent les couches de corrosion ont été proposés, à partir des descriptions du système de corrosion en termes de morphologie et de structure, auxquels s'ajoutent parfois les données géochimiques du milieu d'enfouissement. Dans ce qui suit, seront présentés les mécanismes proposés pour le système particulier constitué de goethite et de magnétite.

Puis nous considérerons le cas particulier de la sidérite et les tentatives de mise en place des mécanismes à l'origine de sa formation.

3.3.1 Le système goethite/magnétite

A partir de l'observation de rouilles vertes carbonatées et chlorurées sur quelques objets de son corpus, auxquelles s'ajoute la présence de ferrihydrite, Pons émet l'hypothèse d'une formation de la magnétite à partir de ces phases intermédiaires. De plus, elle s'appuie sur une expérience d'analyse *in situ* par spectroscopie Raman, appliquée à une couche de corrosion interne d'un objet archéologique, pour suggérer la réduction de la goethite en magnétite. L'auteure apporte ainsi un complément intéressant aux schémas réactionnels précédemment cités.

Cependant, Neff va plus loin dans l'élaboration de mécanismes nouveaux spécifiques à la croissance des oxydes à très long terme. L'auteure propose en effet un mécanisme de formation pour expliquer le faciès de corrosion majoritaire qu'elle a mis en évidence (cf. §3.2). Les hypothèses s'appuient sur la description morphologique des couches de corrosion et leur caractérisation structurale, mais aussi sur les calculs thermodynamiques de solubilité. Les mécanismes issus de ces hypothèses concernent le modèle de CPD simplifié qui est constitué de goethite dans laquelle sont présentes des marbrures de magnétites non connectées entre elles.

Une des premières hypothèses avancée par l'auteure est issue d'abord du constat, élaboré à partir des observations de corrosion localisée au niveau de l'interface M/CPD, d'une croissance de l'oxyde vers l'intérieur et donc de la précipitation d'oxydes à cet endroit. Les réactions de dissociation et de réduction de l'oxygène dissous en solution nécessitent l'apport d'électrons issus de la réaction anodique qui a lieu au niveau de l'interface M/CPD. Or la goethite n'est pas conductrice, ce qui implique que la réaction cathodique a lieu, elle aussi, au niveau de l'interface M/CPD. Cette hypothèse est très forte, car elle suggère un contrôle des cinétiques de corrosion par le transport de l'oxygène à l'intérieur du système poreux.

La deuxième hypothèse concerne la présence des marbrures de magnétite (Fe^{2+}/Fe^{3+}), non connectées entre elles, dans un environnement constitué de goethite (Fe^{3+}). L'auteure montre que cette configuration n'est possible que si l'on tient compte des fissurations qui apparaissent au cours du processus de corrosion. La présence de fissures à l'intérieur de la CPD est récurrente. Ces fissures présentent une orientation tantôt perpendiculaire, tantôt parallèle à l'interface M/CPD, et sont probablement la conséquence de l'expansion volumique des produits de corrosion. Toujours selon l'auteure, la présence de magnétite à l'interface M/CPD s'explique par la répartition globale des teneurs en oxygène dans la couche. Celles-ci diminuent probablement depuis l'interface CPD/MT jusqu'à l'interface M/CPD. En d'autres termes, le potentiel diminue au fur et à mesure que l'on se

rapproche de cette interface. Les ions Fe^{2+} créés à cet endroit peuvent précipiter sous forme de magnétite si les conditions thermodynamiques correspondent à son domaine de stabilité. Dans le cas contraire (conditions trop réductrices), l'auteure suggère une migration de ces ions à travers la couche et leur précipitation éventuelle sous forme de magnétite dans les fissures. En effet, si ces fissures ont la particularité de déboucher sur des pores de la couche, il s'ensuit une intrusion de la solution aqueuse contenant l'oxygène dissous, et donc l'établissement de conditions plus oxydantes pouvant correspondre au domaine de stabilité de la magnétite. Ce raisonnement a été conduit en considérant une valeur de pH=8 (les pH mesurés sur les différents sites étudiés par l'auteure étant compris entre 6 et 8). La Figure 7 illustre les mécanismes de corrosion mis en place par Neff au terme de son étude.

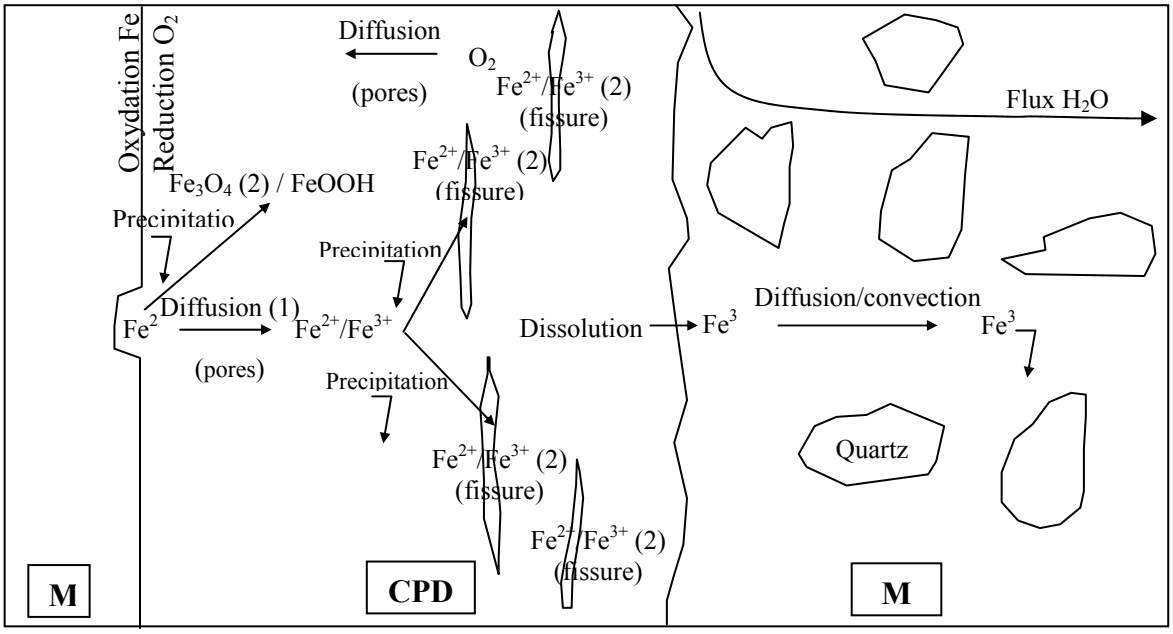


Figure 8 : Bilan des phénomènes de corrosion à long terme du fer dans les sols, d'après Neff [25].

Il apparaît que les fissures et les porosités jouent un rôle de première importance dans les phénomènes de transports. Neff suggère à ce propos que la migration des ions Fe^{2+} formés à l'interface M/CPD, crée à terme un déficit à cet endroit, et y pronostique par conséquent une augmentation de la porosité.

A ce jour, peu d'études ont fourni des données sur la porosité de couches de corrosion anciennes. L'une d'entre elles concerne l'étude de la détérioration d'objets archéologiques dans le cadre d'une corrosion atmosphérique sous abri [26]. Outre la caractérisation de la couche de rouille, composée de goethite, magnétite et lépidocrocite, les auteurs ont procédé à une évaluation de sa porosité. Celle-ci est de l'ordre de 10 %. La moitié du volume poreux se caractérise par la présence de porosités

nanométriques et mésoscopiques, tandis que les porosités micrométriques ne concernent que 30 % de la totalité du volume poreux.
Par ailleurs, le système poreux des couches d'oxydes archéologiques a aussi fait l'objet d'une étude dans un travail ayant pour sujet l'altération des fers anciens à l'intérieur des liants hydrauliques [27].

Ajoutons enfin que Melcher *et al.* ont mis en place des modèles mathématiques pour évaluer des vitesses de corrosion (en termes de perte de masse), d'une part en tenant compte de la répartition des porosités dans la couche de corrosion, d'autre part en considérant que les cinétiques de corrosion sont contrôlées par le transport de l'oxygène dans les couches [28]. Cependant ces études, appliquées à des aciers dans un contexte de corrosion marine, ne reposent pas sur des données expérimentales.

3.3.2 Le cas particulier de la sidérite

Ces mécanismes concernent, nous l'avons dit, les faciès majoritaires constitués de goethite et de magnétite. Sur le site de Glinet, la présence de sidérite comme composé principal de la CPD conduit l'auteure à évoquer des conditions réductrices en s'appuyant d'une part sur la présence éventuelle de corrosion bactérienne (témoin de potentiel réducteur), d'autre part sur le diagramme potentiel-pH du fer en milieu carbonaté dans lequel la sidérite présente un domaine de stabilité pour des potentiels plutôt réducteurs. A cela s'ajoute la possible stabilisation de cette phase par un élément en insertion tel que le calcium. En fait, l'auteure manque de données sur la chimie du sol du milieu d'enfouissement et ne peut donc conclure sur la présence de la sidérite qui est une phase très soluble en milieux aqueux.
Mathiessen *et al.* ont pu quant à eux fournir quelques éléments de réponse à partir d'analyses sur la chimie du milieu d'enfouissement qui leur ont permit d'ajuster le diagramme de Pourbaix avec les paramètres spécifiques du site grâce à son instrumentation [4]. Le diagramme qu'ils proposent (reporté Figure 9) montre qu'il existe une zone de stabilité de la sidérite très étendue, limitée dans les milieux alcalins par un pH d'environ 9,5 et dans les milieux acides par un pH=6,2[1]. Cette valeur constitue une estimation assez précise de la valeur critique en dessous de laquelle il y a dissolution de la sidérite.
Remarquons que les calculs ont intégré la température du site, à savoir 10 °C. Les mesures engagées *in situ*, et rapportées sur le diagramme (cf. zone rectangulaire Figure 9), expliquent pourquoi de grandes quantité de sidérite restent encore observables sur ces échantillons.

[1] Deux domaines sont en fait reportés sur la figure. Le plus étendu correspond à celui que l'auteur obtient à partir des données expérimentales du site étudié.

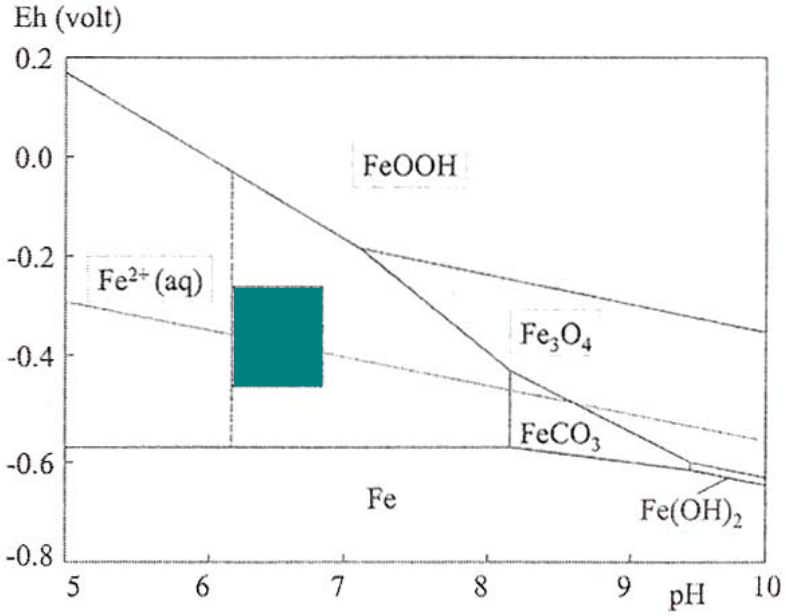


Figure 9 : Diagramme E-pH calculé en intégrant les paramètres géochimiques du site de Nydam, d'après Mathiessen *et al.* [4]. Le domaine de prédominance de la sidérite augmente lorsque l'auteur utilise des données expérimentales.

Cependant les auteurs évoquent des mesures de pH sur site très proches de la limite au-delà de laquelle la sidérite est instable, et ne peuvent se prononcer sur l'éventuelle instabilité du système aujourd'hui. De plus, il manque l'aspect cinétique, ce qui empêche de faire des considérations sur la vitesse d'une éventuelle dissolution. Les auteurs concluent que la plus importante cause de l'altération de la sidérite est la baisse du pH.

Au sujet de la formation des couches de sidérite, les auteurs évoquent une apparition de cette phase à partir de la réduction d'un oxyde issu d'un premier stade de la corrosion. Rappelons brièvement le contexte d'altération des objets : actuellement enfouis dans la tourbe sédimentaire (milieux aqueux désaéré), ces objets ont été abandonnés au cours de rituels il y a 1500 ans dans ce qui était jadis un lac. Cependant, les expériences basées sur la corrosion *in situ* d'échantillons d'aciers contemporains pendant deux ans ont mis en évidence l'apparition de fines couches de sidérite. Les auteurs suggèrent trois agents récepteurs des électrons issus de l'oxydation du métal : les ions hydrogène, des sulfates ou des carbonates.

Ils remarquent dans un premier temps que la corrosion par le biais de la réduction de l'ion hydrogène est très lente pour des pH neutres ou alcalins. Mais la vitesse de la réaction peut augmenter si les ions Fe^{2+} sont évacués rapidement en précipitant sous forme de sidérite.

Le mécanisme associé à l'activité des bactéries sulfato-réductrices semble plus délicat à saisir. Il existe probablement avec des conditions semblables aux précédentes, i.e. une précipitation rapide des ions Fe^{2+} sous forme de sidérite, mais dans ce cas accompagnée de sulfures. Ces derniers, bien qu'étant couramment observés dans les objets corrodés en milieu aqueux désaéré, ne sont présents qu'en très faibles quantités sur les objets de ce site.
Enfin, les auteurs ne disposent pas d'informations suffisantes pour diagnostiquer une oxydation du métal par la réduction des carbonates.

Les auteurs ne peuvent finalement pas se prononcer au sujet des mécanismes qui contribuent à la formation des couches de sidérite. En fait, ils pressentent le rôle important de phases intermédiaires (rouilles vertes, ou oxyhydroxydes de fer) sans avoir pu les mettre en évidence avec les analyses de caractérisation structurale.

Ces raisonnements s'appuient sur une approche essentiellement thermodynamique de la corrosion. Ils intéressent au plus haut point les problématiques liées au stockage des déchets puisqu'ils s'appliquent à une configuration d'enfouissement où le sol est réducteur. En effet, la barrière ouvragée (cf. § 1.2) est conçue pour être imperméable à l'eau, et le milieu est donc prévu pour devenir réducteur à l'issue des cents premières années d'enfouissement des colis [29]. La compréhension des mécanismes régissant les phases dont le domaine de prédominance existe dans les milieux réducteurs, en particulier la sidérite, apparaît donc primordiale.

3.4. Cinétique de la corrosion sur les objets archéologiques

Les premières études évoquant la cinétique de corrosion d'objets anciens en alliage ferreux ont été menées voici une vingtaine d'années par Accary *et al.* [30]. Les auteurs ont procédé à des estimations de vitesses moyennes à partir de mesures d'épaisseurs de corrosion sur un corpus constitué d'une vingtaine d'objets. Malheureusement, aucune définition précise n'est fournie au sujet de l'appellation « produits de corrosion », les milieux d'enfouissements ne présentent pas de caractérisation précise, et les substrats métalliques n'ont fait l'objet d'aucune investigation métallographique. Cependant, il est intéressant de noter les vitesses moyennes obtenues qui varient de 0,01 à 10 µm/an.

Des valeurs de vitesses moyennes du même ordre de grandeur ont été obtenues par Soerensen *et al.* sur des objets en fer issus du site de Nydam précédemment mentionné [31]. Dans cette étude, les vitesses sont calculées en procédant au rapport de la surface de produits de corrosion sur celle du métal, mesurées sur des radiographies X.
Les vitesses ainsi calculées sont comprises entre 0,025 et 1,2 µm/an.

Toutefois les contributions les plus significatives concernant l'aspect cinétique de la corrosion d'objet ferreux à très long terme sont dues aux travaux effectués récemment sur les analogues archéologiques.
Dans l'étude de Pons mentionnée précédemment, des vitesses moyennes de corrosion ont été estimées à partir de la mesure des produits de corrosion interne et externe. Ces vitesses varient de 0,4 à 22 µm/an. Les vitesses les plus importantes correspondant aux objets issus des périodes historiques les plus récentes, un ralentissement du processus au cours du temps sous forme de stabilisation du système, est proposé. Des essais en chronoampérométrie ont été conduits sur des objets archéologiques, dont les couches de corrosion externe ont été enlevées, plongés dans une solution d'eau d'Evian. Ces essais ont conduit à l'évaluation d'une vitesse de corrosion instantanée qui est de l'ordre de 30 µm/an pour tous les échantillons testés.
Neff a aussi effectué une estimation de vitesse de corrosion en mettant en place une méthode analytique qui consiste à mesurer les épaisseurs de corrosion sur des coupes transversales en les traduisant en épaisseur de métal équivalente, via des corrections de densité, rendues possible par une identification complète des phases en présence. Une des difficultés rencontrée par l'auteure était l'évaluation très difficile de la quantité de fer ayant migrée dans le sol à une distance infinie et devenant par conséquent impossible à détecter. Pour s'affranchir de cet obstacle, les calculs de solubilité entrepris par ailleurs par l'auteure lui ont permit d'évaluer les quantités maximales de fer pouvant avoir migrées et provenant de la dissolution des produits de corrosion. Les modélisations à différents pH et potentiels l'ont amenée à conclure sur une quantité négligeable de fer mis en jeu dans cette migration en comparaison des teneurs en fer dans les CPD et le MT. Les vitesses moyennes ainsi obtenues varient de 0,4 à 3,5 µm/an pour l'ensemble des objets archéologiques du corpus.
Dans le Tableau 2 est rassemblé l'ensemble des vitesses moyennes, issues de l'observation des couches de corrosion d'objets enfouis, répertoriées dans la littérature.

Références	**Environnements**	**Datations**	**Vitesses moyennes de corrosion**
Accary *et al.*, 1983 [30]	Non précisé	Non précisé	0,01-10 µm/an
Soerensen *et al*, 1998 [31]	Tourbe	200-500 AD	0,025-1,2 µm/an*
Pons, 2002 [20]	Limon argileux Limon sableux Limon argileux-sableux	2ème- 20ème AD	0,4-22 µm/an
Neff, 2003 [15]	Limon sableux	2ème -16ème AD	0,4-3,5 µm/an

*mesurées par radiographie X.

Tableau 2 : Récapitulatif des vitesses de corrosion moyennes obtenues par mesures d'épaisseurs recensées dans la littérature.

4. BILAN ET PROBLEMATIQUE

L'état des connaissances que nous venons de dresser met en relief trois points qui doivent être pris en considération dans le cadre d'une meilleure appréhension des mécanismes de corrosion des objets ferreux dans les sols.

Le premier correspond aux hypothèses fortes qui ont été proposées pour expliquer une partie des faciès de corrosion à très long terme, rencontrée dans les fers, en milieu aqueux aéré. Une de ces hypothèses est le couplage des réactions anodique et cathodique à l'interface M/CPD, en particulier la réduction de l'oxygène à cet endroit. Ceci peut impliquer le contrôle de la cinétique de corrosion par le transport de l'oxygène à l'intérieur du système poreux. La propriété des couches de corrosion, en termes de transport des espèces chimiques, est donc une donnée essentielle pour saisir les mécanismes qui ont lieu dans ces couches.

Le second point concerne la présence de la sidérite dans les produits de corrosion, et en particulier sur le site de Glinet. La très grande solubilité de cette phase rend l'interprétation de sa présence délicate, en particulier à cause de la mauvaise connaissance des paramètres du sol. Aucun mécanisme de formation n'a été proposé pour cette phase. Une des raison de cette méconnaissance est peut être sa rareté dans les objets archéologiques corrodés. En effet, très peu d'auteurs rapportent sa présence.

Nous avons vu que la connaissance de la chimie du milieu d'enfouissement est déterminante pour l'interprétation des faciès de corrosion. Or, une des constantes des études que nous avons abordées dans la littérature est le manque de données à ce niveau. Ceci constitue le troisième point.

Il apparaît que la démarche la plus judicieuse est de porter toute notre attention sur un site unique, en l'occurrence le site de Glinet. Les fouilles archéologiques, débutées il y a une dizaine d'années, ont mis en évidence l'existence d'un atelier de production de fonte datant du 16ème siècle AD. La partie inférieure du haut-fourneau est encore visible, ainsi que l'emplacement de la roue hydraulique où subsistent encore quelques vestiges de la structure en bois. Le tout est situé en contrebas d'une digue construite afin de pourvoir en eau l'atelier en quantité suffisante. Actuellement, un petit lac subsiste à l'emplacement de la retenue d'eau jadis très étendue. C'est pour cette raison que le sol dans les niveaux de prélèvements présente une saturation en eau depuis 500 ans, la détérioration des objets ferreux s'inscrit donc dans un contexte de corrosion aqueuse. Les échantillons peuvent être prélevés dans des niveaux de remplissage contemporains de la destruction de l'atelier ce qui permet de les dater de manière précise. Ceci est de première importance en ce qui concerne la détermination des cinétiques de corrosion. Outre l'avantage d'être doté d'une ressource importante en matériel ferreux corrodé en milieu aqueux, des études récentes ont mis en évidence la présence de sidérite sur des objets de ce site, ce qui va nous permettre d'orienter une partie de l'étude sur les conditions qui contribuent à cette présence.

Le travail de recherche s'articulera autour de deux axes.

Le premier axe s'attachera à analyser les sols de Glinet afin d'obtenir des données précises sur la chimie du milieu d'enfouissement. Un corpus d'objets sera constitué afin de procéder à une caractérisation fine du système de corrosion dans chacun d'entre eux. Une partie de notre étude sera orientée vers l'investigation des modes de formation et d'évolution de la sidérite dans les produits de corrosion.

Le deuxième axe correspondra à la caractérisation du système poreux des couches de corrosion archéologiques et à l'étude des phénomènes de transport dans ce système.

Dans le chapitre suivant sera présentée en détail la méthodologie que suivra le travail de recherche accompagnée d'une description des techniques expérimentales associées. Puis un chapitre sera consacré à la présentation des résultats. Enfin, ces résultats seront discutés.

Références

[1] Novakova A., et al., *A Mössbauer spectroscopy study of the corrosion products formed at an iron surface in soil.* Corrosion science, 1997. 39(9): p. 1585-1594.

[2] Volfovsky C., *La conservation des métaux*. 2001: CNRS Edition. 295.

[3] MacLeod I.D., *The application of corrosion science to the management of maritime archaeological sites.* Marine Archaeology : The Global Perspectives, 1990. vol. 2(Sundeep Prakashan, Delhi): p. 411-425.

[4] Matthiesen H., Hilbert L.R., Gregory D.J., *The occurence and stability of siderite as a corrosion product on archaeological iron from a waterlogged environment.* Studies in conservation, 2003. 48(3): p. 183-194.

[5] Bertholon R., Robbiola L., Lacoudre N., *Corrosion du rouleau de cuivre de Qumrân et localisation de la surface originelle*. in *Métal 98*. 1998: James and James (Science Publisher).

[6] Bertholon R., *La limite de la surface d'origine des objets métalliques archéologiques, Caractérisation, localisation et approche des mécanismes de conservation*, in *Archéologie*. 2000, Thèse Paris I, p. 419.

[7] Franco M.D., Gras J.-M., Moncouyoux J.-P., *Les matériaux et le stockage des déchets nucléaires.* RGN, 1996. Mai-Juin(3): p. 27-33.

[8] Rivasi M., *Les conséquences de sinstallations de stockage des déchets nucléaires sur la santé publique et l'environnement.* Rapport de l'Office parlementaire d'évaluation des choix scientifiques et technologiques, 2000. 2257.

[9] *Loi n° 91-1381 du 30 décembre 1991 relative aux recherches sur la gestion des déchets radioactifs.* Journal Officiel, 1991. 124e année, n° 1.

[10] Foct F., Gras J.-M., *Semi-empirical model for carbon steel corrosion in long term geological nuclear waste disposal*. in *Prediction of long term corrosion behaviour in Nuclear Wastes System*. 2003. Cadarache, France: European Federation of Corrosion.

[11] ISO8044, *Corrosion des métaux et alliages - Termes principaux et définitions.* Norme internationale, 1999. numéro de référence ISO 8044 1999 (E/F/R), Genève, Suisse.

[12] Pourbaix M., *Leçons en corrosion électrochimiques*. 2nde édition ed. 1975, Bruxelles: CEBELCOR. 377.

[13] Descostes M., *Evaluation d'une perturbation oxydante en milieux argileux : mécanisme d'oxydation de la pyrite*. 2001, Thèse Université Paris VII: Paris. p. 308.

[14] Neff D., Descostes M., Dillmann P., *Mécanismes de corrosion à long terme des aciers non alliés - Apport des calculs de solubilité des produits de corrosion du fer à l'études des analogues archéologiques*. 2004, NT DPC/SECR 04-15, CEA: Saclay. p. 157.

[15] Neff D., *Apport des analogues archéologiques à l'estimation des vitesses moyennes et à l'étude des mécanismes de corrosion à très long terme des aciers non alliés dans les sols*, in *Sciences Mécaniques pour l'Ingénieur*. 2003, Thèse Université de Technologie de Compiègne p. 360.

[16] Chivot J., *Les diagrammes E-pH révisés du système Fer-H_2O en fonction de la température*. 1999, CEA/SCECF.

[17] Chivot J., *Sélection de données thermodynamiques concernant le système Fe-CO_2-H_2O et Ca-CO_2-H_2O - Diagramme E-pH du système Fe-CO_2-H_2O en fonction de la température*. 1999, CEA/SCECF.

[18] Misawa T., Hashimoto K., Shimodaira S., *The mecanism of formation of iron oxide and oxyhydroxides in aquaeous solutions at room temperature.* Corrosion science, 1974. 14: p. 131-149.

[19] Refait P., Genin J.-M.R., *The mechanisms of oxidation of ferrous hydroxychloride β-Fe2(OH)3Cl in aqueous solution : the formation of akaganeite vs goethite.* Corrosion Science, 1997. 39(3): p. 539-553.

[20] Pons E., *Corrosion à long terme du fer et des aciers non ou faiblement alliés dans les sols à dominante argileuse - Caractérisation Physico-chimique et étude électrochimique d'analogues archéologiques*. 2002, Thèse Université de Technologie de Compiègne, p. 239.

[21] Pascal P., *Nouveau traité de chimie minérale*. Vol. Tome 17, premier fascicule. 1967, Paris: Masson. 938.

[22] Cornell R., Schwertmann U., *The iron oxides - Structure, Properties, Occurrences ans Uses*. 2003, Wiley-VCH Verlag: Weinheim. p. 664.

[23] Neff D., et al., *Corrosion of iron archaeological artefacts in soil-2: phase solubility and average corrosion rates.* Corrosion Science, soumis.

[24] North N.A., *corrosion products on marine iron.* Studies in conservation, 1982. 27: p. 75-83.

[25] Neff, D., et al., *Corrosion of iron archaeological artefacts in soil: characterisation of the corrosion system.* Corrosion Science, accepté.

[26] Dillmann P., Mazaudier F., Hoerle S., *Advances in understanding atmospheric corrosion of iron I - Rust characterisation of ancient ferrous artefacts exposed to indoor atmospheric corrosion.* Corrosion Science, 2004. 46(6): p. 1401-1429.

[27] Chitty W.-J., et al., *Long term corrosion resistance of metallic reinforcements in concrete - A study of corrosion mechanisms based on archaeological artefacts.* Corrosion Science, accepté.

[28] Melchers R.E., *Mathematical modelling of the diffusion controlled phase in marine immersion corrosion of mild steel.* Corrosion science, 2003. 45: p. 923-940.

[29] ANDRA, *Référentiel Matériaux Tome 4 La corrosion des matériaux métalliques*. 2001, ANDRA.

[30] Accary A., Haijtink B., *La paléométallurgie - Outil de prévision*. in *Journées de paléométallurgie*. 1983.

[31] Soerensen B., Gregory D., *In situ preservation of artifacts in Nydam Mose*. in *Metal 98 conference on metals conservation*. 1998. Draguignan-Figanières, France: James and James.

Chapitre II
Techniques expérimentales

1. **METHODOLOGIE** 31
1.1. **Description du système de corrosion** 31
1.1.1. L'objet et son altération 31
1.1.2. Les sols 33
1.2. **Etude du transport dans les couches de corrosion** 34
1.2.1. Coefficients de diffusion apparents dans les couches archéologiques 34
1.2.2. Contrôle des cinétiques de corrosion 35

2. **PROTOCOLE EXPERIMENTAL** 35

3. **LES TECHNIQUES EXPERIMENTALES POUR LA CARACTERISATION DU SYSTEME DE CORROSION** 38
3.1. **Analyses des sols** 38
3.2. **Les méthodes d'observations et d'analyses classiques appliquées au corpus** 38
3.2.1. La microscopie optique 39
3.2.2. Les méthodes d'observation et de caractérisation élémentaire par sondes électroniques 39
3.2.2.1. Le microscope électronique à balayage (MEB) couplé à la spectrométrie par dispersion d'énergie (EDS) 39
3.2.2.2. La microsonde de Castaing (EPMA) 40
3.3. **Deux moyens complémentaires de caractérisation structurale : la microdiffraction sous rayonnement synchrotron et la microspectroscopie Raman** 41
3.3.1. La microdiffraction sous rayonnement synchrotron (µXRD) 41
3.3.1.1. Principe 41
3.3.1.2. Utilisation de la ligne de microdiffraction au LURE 42
3.3.1.3. Précision, limites et avantages 43
3.3.2. Les analyses par microspectroscopie Raman (µRaman) 44
3.3.2.1. Principe 44
3.3.2.2. Description de l'appareillage 44
3.3.2.3. Application à l'étude des couches de corrosion archéologiques 46

4. **ETUDE DU TRANSPORT DANS LES COUCHES DE CORROSION** 47
4.1. **Etude du système poreux par porosimétrie mercure** 47
4.2. **Utilisation de traceurs pour observer les transports à l'intérieur des couches d'oxydes** 48
4.2.1. Les immersions dans les solutions aqueuses saturées en NaI 48
4.2.1.1. Mode opératoire 49
4.2.1.2. Obtention des profils de concentrations par cartographie spectrale en EDS-MEB 49
4.2.2. Les immersions dans les solutions aqueuses saturées en oxygène-18 51
4.2.2.1. Mode opératoire 51
4.2.2.2. Investigation de l'élément oxygène-18 avec la microsonde nucléaire 52
i) Principe et appareillage 52
ii) Stratégie et conditions expérimentales 54

Ce chapitre débute par une présentation de la méthodologie qui a été mise en place pour répondre aux objectifs issus de la problématique. Puis les techniques de caractérisation classiquement utilisées en science des matériaux, sur lesquelles s'appuie une grande partie de cette étude, seront détaillés (microscopie optique, microscopie électronique à balayage, spectrométrie EDS, microsonde de Castaing), ainsi que des moyens d'analyses plus spécifiques et complémentaires tels que la microdiffraction sous rayonnement synchrotron et la microspectroscopie Raman. Enfin, l'étude du transport dans les couches de corrosion sera abordée d'une part avec la porosimétrie mercure, d'autre part avec les essais d'immersion dans les solutions aqueuses contenant des traceurs, ainsi que les techniques d'analyses spécifiques qui accompagnent ces essais.

1. METHODOLOGIE

Pour répondre à l'objectif double qui est d'obtenir des éléments de compréhension des mécanismes de formation à très long terme des couches de corrosion et d'évaluer les cinétiques de leur formation, la méthodologie s'articule autour de deux parties.

La première partie de l'étude consiste à évaluer les interactions des différentes composantes du système de corrosion qui conduisent aux faciès d'altération de l'objet à très long terme qui est observée. Elle doit s'accompagner d'une caractérisation précise (au sens large du terme, c'est-à-dire structurale et élémentaire des composés présents, mais aussi leur description morphologique) de chacune de ces parties. La description détaillée de ces différentes parties du système de corrosion conduira à terme à l'établissement d'une typologie qui distinguera les divers faciès de corrosion mis en évidence.
La deuxième partie concerne l'étude des phénomènes de transports dans les couches de corrosion archéologiques. Dans cette partie seront présentées les méthodes mises en œuvre pour obtenir des informations sur la forme et la cinétique des transports, ainsi que pour localiser les réactions de corrosion au sein des couches.

1.1. Description du système de corrosion

1.1.1. L'objet et son altération

Un des moyens pour accéder à une caractérisation fine de l'ensemble du système de corrosion est de conduire une partie des études sur des coupes transversales englobant la totalité de ce système. Rappelons qu'une terminologie adaptée à la description du système de corrosion qui apparaît sous

cette forme a été définit au cours de précédents travaux (cf. Chapitre I § 2.3.1.). C'est cette terminologie que nous nous proposons d'adopter et dont nous rappelons le schéma (Figure 1).
Ainsi, une coupe transversale d'un objet prélevé en motte montre que le système de corrosion se compose d'une partie métallique saine (M), d'une couche de corrosion dense (CPD), d'un milieu transformé (MT) qui correspond à la partie du sol caractérisée par la présence de produits de corrosion du fer qui ont migrés et éventuellement précipités dans cette zone, et enfin le sol (S) contenant le tout et n'ayant à priori subit aucune influence de la dégradation de l'objet.

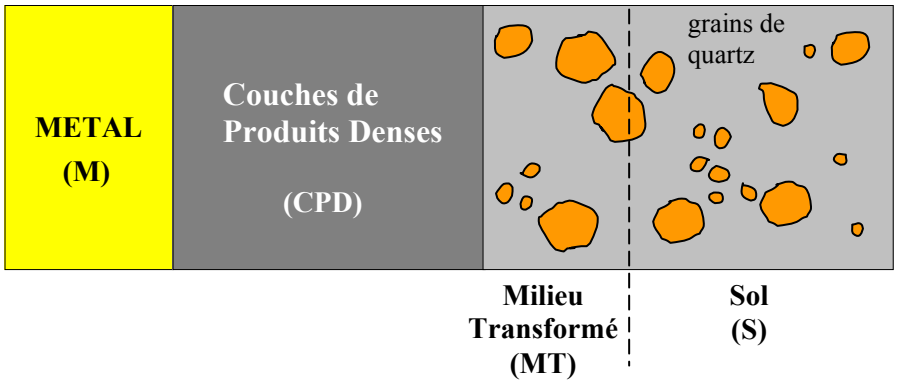


Figure 1 : Terminologie appliquée à la vue transversale du système de corrosion.

La description de la partie métallique concerne la microstructure du substrat. Elle est obtenue en procédant à des attaques métallographiques dont on examine les effets au microscope optique. L'identification des impuretés éventuellement présentes dans le métal (telles que les inclusions) et la détermination des éléments mineurs (teneurs et répartitions) sont étudiés par microscopie optique, et en effectuant des dosages élémentaires par EDS-MEB (avec lequel on procède à des dosages globaux ou localisés) et WDS à la microsonde de Castaing (dosages localisés conduisant à des valeurs absolues).

La caractérisation de la CPD et du MT s'appuie aussi sur les observations au microscope optique (morphologie des couches de corrosion) et sur la détermination des répartitions des teneurs en éléments majeurs et mineurs à l'intérieur de la couche. Un moyen pour percevoir l'évolution des principaux éléments dans la CPD, et par extension dans la globalité du système de corrosion, est de procéder à des cartographies spectrales par EDS-MEB. La taille de la fenêtre d'analyse doit être appropriée de manière à intégrer les hétérogénéités du milieu. Des profils élémentaires peuvent ainsi être obtenus en faisant progresser une fenêtre d'analyse rectangulaire depuis l'interface M/CPD jusque dans le MT (cf. Figure 2). On obtient alors un profil moyenné.

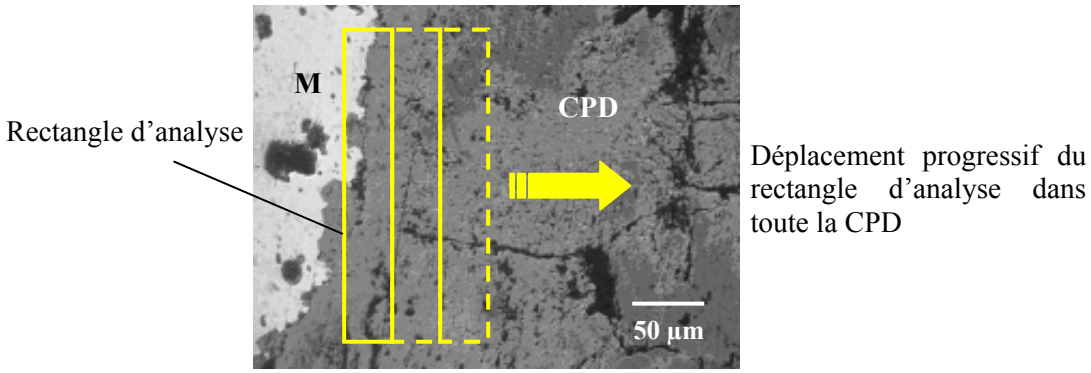


Figure 2 : Mode d'obtention d'une cartographie spectrale de la CPD d'un échantillon.

La détermination de la structure des composés qui constituent la CPD nécessite des méthodes d'analyse adaptées à l'échelle des phases observées. Deux méthodes complémentaires ont été mises à contribution. D'abord la microdiffraction sous rayonnement synchrotron (µXRD) qui permet une caractérisation structurale à l'échelle de quelques dizaines de μm^2. Puis la microspectroscopie Raman autorisant des analyses localisées à l'échelle de quelques μm^2. Les limites ainsi que les avantages et les désavantages de ces techniques seront rappelés par la suite (§ 2.2.3). Notons par ailleurs que les études de caractérisation par µXRD ne sont pas effectuées sur les coupes transversales des échantillons mais sur des lames minces.

1.1.2. Les sols

L'influence de la chimie du milieu d'enfouissement sur la corrosion des objets, et notamment sa contribution à la formation de formes stables de composés constitutifs des couches d'altération, a été largement évoquée dans la partie bibliographique. Les paramètres déterminants sont nombreux et se situent à plusieurs niveaux (complexants disponibles, teneurs en carbonates, teneur en fer, aération…). La caractérisation des sols que nous avons menée est orientée par la volonté de corréler les spécificités chimiques de ces sols à l'aspect du système de corrosion, et en particulier à la nature des faciès observés. Dans ce sens, des analyses ont été menées *in situ*, et complétées par des analyses de prélèvements en laboratoire. Elles consistent à fournir des informations sur le pH, la pression partielle en CO_2 (P_{CO2}), l'alcalinité et enfin les teneurs en fer. Ces paramètres permettrons par la suite d'aborder l'aspect thermodynamique des mécanismes de corrosion en s'appuyant sur des données spécifiques du milieux d'enfouissement des objets étudiés.

L'évaluation des teneurs en fer des eaux du site a été menée en laboratoire sur des échantillons prélevés. Ces teneurs ont été déterminées par ICP-MS.

Les autres paramètres (pH, P_{CO2} et alcalinité) ont été mesurés *in situ* par deux méthodes :

- analyse directe du sol dans lequel l'objet est enfoui
- analyse des eaux collectées du site

Ces méthodes seront détaillées par la suite (§ 2.1).

1.2. Etude du transport dans les couches de corrosion

L'étude du transport des espèces chimiques dans les couches d'oxydes archéologiques comporte un premier aspect lié à l'estimation des cinétiques mises en jeu, et un deuxième aspect qui concerne l'étude de l'hypothèse qui accorde le contrôle des cinétiques de corrosion au transport de l'oxygène dans les couches.

1.2.1. Coefficients de diffusion apparents dans les couches archéologiques

Le premier aspect dépend étroitement de la notion de coefficient de diffusion apparent des espèces chimiques qui migrent à l'intérieur du système poreux. Le caractère « apparent » confère à ce coefficient de diffusion une spécificité liée aux caractéristiques de ce système. Notons dès à présent que la complexité des mécanismes de transport à l'intérieur des couches rend invraisemblable la présence exclusive de phénomènes de diffusion pure. Deux méthodes ont été mises en œuvre pour accéder à une valeur de coefficient de diffusion apparent. Dans la première, il s'agit d'évaluer les paramètres qui caractérisent le système poreux (tortuosité et volume poreux) par la technique de porosimétrie mercure. Dans la deuxième il s'agit d'observer l'évolution au cours du temps de la migration de traceurs à l'intérieur des couches de corrosion. L'allure de cette évolution est intimement reliée à la valeur du coefficient de diffusion apparent que l'on peut par conséquent obtenir de manière expérimentale en s'appuyant sur des modélisations. La migration des espèces chimiques sera matérialisée par des profils de concentration issus de cartographies spectrales par EDS-MEB obtenues sur des coupes transversales. D'un point de vue pratique, la méthode consiste à immerger le système de corrosion dans une solution aqueuse saturée avec l'espèce chimique constituée en marqueur. C'est l'iodure de sodium (NaI) qui a été choisi pour servir de marqueur. Ce choix comporte plusieurs raisons. D'abord, la détection et le dosage par EDS-MEB de ces éléments ne présente pas de difficulté pour des teneurs de l'ordre du pour-cent (raie de l'iode L_α= 3,937 keV). Puis, l'importance du transport de l'oxygène à l'intérieur des couches de corrosion suggérée par les différentes hypothèses sur les mécanismes (Cf. Chapitre I) nous a conduit à orienter le choix vers un marqueur dont les caractéristiques de diffusion puissent être comparables à celles de l'oxygène. C'est le cas du NaI dont

le coefficient de diffusion dans l'eau à température ambiante est semblable à celui de l'oxygène (D_{NaI} = 1,7.10^{-9} m^{2}s^{-1}, D_{O2} = 1,6.10^{-9} m^{2}s^{-1}).

1.2.2. Contrôle des cinétiques de corrosion

Une des manières de valider l'hypothèse qui prête au transport de l'oxygène dans les couches le contrôle des cinétiques de corrosion est d'observer la localisation des réactions électrochimiques qui impliquent l'oxygène à l'intérieur de ces couches. L'étude consiste à suivre la migration de l'oxygène sous forme dissoute dans le système poreux en fonction du temps en immergeant des couches d'oxyde dans une solution aqueuse saturée avec de l'oxygène marqué. L'oxygène-18 (^{18}O) est le marqueur isotopique *ad hoc* pour cette série d'expériences. Des profils de concentration obtenus à la microsonde nucléaire permettent d'accéder à une répartition spatiale des phases composées d'^{18}O qui ont précipité dans la couche et qui témoignent de la réduction de l'oxygène.

Le protocole expérimental qui accompagne la méthodologie est présenté dans le paragraphe suivant (Figure 4). Il ne concerne cependant pas l'étude qui traite du transport dans les couches de corrosion. Celle-ci fait l'objet d'une attention particulière dans la partie 3 à laquelle on pourra se reporter pour consulter le protocole expérimental associé.

2. PROTOCOLE EXPERIMENTAL

Le protocole expérimental présenté Figure 4 réunit les différentes études appliquées d'une part aux échantillons qui constituent le corpus, d'autre part au milieu d'enfouissement, avec les techniques expérimentales associées.
Les objets sont prélevés en motte afin de conserver le système de corrosion dans son intégralité. La Figure 3 illustre un exemple d'objets collectés. Les prélèvements ont été accompagnés des mesures de sol *in situ* (cf. § 3.1).

Figure 3 : Clous prélevés avec du sol adhérent.

Aucun traitement n'est appliqué aux objets jusqu'à l'étape de l'échantillonnage. Pour celle-ci on procède à une découpe à l'aide d'une scie dotée d'une lame diamantée. Les échantillons sont par la suite enrobés à froid et sous vide primaire dans une résine de type époxy.

Pour la plupart des analyses évoquées précédemment, les échantillons ont besoin de la même préparation, à savoir l'obtention d'une coupe transversale à partir des exemplaires enrobés. Cette coupe est alors dégrossie sous éthanol au papier abrasif carbure de silicium (SiC, grades 80 à 4000) puis polie à la pâte diamantée (3 et 1 µm, lubrifiée à l'éthanol). L'utilisation de l'éthanol dans les étapes de préparation de la surface de l'échantillon permet de limiter le phénomène de reprise de corrosion qui apparaît lorsque le lubrifiant utilisé est l'eau.
Une grande partie des techniques expérimentales peut être exploitée sur les échantillons ainsi préparés. Notons que l'étude de la surface sous faisceau d'électrons incidents (MEB, EPMA) nécessite que la section transversale soit conductrice afin de permettre l'évacuation des charges. Pour ces analyses, une couche de carbone d'une épaisseur moyenne de 20 nm est donc pulvérisée sur l'ensemble de la surface polie.

Les analyses par µXRD nécessitent une mise en forme de l'échantillon particulière. En effet, les échantillons sont étudiés en transmission (cf. § 3.2.3), et doivent donc présenter une épaisseur adaptée. Pour les expériences menées sur la ligne D15, l'épaisseur de l'échantillon doit être de l'ordre de 50 micromètres. Le mode de préparation associé à l'obtention des lames minces est le suivant :

- prélèvement d'une section transversale sur l'objet (idem que pour la préparation classique).
- adhésion de la section transversale à une lame en verre à l'aide d'un adhésif spécifique (baume du Canada). Cet adhésif offre la particularité de se dissoudre à l'éthanol.
- polissage jusqu'à l'épaisseur désirée (~50 µm).
- le système lame+section polie est collée sur du scotch Kapton (film polyamide) transparent aux rayons X.
- la lame est escamotée en plongeant l'ensemble dans l'éthanol.

Au terme de la préparation, l'échantillon se compose de la section polie et du Kapton auquel elle adhère.

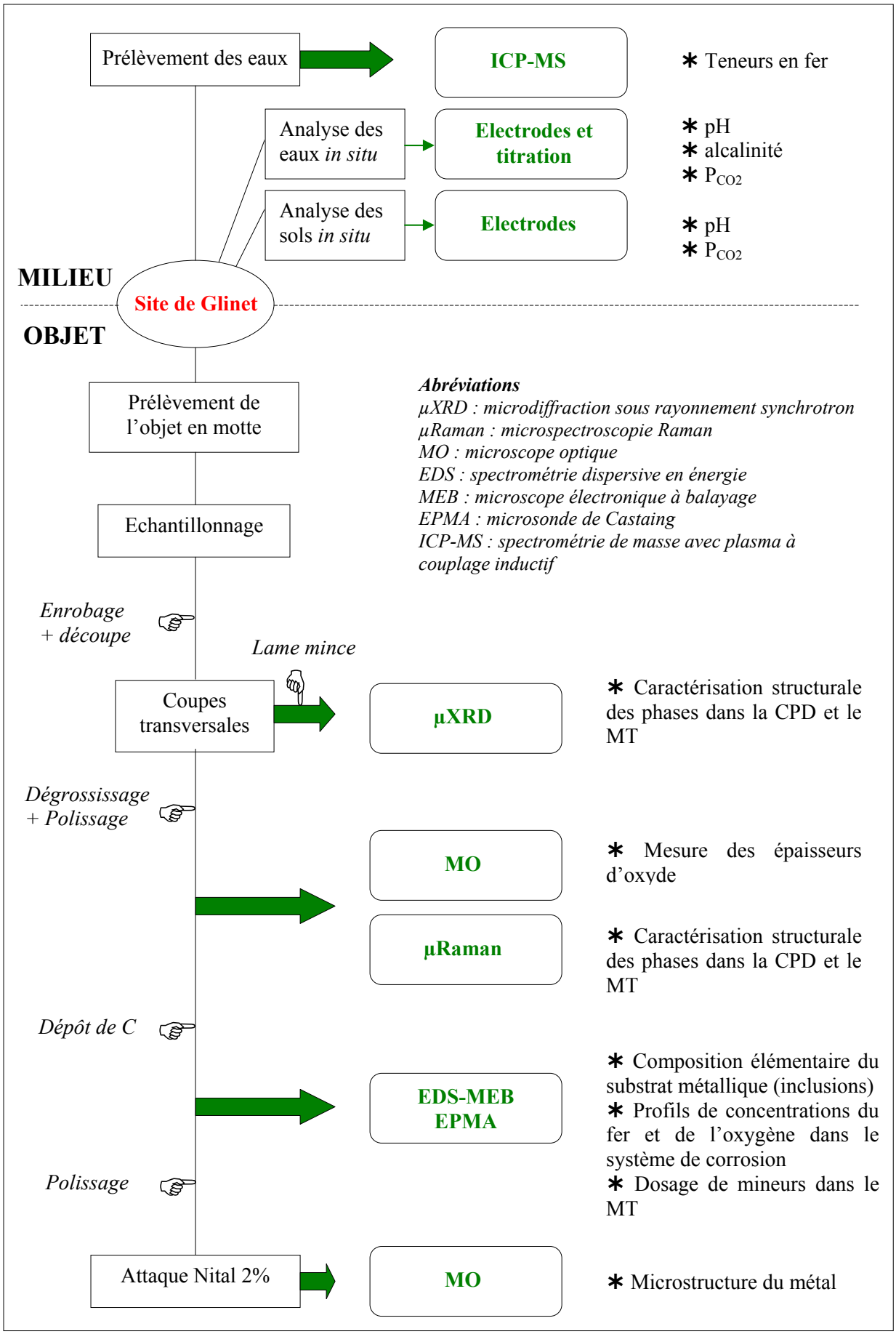


Figure 4 : Mode opératoire pour la caractérisation du système de corrosion.

3. LES TECHNIQUES EXPERIMENTALES POUR LA CARACTERISATION DU SYSTEME DE CORROSION

3.1. Analyses des sols[1]

Les mesures de pH ont été effectuées avec des électrodes ISFET, calibrées avec des solutions tampons de 7 et 10. Les mesures de P_{CO2} ont, quant à elles, été effectuées avec des électrodes conçues par Microelectrodes. La technologie de ces électrodes permet de procéder aux mesures dans des échantillons d'eau, mais aussi directement dans le sol. L'alcalinité est obtenue dans des échantillons d'eau par titration dans une solution de HCl.

La procédure de prélèvement des eaux du site est représentée sur la Figure 5. Elle consiste à faire pénétrer un tube en plastique rigide, contenant des perforations latérales, à une profondeur de 1 m dans le sol. En quelques heures, l'eau présente dans le milieu pénètre dans le tube par les orifices. Chaque échantillon d'eau prélevée est préalablement filtré avant de subir les analyses. Une partie de l'eau est échantillonnée avec une addition de 0,2 mL de HNO_3 à 65 % afin d'être étudiée en ICP-MS[2].

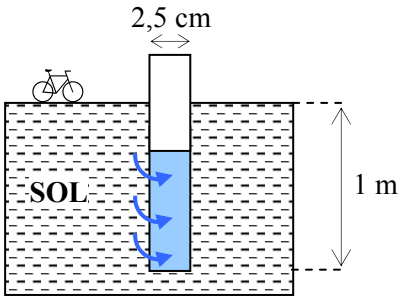


Figure 5 : Mode de collecte des eaux du site.

3.2. Les méthodes d'observations et d'analyses classiques appliquées au corpus

Le microscope optique (MO) et le microscope électronique à balayage (MEB) sont les deux principaux moyens d'observations qui ont été utilisés au cours de cette étude. Le premier est employé en particulier pour la détermination de la microstructure des substrats métalliques révélée avec des réactifs adéquats. Le deuxième, outre l'observation à très fort grossissement en imagerie par électrons secondaires, a été exploité en imagerie par électrons rétrodiffusés.

Les analyses élémentaires ont été menées en partie par spectrométrie dispersive en énergie (EDS) couplée au MEB, et en partie par la microsonde électronique (EPMA).

[1] Collaboration avec H. Mathiessen, COST-G8 WG3, STMS.
[2] Collaboration avec C. Mariet, Laboratoire Pierre Süe (CEA-CNRS UMR 9956, Saclay).

3.2.1. La microscopie optique

L'observation des différentes parties du système de corrosion sur des coupes transversales est réalisée avec un microscope optique du type Jenapol doté d'un assortiment de quatre objectifs à grossissements ×3.5, ×10, ×20 et ×50. Les observations sont faites en lumière blanche. Un appareil photo numérique est associé au microscope (Cool Pix 4500, avec une résolution de 1600x1200 pixels).
Les observations au microscope optique accompagnent également les études métallographiques qui s'appuient sur l'attaque chimique des échantillons, dont les surfaces ont été préalablement polies, avec des réactifs appropriés qui mettent en évidence les contours des grains, les sous-structures, les précipités, les éléments en solution solide dans le métal, etc. Le protocole d'utilisation des réactifs s'articule en 3 temps : répartition uniforme du réactif sur la surface polie, maintient de l'attaque pendant quelques secondes, puis rinçage à l'eau et à l'éthanol. Le temps d'attaque varie en fonction du matériau étudié et du réactif choisi. Le principal réactif métallographique utilisé ici est le Nital à 2% (2 volumes d'acide nitrique concentré pour 100 volumes d'éthanol). Ce réactif permet d'évaluer les teneurs en carbone dans le métal en effectuant des études comparatives avec un atlas de métallographie [1]. De plus, il révèle les formes sous lesquelles se présente le carbone (cémentite, lamelles de graphite…).

3.2.2. Les méthodes d'observation et de caractérisation élémentaire par sondes électroniques

3.2.2.1. Le microscope électronique à balayage (MEB) couplé à la spectrométrie par dispersion d'énergie (EDS)

Le MEB est employé pour l'observation, à l'échelle de quelques micromètres, en imagerie par électrons secondaires et en imagerie par électrons rétrodiffusés. Cette dernière est un moyen pour discriminer, par effet de contraste, les phases en présence qui se distinguent au niveau de leur densité atomique (c'est le cas de la magnétite et de la goethite par exemple). L'analyse élémentaire est quant à elle obtenue par le couplage du MEB avec système d'analyse de rayons X.
Les analyses EDS-MEB ont été faites à l'aide d'un Stereoscan 120 de Cambridge Instruments avec une tension d'accélération de 15 keV. Le détecteur est du type Si(Li) et comporte une fine fenêtre de béryllium. Cette configuration permet d'atteindre de bonnes limites de détection pour les éléments $Z > 11$. Les éléments majeurs tels que le Fe ou le Si peuvent être détectés jusqu'à 0,5 $\%_{mas}$ dans un environnement d'oxyde, avec environ 1 $\%_{mas}$ d'erreur relative. Par ailleurs, la quantification de l'oxygène est fiable avec une erreur relative d'environ 2 $\%_{mas}$, le détecteur ayant été calibré à l'aide d'échantillons de références représentatifs de la composition des produits de corrosion communément rencontrés (tels que Fe_2O_3 et Fe_3O_4).

3.2.2.2. La microsonde de Castaing (EPMA)[3]

La microanalyse élémentaire au moyen de la microsonde électronique est fondée sur la spectroscopie des rayons X caractéristiques émis par un échantillon lorsqu'il est soumis à un faisceau incident d'électrons. Depuis sa mise en œuvre en 1951 par Castaing, ce système est couramment utilisé pour l'étude des matériaux. Ses principes, ainsi que l'instrumentation associée, ont été décrits dans de nombreux ouvrages auxquels ont pourra se reporter [2].

L'appareil utilisé pour notre étude est une microsonde électronique SX100 conçue par CAMECA et disponible au laboratoire CAMPARIS (Université Pierre et Marie Curie, Paris VI). Il dispose d'un système de détection par dispersion de longueurs d'onde (WDS). Ce système est formé de quatre cristaux monochromateurs dont chacun est associé à une gamme énergétique spécifique (Tableau 1).

Les conditions expérimentales pour l'ensemble de nos analyses sont les suivantes :

- tension d'accélération 15 keV
- courant de sonde 40 nA
- taille de la sonde 2×2 μm^2

Nom	**Nature**	**Gamme énergétique mesurable**	**Distance réticulaire** (Å)
LIF	Fluorure de lithium	3.8 keV < E < 14 keV	4.03
PCI	Cristal multicouche w/Si	250 eV < E < 940 eV	60
PET	Appartient à la série des acides phtaliques	1.7 keV < E < 6.5 keV	8.75
TAP	Appartient à la série des acides phtaliques	590 eV < E < 2 .2 keV	25.74

Tableau 1 : Caractéristiques des cristaux analyseurs de la microsonde de Castaing (Laboratoire CAMPARIS, Paris VI).

La quantification des éléments par cette technique est absolue. Le choix des éléments dont on programme le dosage se fait à priori, ce qui implique la nécessité de posséder une bonne connaissance de la composition de l'échantillon avant de procéder à son étude par WDS. Ainsi une investigation préalable par EDS-MEB est souhaitable. Elle permet aussi la sélection de standards adéquats qui vont être utilisés pour calibrer l'appareillage. Ceux-ci sont dans notre cas du type oxydes ou oxyhydroxydes de fer.

Les limites de détection sont de l'ordre de 100 ppm pour les éléments tels que le phosphore et le silicium dosés dans le substrat métallique, avec une erreur relative de 4 %. En ce qui concerne les

[3] Collaboration avec le laboratoire CAMPARIS, Paris VI.

éléments dosés dans un environnement oxydé (phases denses de corrosion), l'erreur relative est de l'ordre du pourcent. Elle est d'environ 2 % pour l'oxygène et d'environ 1 % pour le fer.

3.3. Deux moyens complémentaires de caractérisation structurale : la microdiffraction sous rayonnement synchrotron (µXRD) et la microspectroscopie Raman (µRaman)

L'aspect complémentaire de ces deux moyens de caractérisation structurale a fait l'objet d'une réflexion particulière dans de récents travaux. C'est pourquoi nous ne rappellerons ici que les principales propriétés, avantages et désavantages, qui contribuent à cette complémentarité. De même, ces deux moyens de caractérisation ont été utilisés ici en intégrant les études préalables, à l'horizon de problématiques similaires, dont nous nous sommes inspirés pour l'application spécifique à l'étude des couches de corrosion archéologiques.

3.3.1. La microdiffraction sous rayonnement synchrotron (µXRD)

3.3.1.1. Principe

Le phénomène de diffraction correspond aux interférences constructives provoquées par un rayonnement photonique, suivant des directions qui dépendent de la structure cristalline analysée lorsque celle-ci est traversée par le rayonnement X incident. Ces directions sont liées à la périodicité du motif cristallin et sont données par la loi de Bragg :

$$n \lambda = 2 d_{hkl} \sin \theta$$

λ est la longueur d'onde du rayonnement incident
θ est l'angle de diffraction
d_{hkl} sont les distances interréticulaires des plans cristallins du matériau
n est un facteur de proportion entier positif.

Les tâches de diffraction enregistrées par un détecteur approprié permettent de remonter à la structure du matériau analysé.

3.3.1.2. Utilisation de la ligne de microdiffraction au LURE

Les analyses ont eu lieu sur la ligne D15 du Laboratoire pour l'Utilisation du Rayonnement Electromagnétique (LURE, Orsay, France) associée à l'anneau de stockage DCI [3].

Le faisceau blanc de la ligne D15 est focalisé et monochromatisé par une lentille multicouche de Bragg Fresnel en carbone/tungstène (λ = 0.08857 nm) sur une surface de 20 × 20 μm^2 [4] . Les analyses ont été menées en transmission sur des lames minces dont le mode de préparation à partir de coupes transversales a été décrit précédemment (§ 2). Au LURE, trois lentilles correspondant à 6, 10 et 14 keV sont disponibles. L'épaisseur des lames minces est d'environ 50 µm, par conséquent il est nécessaire de travailler à une énergie de 14 keV malgré la présence incommodante du phénomène de fluorescence X du fer. En effet, c'est à cette énergie que le rendement des photons transmis à travers l'épaisseur donnée est optimisé [5].

Les photons transmis sont collectés par un détecteur bidimentionnel de type *image plate* (conçu par FUJI) positionné derrière la lame mince à une distance d'environ 10 cm. A cette distance les photons impressionnent l'*image plate* sous forme de cercles concentriques dans les directions angulaires 2θ caractéristiques de la structure des principales phases constitutives des produits de corrosion du fer.

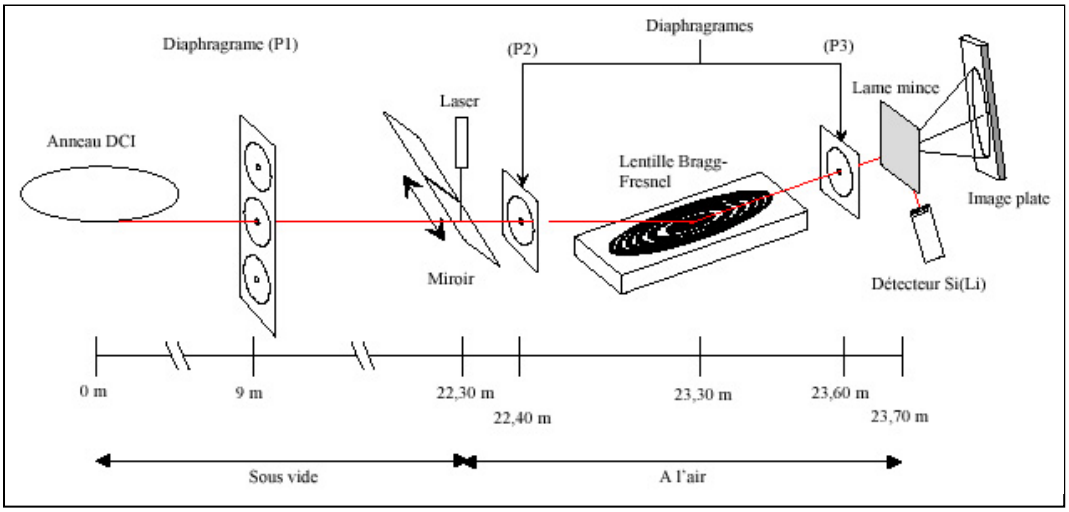


Figure 6 : Schéma du montage expérimental de la ligne D15 (LURE).

Ces cercles concentriques sont visibles après une opération de numérisation avec un scanner via le programme Image Quant développé par Molecular Dynamic (taille de pixel : 100 × 100 μm^2). L'étape suivante consiste à intégrer circulairement les cercles de diffraction avec le logiciel FIT2D, développé par l'European Synchrotron Radiation Facility [6], afin d'obtenir des spectres de diffraction I = f (2θ). Notons que le programme réalise l'intégration circulaire avec un pas de 0,04° pour un détecteur placé à 10 mm de l'échantillon ce qui contribue à une erreur angulaire de 0,01° dans notre cas. Les spectres

de diffraction sont exploités avec le programme DIFFRACT+ qui permet de corréler la position des pics avec des pics de références fournis par la bibliothèque JCPDF.

3.3.1.3. Précision, limites et avantages

La calibration de la distance échantillon/détecteur, est obtenue avec un capillaire contenant une poudre de référence (silicium). L'erreur d'estimation peut être considérée comme négligeable.
L'expression de l'incertitude qui porte sur d peut, quant à elle, être déduite de la dérivation de la loi de Bragg :

$$\Delta d/d = \Delta\lambda/\lambda + \Delta\theta \text{ cotan } \theta$$

Avec la multicouche de la lentille utilisée, compte tenu de sa bande passante, l'erreur sur la longueur d'onde est de l'ordre de 2 %. En considérant l'erreur angulaire évoquée précédemment, on obtient :

$$\Delta d/d = 0{,}04 + 0{,}01 \text{ cotan } \theta$$

Notons que l'ajout d'un monochromateur pour réduire l'erreur liée à la bande passante de la lentille n'est pas envisageable en raison du faible nombre de photons que l'on obtiendrait en fin de ligne [4].

Les limites de la microdiffraction sur D15 sont donc en partie liées à la brillance relativement faible de l'anneau DCI. Nous l'avons vu pour l'erreur liée au paramètre d. C'est aussi le cas pour la taille du faisceau (20×20 μm^2) que l'on ne peut réduire sous peine de conduire à une quantité de photons insuffisante. A cela, on peut ajouter une résolution angulaire plus faible au regard des techniques de diffraction plus classiques. Ajoutons que l'identification des phases amorphes par cette technique est relativement difficile, même si les raies qui présentent une largeur importante témoignent de la présence de ces phases. A titre d'indication, les temps de pose requis sont de l'ordre de 30 mn pour chaque spectre.

Cependant, l'utilité de la microdiffraction sous rayonnement synchrotron pour identifier et localiser des phases dans des échantillons métalliques corrodés ou pour appréhender la structure locale de revêtements ou de couches d'oxydes a été illustrée de nombreuses fois [7-9]. Cette méthode d'analyse constitue en fait un moyen d'investigation privilégié quand l'épaisseur et la complexité des phases en présence ne permet pas de mettre en œuvre la diffraction des électrons (microscopie électronique à transmission) ou que l'état de surface des oxydes à étudier empêche l'utilisation efficace de la diffraction des rayons X en incidence rasante pour obtenir une information sur la localisation en profondeur comme c'est le cas pour les échantillons du corpus. De plus, c'est le seul moyen

d'identifier des phases totalement inconnues (par opposition à la spectroscopie Raman, cf. § 3.3.2).

3.3.2. Les analyses par microspectroscopie Raman (µRaman)

L'emploi du µRaman dans la caractérisation des couches de corrosion archéologiques a été abordée en détail dans de récentes études [10, 11]. Un travail important d'élaboration et de synthèse d'une base de données est notamment consultable dans la littérature [5]. Nous nous limiterons par conséquent, après une brève description du principe de la technique et de l'appareillage utilisé, à présenter les éléments essentiels que nécessite l'identification des phases par µRaman.

3.3.2.1. Principe

La diffusion Raman repose sur l'effet produit par l'excitation monochromatique d'un composé lorsqu'elle est appliquée à une fréquence supérieure à la fréquence de vibration des liaisons moléculaires. Une partie des photons diffusés de manière inélastiques comporte une fréquence différente de celle de la radiation incidente (la diffusion est alors caractérisée de Raman Stokes ou de Raman anti-Stokes suivant que la fréquence des photons diffusés est respectivement inférieure ou supérieure à la fréquence du rayonnement incident).

3.3.2.2. Description de l'appareillage

Les analyses ont eu lieu au LADIR[4] et au C2RMF[5] sur un spectromètre Raman Jobin-Yvon Horiba (LabRam Infinity). Le schéma de l'appareillage a été reproduit Figure 7.

La source utilisée est un laser Nd : YAG doublé, de longueur d'onde 532 nm. Le faisceau ainsi constitué est focalisé sur l'échantillon avec un microscope du type Olympus doté des grossissements ×10, ×50 et ×100 (et servant par ailleurs au repérage grâce à une caméra CCD associée au système). Notons qu'au grossissement ×100, la surface de la zone analysée est d'environ 3 μm^2. La puissance du faisceau est donc liée à la focalisation, mais aussi au filtre de puissance intercalé devant le laser. Les filtres de puissance sont utilisés pour moduler l'intensité du faisceau incident (Tableau 2).

[4] LADIR : Laboratoire de Dynamique Interactions et Réactivité, UMR 7075 CNRS – Université Pierre et Marie Curie Paris VI, 2 rue Henri Dunant, 94320 Thiais.
[5] C2RMF : UMR CNRS 171, 6 rue des Pyramides, 75041 Paris Cedex 01.

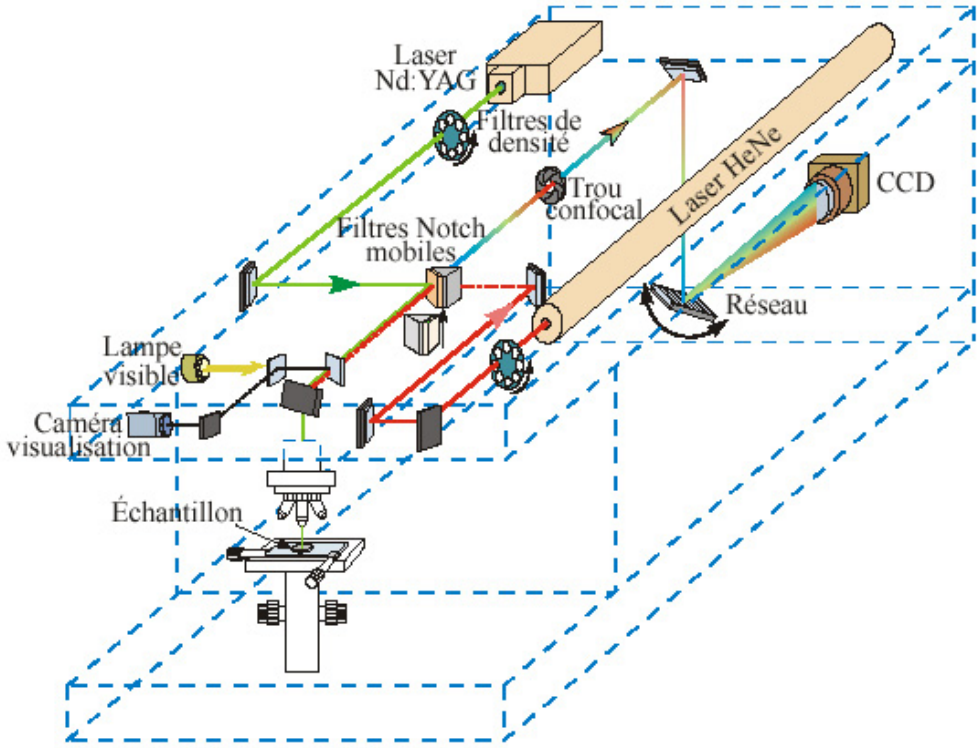


Figure 7 : Schéma du spectromètre Raman LabRam Infinity (schéma L. Bellot-Gurlet).

Filtre	Puissance du faisceau (mW)
-	8,22
D 0,3	3,40
D 0,6	2,08
D 1	0,74
D 1,3	0,39
D 2	0,084
D 3	0,00088
D 4	1,2 µW

Tableau 2 : Puissances du faisceau incident en fonction du filtre de densité intercalé (λ_{laser} = 532 nm).

Un spectromètre constitué d'un réseau de 1800 traits, dont le rôle est de disperser le rayonnement en intervalles de longueur d'onde, est relié à un détecteur multicanal CCD (Charged Coupled Device). Ce détecteur enregistre tous les photons diffusés à chaque longueur d'onde. Un filtre interférentiel Notch a pour objectif l'élimination de la longueur d'onde de la radiation excitatrice. L'acquisition et l'exploitation des spectres sont réalisées avec le logiciel Labspec (Jobin-Yvon Horiba), la résolution du spectromètre est d'environ 2 cm^{-1}.

3.3.2.3. Application à l'étude des couches de corrosion archéologiques

Un certain nombre de données sont disponibles dans la littérature, sous forme de positions des bandes ou de spectres, faisant office de références pour la détermination des phases. Cependant, les origines très diverses des échantillons étudiés (poudres synthétiques, minéraux naturels…) conjuguées à la très grande variété des appareillages utilisés, rend difficile d'établir des comparaisons fiables. Afin de se prémunir de ces incertitudes, une série d'analyses a été entreprise à partir de poudres synthétisées en partie dans notre laboratoire d'après [12], sur l'instrument utilisé pour l'étude. Les spectres des principaux composés susceptibles d'être observés dans les couches de corrosion ont été ainsi obtenus [5]. Nous présentons dans la Figure 8 les spectres de références de la magnétite, de la goethite et de la maghémite, assortis des valeurs de nombre d'onde (exprimées en cm^{-1}) correspondant aux pics principaux.

L'échauffement de la surface du matériau analysé doit être pris en compte, car il peut susciter un changement de phase sous le laser. A titre d'indication, un laser d'une puissance de 8 mW focalisé sur une surface de diamètre 3 µm induit une irradiance de 3.10^8 W/m^2 [5]. La transformation de la magnétite en hématite sous l'effet de la chaleur a en particulier été étudiée [13]:

$$Fe_3O_4 \xrightarrow{200\ °C} \gamma\text{-}Fe_2O_3 \xrightarrow{400\ °C} \alpha\text{-}Fe_2O_3$$

En ce qui concerne notre étude, l'ensemble des spectres a été obtenu en intercalant un filtre de densité D 1,3. Cependant, à chaque fois que l'on a observé l'apparition de la maghémite, l'obtention d'un spectre avec un filtre de densité supérieur (D 2) a été entrepris sur une zone identique afin de confirmer la présence de cette phase.

Ce phénomène d'échauffement s'ajoute à quelques autres inconvénients de la méthode tels que la difficile interprétation des spectres lorsque les pics se superposent (cas du mélange de phase à l'échelle de quelques micromètres) ou les déplacements des pics dus à la présence d'éléments étrangers dans la phase observée. Dans ce sens, les spectres associés à la sidérite comportent souvent des contributions équivoques, et l'absence de référence pour cette phase implique une incertitude non négligeable dans son diagnostic.

Cependant, outre l'échelle d'analyse structurale micrométrique que permet la spectroscopie Raman, cette technique d'analyse offre une grande souplesse d'utilisation, notamment du fait que les échantillons ne nécessitent pas de préparation spécifique (une surface plane est cependant requise).
Les quelques limites évoquées ci-dessus montrent l'importance de l'utilisation conjointe des deux techniques d'analyses structurales fines que sont la µXRD et le µRaman.

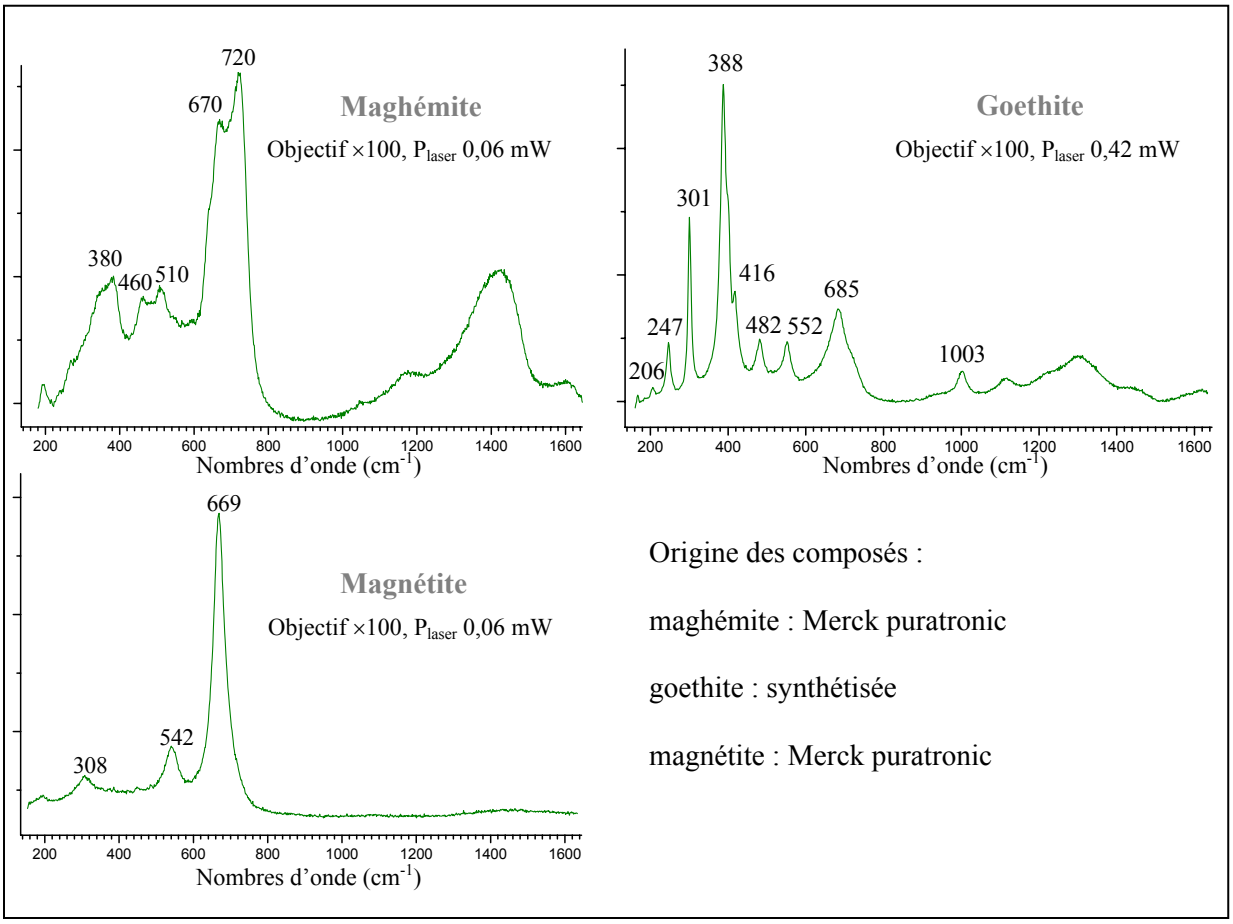


Figure 8 : Spectres de références obtenus sur le spectromètre Raman utilisé pour l'étude.

4. ETUDE DU TRANSPORT DANS LES COUCHES DE CORROSION

Cette partie est consacrée aux méthodes employées pour étudier le transport dans les couches de corrosion archéologiques, et notamment les techniques expérimentales qui leur sont associées. Elle débute par une brève description de la porosimétrie mercure, puis aborde les essais d'immersion dans les solutions aqueuses.

4.1. Etude du système poreux par porosimétrie mercure

Pour les essais de porosimétrie mercure, sur l'échantillon choisi, la partie correspondant au sol (déterminée par la présence de grains de quartz en quantités importantes) doit être dans un premier temps grattée. Dans un deuxième temps, des écailles d'oxyde sont prélevées.

Figure 9 : Ecailles d'oxyde prélevées sur l'échantillon GL94-102.

Pour les expériences, les pores doivent être vidés de l'eau qu'ils contiennent afin que le Hg puisse y pénétrer. La méthode utilisée pour cette étape de préparation a été de procéder à la lyophilisation des échantillons après avoir effectué un gel à l'azote liquide. Notons par ailleurs qu'un des inconvénients de cette méthode est de conduire éventuellement à un endommagement des pores. Les essais correspondent à la porosimétrie mercure par intrusion. On pourra se reporter aux données disponibles dans la littérature pour une description plus détaillée [14]. Dans cette méthode, on procède par incréments de pression. A chaque incrément la quantité de Hg introduite est mesurée. On obtient le diamètre accessible des pores (noté r) avec la valeur de la pression (notée p) par l'équation de Washburn :

$$p \times r = - 2 \gamma \cos \theta$$

où γ et θ sont des constantes (respectivement la tension superficielle du liquide et l'angle de mouillage). La machine utilisée est une Metrometrics Autopore III 9420, les données sont traitées par le logiciel Win9400 série v2.00. A titre indicatif, la pression de mercure introduite dans le pénétromètre est comprise entre 0,002 et 420 mbar.

4.2. Utilisation de traceurs pour observer les transports à l'intérieur des couches d'oxydes

4.2.1. Les immersions dans les solutions aqueuses saturées en NaI

La première série d'expériences s'appuie sur des essais d'immersion dans des solutions aqueuses saturées, avec du NaI constitué en traceur, pour observer le transport des espèces chimiques à l'intérieur des produits de corrosion.

4.2.1.1. Mode opératoire

La préparation des échantillons ainsi que le déroulement des essais ont été reportés sous forme de schéma sur la Figure 10.

Plusieurs échantillons sont prélevés sur le même objet, en préservant intégralement le système de corrosion. L'objectif des essais est d'observer la migration des marqueurs dans la solution aqueuse qui est présente à l'intérieur du système poreux. Par conséquent ce dernier doit être au préalable vidé de l'eau qu'il comporte afin de la remplacer par la solution d'immersion. C'est pourquoi les couches d'oxydes doivent être séchées dans un premier temps. Pour ce faire, le maintien des échantillons dans une étuve à 50°C pendant quelques jours c'est révélé suffisant. Le système M/CPD/MT est par la suite entièrement enrobé à chaud (résine époxy). Une découpe parallèle à la succession des couches d'oxydes, au niveau du MT, permet de faire apparaître la surface qui sera mise en contact avec la solution saturée en NaI. En bordure de cette surface, les vides qui ont accompagné la rétractation de la résine à certains endroits sont comblés avec un adhésif instantané (cyanoacrylate) afin d'éviter les infiltrations latérales pendant l'immersion dans la solution. Après un dégrossissage au papier SiC sous Kerdane®, un léger micrograttage de la surface de l'échantillon est parfois nécessaire afin de libérer les pores superficiels obstrués au cours de la découpe et du polissage.

Dans un premier temps, les échantillons sont immergés dans une solution aqueuse complètement désionisée pendant plusieurs heures. Cette étape préliminaire est nécessaire afin de remplir le système poreux par convection sans la présence des marqueurs. Puis dans un second temps, les échantillons sont immergés dans la solution saturée en NaI, et conservés pendant des temps différents, variant de 1h à une semaine.

4.2.1.2. Obtention des profils de concentrations par cartographie spectrale en EDS-MEB

A la fin de chaque essai, une coupe transversale est obtenue afin de procéder à l'investigation des marqueurs dans les couches par analyse EDS-MEB. La méthodologie adoptée consiste à établir des profils de concentrations à partir de cartographies spectrales. Les fenêtres d'analyse qui correspondent à ces cartographies sont rectangulaires de taille $30 \times 900\ \mu m^2$ et positionnées de manière parallèle à l'interface M/CPD. Cette taille de fenêtre permet de s'affranchir des hétérogénéités de la couche en moyennant les quantifications élémentaires. La constitution d'un profil de concentrations Na et I résulte du déplacement des fenêtres d'analyse sur l'ensemble de la couche d'oxydes.

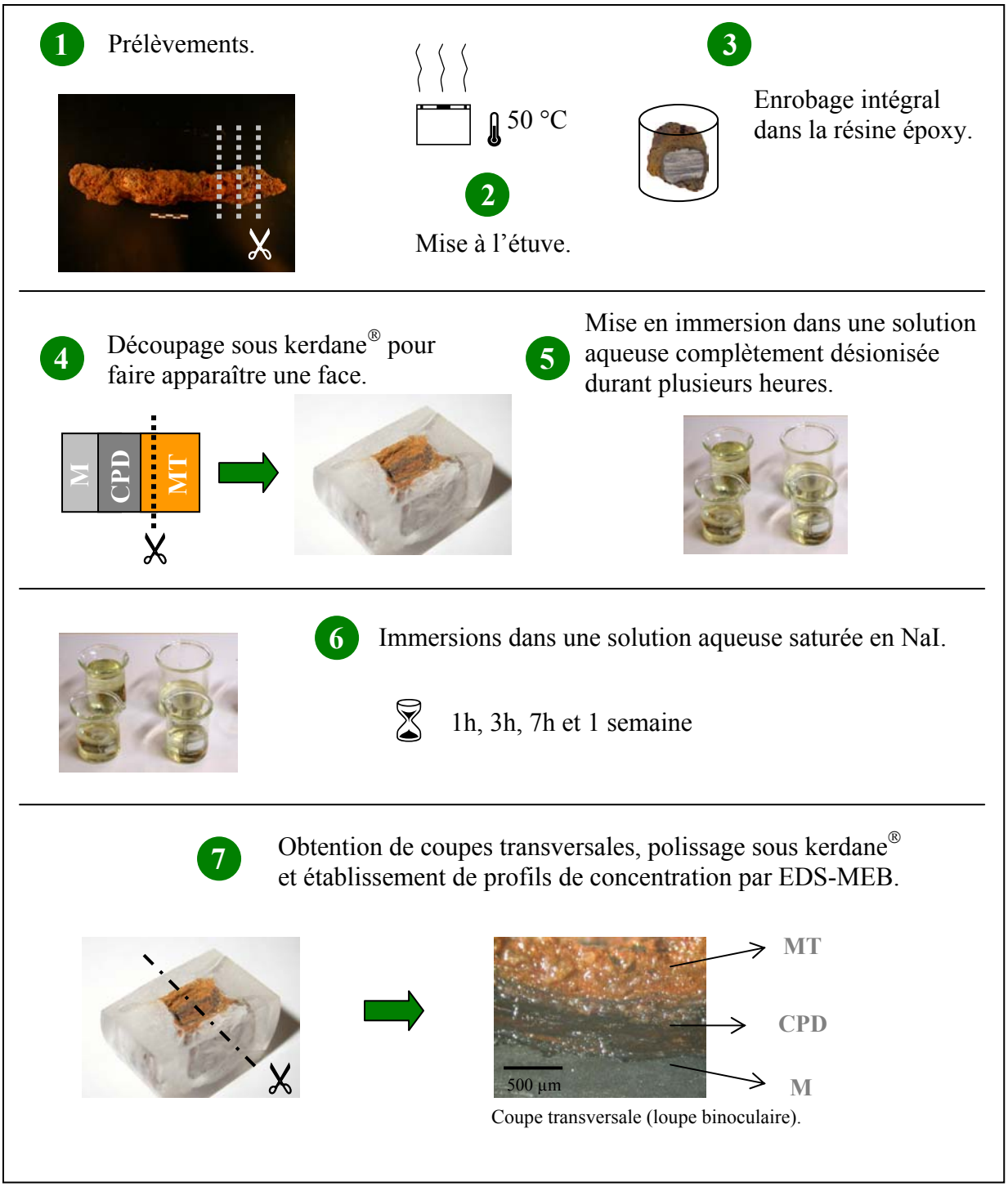


Figure 10 : Protocole expérimental des essais d'immersion dans les solutions saturées en NaI.

4.2.2. Les immersions dans les solutions aqueuses saturées en oxygène-18

Cette série d'expériences a pour objectif d'observer directement le comportement de l'oxygène à l'intérieur des couches de corrosion archéologiques. Elle s'appuie sur le même principe que les essais d'immersion dans les solutions saturées en NaI, à savoir observer à partir de coupes la répartition des éléments qui ont migré dans les couches, mais en utilisant l'oxygène-18 comme marqueur. L'oxygène-18 est, parmi les trois isotopes stables de l'oxygène, celui dont l'abondance est la plus faible avec l'oxygène-17. Le rapport isotopique naturel qui lui correspond est 0,00204. Sa rareté, ainsi que sa masse, le différencient donc notablement de l'oxygène-16. C'est pourquoi l'oxygène-18 est très employé dans les études qui portent sur des mécanismes microscopiques impliquant l'oxygène. Comme nous allons le voir, la microsonde nucléaire est un instrument particulièrement adapté à l'investigation de cet élément, avec en particulier l'exploitation des Analyses par Réaction Nucléaire (ARN) [15]. L'utilisation de ce type d'analyse est couramment rapportée dans la littérature au sujet notamment de la diffusion de l'oxygène à haute température dans les supraconducteurs, ou des études traitant du transport de l'oxygène dans les oxydes [16] [17] [18].

Dans la suite nous présenterons le mode opératoire des essais d'immersion, avec une description du montage expérimental. Puis la technique d'analyse sera abordée par une présentation de la microsonde nucléaire et des conditions expérimentales.

4.2.2.1. Mode opératoire

A nouveau, plusieurs échantillons ont été prélevés sur un même objet ferreux (GL03-73). Leur préparation est rigoureusement identique à celle qui a été mise en place pour les essais d'immersion présentés dans la partie précédente. Cependant, cette expérience a nécessité la conception d'un montage spécifique constitué de plusieurs enceintes étanches (ou réacteurs) en acier inoxydable. Un schéma de ce montage est présenté Figure 11.

Le dispositif permet dans un premier temps de faire un vide primaire à l'intérieur des réacteurs dans lesquels les échantillons ont été préalablement déposés. Puis un système de vannes permet d'introduire l'eau par dépression, tour à tour dans chacun des réacteurs. Il s'agit d'une eau désionisée ayant subi un dégazage à l'azote. Au terme de cette première étape, les réacteurs contiennent les échantillons immergés dans une solution dégazée et désionisée qui occupe tout le volume.

L'étape suivante consiste à faire pénétrer le gaz constitué d'^{18}O (doté d'une pureté de 94,4 %) en arrêtant le procédé lorsqu'une pression partielle légèrement supérieure à la pression atmosphérique est atteinte à l'intérieur du réacteur (de l'ordre de 1,2 bars). Pendant cette étape le gaz issu de la bouteille d'^{18}O, et dont la pression (2 bars) est supérieure à la pression des réacteurs, opère une « poussée » sur

le liquide. Un système permet l'évacuation de cette eau vers l'extérieur. La quantité d'eau évacuée doit être mesurée afin d'en conserver assez pour maintenir l'échantillon immergé. En fin de manipulation, l'échantillon est immergé dans l'eau dans laquelle peut pénétrer l'oxygène-18 présent sous forme gazeuse dans la partie supérieure du réacteur à une pression partielle de l'ordre de 1,2 bars.

Par la suite, il est possible d'alimenter les réacteurs en ^{18}O de manière indépendante pour corriger les éventuelles chutes de pression inhérentes à des fuites du montage. Par ce procédé le système peut être maintenu à pression constante, grâce à la présence d'un manomètre de contrôle, tout au long de l'expérience d'immersion. A chaque fin d'expérience un des réacteurs peut être ouvert de manière indépendante. Ainsi, les échantillons ont été conservés dans trois réacteurs pendant 4, 11 et 19 semaines.

Au terme de chaque essai, une coupe transversale est obtenue sur l'échantillon, puis polie dans les mêmes conditions que précédemment. L'étude par microfaisceau à la microsonde nucléaire ne nécessite pas de préparation particulière, hormis un état de surface correct (dégrossissage au papier SiC grade 1200) et une taille d'échantillon limitée à environ 2 cm.

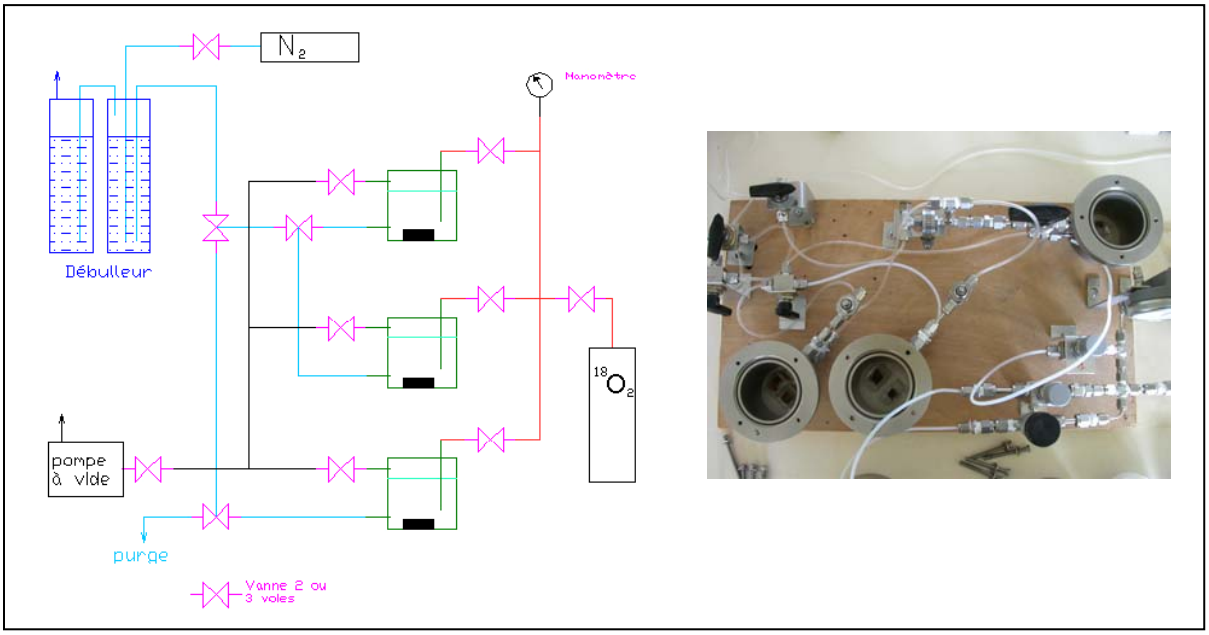


Figure 11 : Schéma et vue partielle du montage pour les essais d'immersion utilisant l'^{18}O pour traceur.

4.2.2.2. Investigation de l'élément oxygène-18 avec la microsonde nucléaire

i) Principe et appareillage

Parmi les principales interactions exploitables à des fins analytiques, l'observation directe de la réaction nucléaire $^{18}O(p,\alpha)^{15}N$ offre la possibilité d'établir des profils de concentrations de l'élément

^{18}O sans risque d'interaction avec les autres isotopes de l'oxygène. En effet, la réaction (p, α) associée à cet élément est exoénergétique et comporte une importante section efficace en comparaison aux réactions associées à l'élément plus lourd ^{16}O qui sont, quant à elles, endoénergétiques. La méthode retenue pour l'ARN est celle basée sur l'établissement des spectres d'énergie des particules chargées issues de la réaction. Ces spectres sont caractéristiques de l'élément cible et de sa profondeur. Un programme de simulation (SIMNRA version 5.0 [19]) permet d'ajuster les spectres théoriques aux spectres expérimentaux en fonction des conditions expérimentales, et ainsi conduit à la détermination de la quantité d'atomes d'oxygène-18 présents dans l'échantillon. Cette quantité est exprimée en nombre d'atomes par cm^2.

Les analyses ont été réalisées avec la microsonde nucléaire du Laboratoire Pierre Süe (CEA-CNRS UMR 9956, Saclay) dont la description est abordée dans plusieurs publications [20] [21]. Par conséquent, nous nous limiterons à présenter brièvement ses principales composantes.

Dans cet appareillage, deux lignes de microfaisceau équipent un accélérateur électrostatique de type Van de Graff simple étage (KN-3750 du constructeur HVEC) pouvant délivrer des faisceaux d'ions $^1H^+$, $^2H^+$, $^3He^+$ et $^4He^+$ accélérés jusqu'à 3,75 MeV. La ligne à 90° est dédiée à l'étude des échantillons inactifs. Elle comporte un système de focalisation (doublet électromagnétique type Heidelberg) et de balayage du faisceau. La chambre d'analyse est équipée d'un porte-échantillons associé à un goniomètre de précision. Deux caméras servent à l'observation, l'une d'entre elles est connectée à un microscope optique qui permet un grossissement × 400. Plusieurs types de détecteurs sont disponibles. Pour la détection des particules chargées nous avons utilisé un détecteur annulaire (angle de détection moyen 170°).

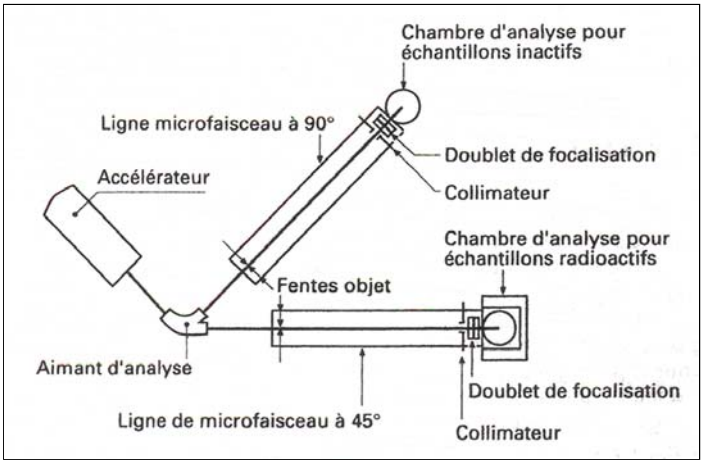


Figure 12 : Schéma descriptif de la microsonde nucléaire du Laboratoire Pierre Süe (CEA-CNRS - Saclay, France), d'après [20].

ii) Stratégie et conditions expérimentales

La stratégie adoptée pour l'étude de l'^{18}O dans les CPD est l'acquisition de profils correspondant à des rectangles d'analyses de 100 × 10 μm^2 que l'on a fait évoluer de manière parallèle aux couches de corrosion, depuis l'interface M/CPD jusque dans la partie externe de la CPD sur coupe transversale.
Le faisceau incident utilisé est un faisceau d'ions ^{+}H monoénergétique à 830 keV. Sa taille est de l'ordre de 3 × 3 μm^2. Le détecteur annulaire pour la collecte des particules α est fixé à 170° de la perpendiculaire à la surface de l'échantillon, sans intercaler de feuille absorbante, avec un angle solide voisin de 70 msr. Cet angle constitue une ouverture relativement large.
La Figure 13 présente l'ajustement du spectre simulé sur le spectre obtenu expérimentalement avec un échantillon standard de $Ta_2{}^{18}O_5$. La contribution due à l'élément ^{18}O apparaît sous forme d'une accumulation significative d'évènements au niveau des hautes énergies (à environ 3,4 MeV). La partie associée aux basses énergies correspond à la contribution énergétique des protons rétrodiffusés (rétrodiffusion Rutherford) avec empilement des énergies. Pour s'affranchir de ces empilements qui induisent l'enregistrement d'évènements non spécifiques à l'interaction avec un atome d'^{18}O, la zone d'intérêt est définie à partir de l'énergie équivalente à deux fois l'énergie maximale issue de la diffusion élastique, puisque les empilements sont essentiellement dus à la superposition de deux évènements (les probabilités pour les empilements d'ordres supérieurs étant très faibles).
Cette modélisation permet de préciser la valeur de l'angle solide du détecteur qui sera utilisée par la suite pour traiter les spectres expérimentaux. Ceux-ci sont modélisés de la même manière que l'oxyde de tantale. Les marches de diffusion élastique sur le spectre RBS donnent une indication sur la stoechiométrie de l'oxyde sondé. Elle doit être confrontée aux données obtenues par spectroscopie Raman afin de permettre un ajustement correct. Le rapport $^{18}O/^{16}O$ est ensuite ajusté afin de modéliser au mieux la partie du spectre correspondant aux particules α issues de la réaction $^{18}O(p,\alpha)^{15}N$. La qualité de l'ajustement est évaluée en comparant, dans le domaine des hautes énergies (2-4 MeV), la quantité totale d'évènements du spectre expérimental associée à la contribution des particules α, à la quantité totale d'évènements du spectre simulé obtenu sur cette partie. La Figure 14 montre l'exemple d'un spectre obtenu sur une partie de la CPD constituée de goethite avec un rapport $^{18}O/^{16}O$ de 0,0031.

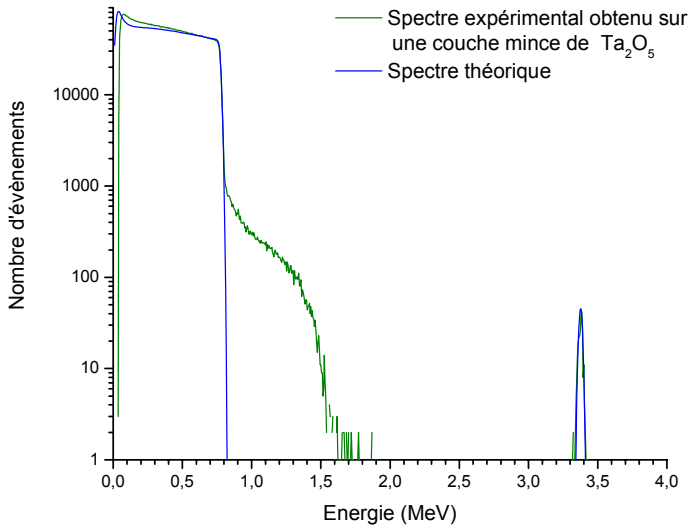


Figure 13 : Ajustement du spectre simulé et du spectre expérimental de la réaction $^{18}O(p,\alpha)^{15}N$ sur l'échantillon standard Ta_2O_5 et RBS.

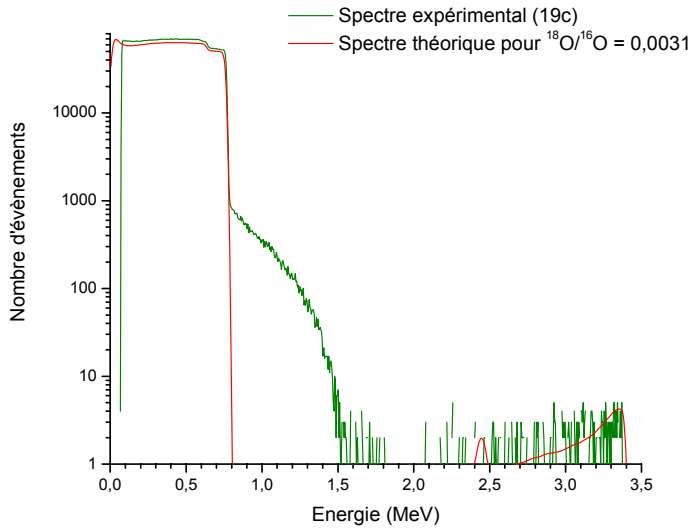


Figure 14 : Exemple de détermination du rapport isotopique $^{18}O/^{16}O$ dans un substrat composé de goethite.

Références

[1] Barralis J., Maeder G., *Précis de métallurgie*. 6ème édition ed. 1993, Paris: AFNOR/Nathan. 185.

[2] Eberhardt J.P., *Analyse structurale et chimique des matériaux. Diffraction des rayons X, électrons et neutrons. Spectrométrie des rayons X, électrons et ions. Microscopie Electronique*. Science Sup. 1989: DUNOD. 614.

[3] Chevallier P., et al., *The LURE-IMT X-Ray fluorescence photon microprobe.* Journal of Trace and Microprobe Techniques, 1996. 14(3): p. 517-539.

[4] Dillmann P., *Diffraction X, Microdiffraction X et Microfluorescence X sous Rayonnement Synchrotron et analyses comparées pour la caractérisation des inclusions. Application à l'étude de l'évolution historique des procédés d'élaboration des objets ferreux (procédés direct et indirects)*, in *Sciences Mécaniques pour l'Ingénieur*. 1998, thèse Université de Technologie de Compiègne, p. 300.

[5] Neff D., *Apport des analogues archéologiques à l'estimation des vitesses moyennes et à l'étude des mécanismes de corrosion à très long terme des aciers non alliés dans les sols*, in *Sciences Mécaniques pour l'Ingénieur*. 2003, Thèse Université de Technologie de Compiègne. p. 360.

[6] Hammersley A.P., et al., *Two-dimensional detector software : from real detector to idealised image or two-theta scan.* High Pressure Research, 1996. 14: p. 235-248.

[7] Neff D., et al., *Nouvelle approche pour l'étude des mécanismes de la corrosion des analogues archéologiques ferreux - Apport de l'électrochimie et de méthodes spectroscopiques (µRaman et µXRD)*, in *2002 Recherches pour le stockage des déchets Bilan des études et travaux 2002*. 2003, ANDRA: Chatenay Malabry. p. 157-163.

[8] Dillmann P., Balasubramaniam R., Béranger G., *Characterization of protective film on ancient indian iron using microprobes analyses.* Corrosion Science, 2002. 44: p. 2231-2242.

[9] Dillmann P., et al., *Characterisation of iron archaeological analogues using micro diffraction under synchrotron radiation. Application to the study of long term corrosion behaviour of low alloy steels.* J. Phys IV France, 2002(12): p. 393-408.

[10] Neff D., et al., *Structural characterization of corrosion products on archaeological iron. An integrated analytical approach to establish corrosion forms.* Journal of Raman Spectrometry, 2004. 35(Special Issue on the application of Raman spectroscopy in art and archaeology): p. 739-745.

[11] Pons E., *Corrosion à long terme du fer et des aciers non ou faiblement alliés dans les sols à dominante argileuse - Caractérisation Physico-chimique et étude électrochimique d'analogues archéologiques*. 2002, Thèse Université de Technologie de Compiègne, p. 239.

[12] Schwertmann U., Cornell R.M., *Iron Oxydes in the laboratory*, ed. Wiley-VCH. 2000, Weinheim: Wiley-VCH. 137.

[13] Faria D.L.A.d., Silva S.V., and M.T.d. Oliveira, *Raman micro scpectroscopy of some iron oxides and oxyhydroxides.* Journal of raman spectroscopy, 1997. 28: p. 873-878.

[14] Chitty, W.-J., et al., *Long term corrosion resistance of metallic reinforcements in concrete - A study of corrosion mechanisms based on archaeological artefacts.* Corrosion Science, accepté.

[15] Amsel G., S.D., *Microanalysis of stable isotopes of oxygen by means of nuclear reactions.* Analytical chemestry, 1967. vol. 39(14): p. pp. 1689-1698.

[16] Wielunski L.S., Wieczorek L., *Detection of submonolayer ^{18}O on a gold surface by nuclear reaction analysis.* Nuclear Instruments and Methods in Physics Research B, 1994. 85: p. 352-355.

[17] Liu, J.R., et al., *Depth resolution and dynamic range of $^{18}O(p,\alpha)^{15}N$ depth profiling.* Nuclear Instruments and Methods in Physics Research B, 1998. 136-138: p. 1306-1311.

[18] Berger P., et al., *Oxygen diffusion studies in oxide scales thermally grown or deposited on mechanically loaded metallic surfaces (MS-P2).* Nuclear Instruments and Methods in Physics Research B, 2001. 181: p. 382-388.

[19] Mayer C., *SIMNRA user's guide.* Technical Report IPP 9/113, Max-Planck-Institüt für Plasma physik, Garching, 1997.

[20] Revel G., Duraud J.-P., *La microsonde nucléaire.* Techniques de l'ingénieur, 1997. PA(P2563): p. 1-17.

[21] Khodja H., et al., *The Pierre Süe Laboratory nuclear microprobe as a multi-disciplinary analysis tool.* Nuclear Instruments and Methods in Physics Research B, 2001. 181: p. 83-86.

Chapitre III
Résultats

PARTIE 1 : CARACTERISATION DU SYSTEME DE CORROSION 60
1. **Le site archéologique de Glinet : caractéristiques du milieu** 60
1.1. Données générales sur le sol : textures et analyses des eaux 60
1.2. Analyses des milieux de prélèvement 62
1.2.a. Zones du massif du haut-fourneau et de la soufflerie 63
1.2.b. Zone de la roue hydraulique 64
2. **Description du corpus** 64
3. **Les substrats métalliques** 65
3.1. Les fontes 65
3.2. Les fers et les aciers 67
4. **Typologie des systèmes de corrosion** 68
4.1. Description générale 68
4.2. Les épaisseurs des produits de corrosion 69
4.3. Aspects de la corrosion à l'interface M/CPD : la corrosion préférentielle 71
4.3.a. Les fontes 71
4.3.b. Les fers et les aciers 73
4.3.c. Eléments endogènes autres que le fer 74
4.3.d. Bilan 75
4.4. Les couches de produits denses (CPD) 75
4.4.a. Les faciès constitués de goethite, de magnétite et de maghémite 75
4.4.b. Les faciès constitués de sidérite, de goethite et de magnétitees 78
4.4.c. Le cas du soufre 84
4.4.d. Synthèse des morphologies rencontrées 86
4.5. Etude du milieu transformé (MT) 87
4.5.a. Les phases denses dans le MT 87
4.5.b. Les phases denses en forme de liseré 88
4.5.c. Bilan 92
PARTIE 2 : ETUDE DES PHENOMENES DE TRANSPORT DANS LES COUCHES DE CORROSION 93
1. **Localisation des réactions de corrosion** 94
1.1. Le système de corrosion soumis à l'étude 94
1.2. Analyse préliminaire 94
1.3. Les expériences d'immersion 96
1.3.a. Immersion pendant 4 semaines 96
1.3.b. Immersion pendant 11 semaines 97
1.3.c. Immersion pendant 19 semaines 98

1.4. Synthèse 100
2. **Etude du système poreux** 101
2.1. La porosimétrie mercure 101
2.2. Saturation des couches par des traceurs 102
2.3. Conclusion 103
3. **Coefficient de diffusion apparent et phénomènes de transport** 103
3.1. Calcul à partir de la tortuosité 103
3.2. Profils de pénétration des traceurs 104
3.2.a. Principe, reproductibilité et limites 104
3.2.b. Evolution des profils et calculs de coefficients de diffusion apparents 106
3.3. Conclusion 108

La présentation des résultats est scindée en deux parties. La première correspond à la caractérisation du système de corrosion et débute par une étude du milieu d'enfouissement dont sont issus les objets du corpus. L'investigation des différents faciès de corrosion conduira à établir une typologie. La seconde partie s'appuiera sur cette connaissance du système de corrosion pour étudier les phénomènes de transport dans les couches en procédant à des essais d'immersion d'une partie de ce système dans des solutions ioniques afin d'observer le comportement d'espèces chimiques constituées en traceurs. Ces essais permettront de localiser les réactions de corrosion à l'intérieur des couches d'oxydes et de fournir une évaluation des paramètres spécifiques à ces couches au regard des cinétiques de transport (coefficient de diffusion apparent, porosité…).

PARTIE 1 : CARACTERISATION DU SYSTEME DE CORROSION

1. Le site archéologique de Glinet : caractéristiques du milieu

1.1. Données générales sur le sol : textures et analyses des eaux

Dans un premier temps, une étude des caractéristiques du sol du site a été menée en procédant à une division en plusieurs zones d'intérêt principal, en fonction d'une part des ressources en matériel archéologique potentiellement disponibles, et d'autre part en fonction des spécificités liées directement aux activités de l'industrie. Ainsi, la zone correspondant à l'embrasure du haut-fourneau n'a pas été retenue en raison du caractère très spécifique du sol à cet emplacement dû au travail à haute température (proximité immédiate du haut-fourneau, coulée de la fonte…). Ces zones ont été reportées sur la Figure 1.

Une première zone correspond au massif du haut-fourneau, situé au-delà de sa structure dans la partie nord du site. Une seconde zone est associée à l'emplacement de la soufflerie auquel peut être ajoutée une partie du sol constituant la digue. Une dernière zone correspond à l'emplacement du système hydraulique.

Les sols sont d'aspect argileux-sableux, de couleur ocre-jaune ou orangé et comportent de manière récurrente des fragments de laitiers, des charbons de bois et des éclats de briques. Le sol au niveau des vestiges de la roue hydraulique, qui correspond à un sol de remplissage, se caractérise par sa texture indurée et son aspect. Ce sol de couleur bleu-gris est composé d'un agglomérat de laitiers, présents en quantités importantes, de charbons de bois de taille plus grossière, et d'argile très sableux. Il est doté de nombreuses particules métalliques de taille millimétrique (billes de fontes). Notons que cet emplacement se caractérise aussi par une immersion permanente dans l'eau, principalement issue de la retenue en amont, en raison de sa situation au niveau du canal qui servait jadis à alimenter le système hydraulique.

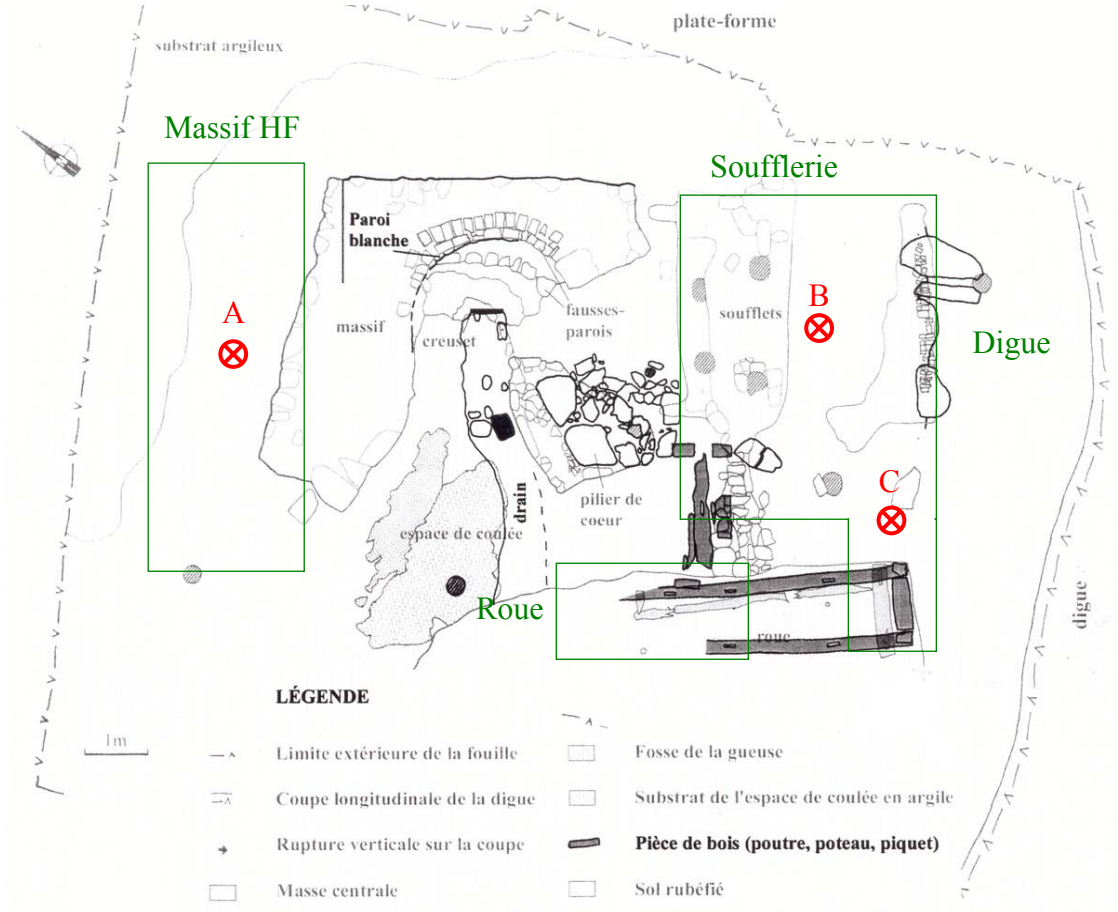


Figure 1 : Plan général du site de Glinet (d'après [1]) avec zones d'intérêt et points d'analyse.

Les analyses *in situ* de l'eau présente dans les différentes zones, en utilisant le système de percolation, ont pu être menées sur l'ensemble du site, mis à part le sol induré dans lequel il n'a pas été possible de procéder à la collecte de l'eau. Les paramètres mesurés sont le pH, la pression partielle en CO_2 (P_{CO2}) et l'alcalinité (rappelons que ces paramètres permettront par la suite d'accéder à une quantité totale de carbonates présents dans le sol). Les résultats associés à trois points d'analyses des eaux sont détaillés dans le tableau suivant. Leur localisation a été reportée sur la Figure 1.

Emplacement	pH (T°C)	P_{CO2} (atm)	Alcalinité (meq/L)
A	6,8 (16)	0,11	6,7
B	6,9 (15)	0,14	6,4
C	6,8 (16)	0,1	7,8

Tableau 1: Analyses *in situ* des eaux des sols de Glinet.

Pour les trois points étudiés, les mesures de pH sont homogènes. D'une valeur proche de la neutralité en première approximation, il semble que le pH soit très légèrement acide. De la même manière, les valeurs de P_{CO2} sont semblables d'un endroit à l'autre, et sont de l'ordre de 0,1 atm. En ce qui concerne l'alcalinité, et bien que les valeurs obtenues soient comparables, le point C laisse apparaître une valeur sensiblement plus élevée de l'ordre de 8 meq/L au lieu de 6 meq/L pour les autres points d'analyses.

Pour chacun de ces points d'analyses, plusieurs échantillons d'eau ont été conservés (cf. mode opératoire Chapitre II §3.1) puis étudiés en ICP-MS afin de déterminer les teneurs en fer dissous. Les résultats ont été reportés dans le Tableau 2. Les valeurs obtenues varient sensiblement dans les différents échantillons d'eau prélevés aux mêmes endroits. Globalement les teneurs en fer sont comprises entre 1 et 18 ppm.

Emplacement	**Fe (ppm)**		
A	17,2 ± 0,86	8,85 ± 0,443	7,339 ± 0,367
B	1,86 ± 0,093	0,835 ± 0,042	-
C	18,1 ± 0,899	8,9 ± 0, 445	-

Tableau 2 : Concentrations en fer des eaux de Glinet (ICP-MS).

En conclusion, il apparaît que les sols correspondant aux diverses zones sont différenciables principalement par leur texture. Ainsi, le sol issu de l'emplacement de la roue hydraulique se différencie des autres par son caractère induré et sableux.
Les mesures des eaux (pH, $P_{CO2,}$ alcalinité, Fe) ont globalement conduit à des valeurs comparables, les sols présentant à ce niveau une relative homogénéité. En particulier, le taux de CO_2 semble être constant dans les sols du site (aux profondeurs considérées). Néanmoins, aucune mesure n'a été possible dans l'emplacement de la roue hydraulique, et une légère variation a pu être notée quant aux mesures de l'alcalinité à l'intérieur d'une même zone. Les principales caractéristiques des eaux peuvent être résumées ainsi:

- un pH de l'ordre de 7
- une P_{CO2} de l'ordre de 0,1 atm
- une alcalinité de l'ordre de 7 meq/L
- une teneur en fer de 1 à 18 ppm.

1.2. Analyses des milieux de prélèvement

Des objets métalliques corrodés ont pu être prélevés dans les diverses zones précédemment décrites. Les prélèvements ont été accompagnés de mesures réalisées directement dans le sol (pH, P_{CO2}) et à proximité des échantillons afin d'intégrer d'éventuelles hétérogénéités locales. Les informations issues des analyses des sols qui ont été menées sur ces zones (voir paragraphe précédent) conduisent à regrouper les prélèvements selon qu'ils proviennent du milieu plutôt argileux caractéristique des zones du haut-fourneau et de la soufflerie, ou bien du milieu induré associé à l'emplacement de la roue hydraulique. A cela s'ajoute la prise en compte des spécificités locales, telle que la présence de matières organiques en décomposition qui sera évoquée par la suite. Les sols de prélèvements, au nombre de 4, sont indiqués sur la Figure 2.

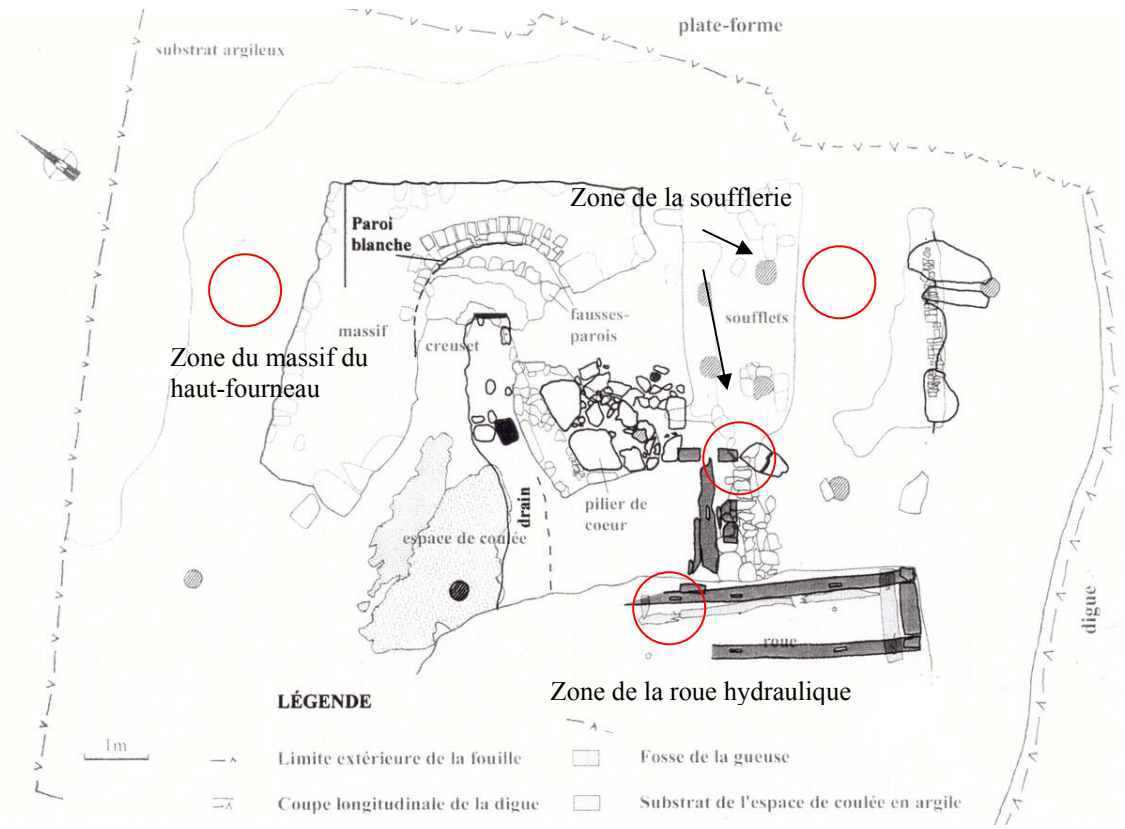


Figure 2 : Localisation des prélèvements des objets archéologiques.

1.2.a. Zones du massif du haut-fourneau et de la soufflerie

La plus grande partie des échantillons (12 parmi les 14) est issue d'un sol argileux-sableux provenant en partie de l'emplacement des soufflets, et de la zone du massif du haut-fourneau. Le Tableau 3 présente les mesures de sol associées à ces prélèvements.

pH	7,3
P_{CO2} (atm)	non déterminée*

Tableau 3 : Analyse du sol argileux-sableux (*sous la limite de détection de l'appareillage).

Les analyses de pH indiquent une valeur proche de la neutralité et supérieure à celle obtenue dans l'eau du site. Un autre groupe d'échantillons provient d'une zone où le sol comporte localement un aspect nettement plus argileux en contact direct avec une poutre en décomposition. Les échantillons ont été prélevés dans l'environnement immédiat des matières organiques, certains d'entre eux y adhérant intégralement. La mesure associée à cet emplacement a été reportée sur le tableau ci-dessous. La valeur de pH est identique à la valeur obtenue par l'analyse des eaux.

pH	6,9
P_{CO2} (atm)	non déterminée*

Tableau 4 : Analyse du sol prés de la poutre en décomposition (*sous la limite de détection de l'appareillage).

1.2.b. Zone de la roue hydraulique

Une autre partie des objets (2 parmi les 14) provient de l'emplacement de la roue hydraulique. On note la présence, à quelques centimètres du lieu de prélèvement, d'une poutre en bois en place, reliquat de la structure associée à la roue. Cette particularité est à prendre en considération en regard des éventuelles implications dues à la présence de matières organiques en grandes quantités. Des échantillons d'aciers doux issus de ce milieu ont fait l'objet d'une étude portant sur la corrosion aqueuse [2]. Un prélèvement de 192 g de ce sol a été analysé par l'INRA[1] : la granulométrie est majoritairement celle du sable grossier (200 à 2000 µm) et du sable fin (50 à 200 µm). La teneur en fer de ce prélèvement est de 26 %. Rappelons que ce milieu est plutôt sableux, et son caractère induré rend le prélèvement de sol adhérent délicat. Les analyses du sol environnant ont été reportées sur le Tableau 5.

pH	8
P_{CO2} (atm)	0,04

Tableau 5 : Analyse du sol induré.

La valeur de pH mesurée est la plus importante enregistrée sur le site, de l'ordre de 8. La valeur de P_{CO2} se différencie notablement des valeurs mesurées dans les eaux. Cependant, cette faible valeur, qui doit par ailleurs être corrélée à la valeur du pH, s'explique par le fait que ces mesures ne sont faites qu'à un niveau proche de la surface du sol et donc aéré. La valeur de P_{CO2} est assimilée par conséquent à la valeur de P_{CO2} atmosphérique, et se situe au niveau du seuil de détection de l'appareillage.

Il résulte que les analyses des sols au niveau des prélèvements sont comparables aux analyses des eaux. A ceci prés que les valeurs de pH, tout en restant proche de la neutralité, ont tendance à être plus élevées (jusqu'à 8). De plus, la seule mesure de P_{CO2} qui a pu être faite dans un sol de prélèvement (emplacement de la roue hydraulique), montre une valeur très faible. Cette mesure n'a cependant pas pu être comparée à une mesure des eaux au même emplacement, et se situe à la limite de détection de l'appareillage.

2. Description du corpus

Un ensemble de 14 échantillons métalliques a été prélevé sur le site (Tableau 6). La nature des objets n'est pas corrélée à leur lieu de prélèvement. Les clous sont les seuls objets dotés d'une fonction précise, et sont susceptibles d'être collectés en tout lieu. Les autres types d'objets, tels que barres, fiches coniques et plaques, sont difficiles à relier à une quelconque fonction. Il s'agit sans doute de

[1] Institut National de la Recherche Agronomique, Laboratoire d'Analyses de Sils (Arras).

résidus de la chaîne opératoire de fabrication du fer. Les diverses campagnes de fouilles sur le site de Glinet ont montré que tous les objets métalliques sont ferreux.

Designation	Milieu de prélèvement	Description	Métal
GL94-102	argileux-sableux (soufflerie)	barre à section rectangulaire (20cm)	fer
GL94-109	argileux-sableux (soufflerie)	fiche conique (7cm)	fonte
GL96-107	argileux-sableux (soufflerie)	barre à section rectangulaire (7cm)	acier
GL96-135	argileux-sableux (soufflerie)	barre à section carrée (9cm)	acier
GL96-301	argileux-sableux (soufflerie)	fiche conique (9cm)	fonte
GL96-303	argileux-sableux (soufflerie)	plaque ($10\times5cm^2$)	acier
GL96-400	sableux-induré (roue hydraulique)	plaque épaisse et "bombée" (10cm)	fonte
GL02-10	sableux-induré (roue hydraulique)	barre cylindrique (9cm)	fonte
GL03-64	argileux-organique (masse du HF)	clou (2cm)	fer
GL03-65	argileux-organique (masse du HF)	clou (2cm)	fer
GL03-69	argileux-organique (masse du HF)	tête de clou (1cm)	fer
GL03-73	argileux-sableux (soufflerie)	barre (20cm)	acier
GL03-85	argileux-sableux (massif HF)	barrette (3cm)	acier
GL03-86	argileux-sableux (massif HF)	clou (1cm)	fer

Tableau 6 : Corpus (rangé par ordre chronologique d'exhumation, du plus ancien au plus récent). Les dimensions rapportées sur ce tableau ne sont données qu'à titre indicatif puisque les objets sont prélevés avec du sol adhérent.

Si dans le cas des clous, il est aisé de connaître à priori la microstructure (fer / acier), dans le cas des échantillons dont la fonction semble plus ambiguë, il est nécessaire de procéder à des études métallographiques. Le paragraphe suivant aborde les études de microstructures ainsi que la caractérisation plus générale des différents substrats métalliques.

3. Les substrats métalliques

La partie métallique de l'ensemble des échantillons du corpus présente des microstructures très variées. Dans la suite, la caractérisation des substrats s'articule autour des deux principales familles de microstructures : les fontes et les aciers.

3.1. Les fontes

En ce qui concerne l'ensemble des fontes, le premier type de microstructure rencontré est celui des fontes blanches dans lesquelles coexistent les phases de cémentite et de perlite (Figure 3). Le deuxième type de microstructure est celui des fontes grises dans lequel le graphite est présent sous forme lamellaire (Figure 4) dans une matrice ferrito-perlitique. Dans tous les cas, il s'agit de fontes hypoeutectiques ($1,7 < \%_{mas}\,C < 4,3$).

Une des spécificités du matériel archéologique est la relative hétérogénéité des structures métalliques dans un même objet. En effet, plusieurs types de microstructures peuvent être présentes dans un même échantillon. Cependant ces hétérogénéités sont très localisées. Il est donc possible de caractériser les

substrats métalliques par leur microstructure dominante qui sera représentative aux hétérogénéités locales près.

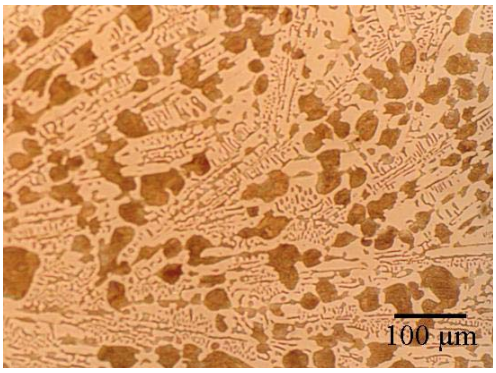


Figure 3 : Microstructure d'une fonte blanche (GL96-400, Nital 2%, micrographie optique).

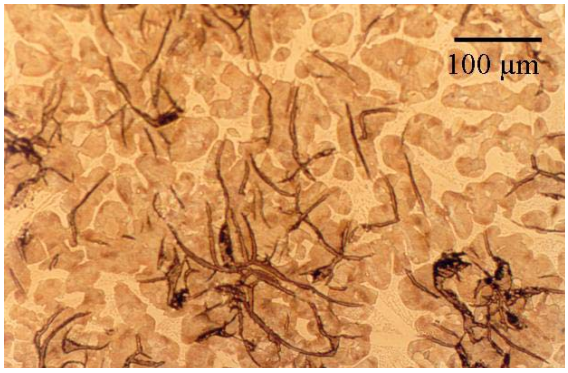


Figure 4 : Microstructure d'une fonte grise (GL94-109, Nital 2%, micrographie optique).

En plus du carbone, les seuls éléments mineurs présents dans le métal sont le silicium et le phosphore. Des dosages globaux du substrat métallique en EDS (C non dosé) indiquent des teneurs en phosphore de 1 à 3 $\%_{mas}$ et des teneurs en silicium autour de 1 $\%_{mas}$. Le phosphore est observable sous forme d'eutectique Fe-Fe_3C-Fe_3P dans les fontes grises (Figure 5).

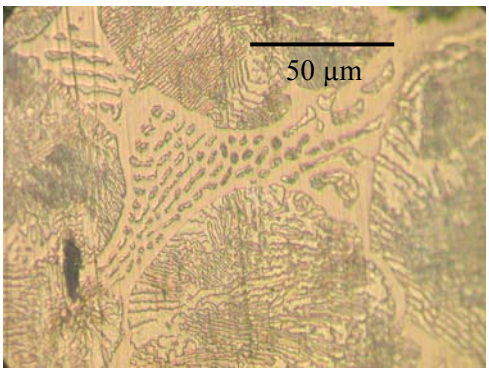
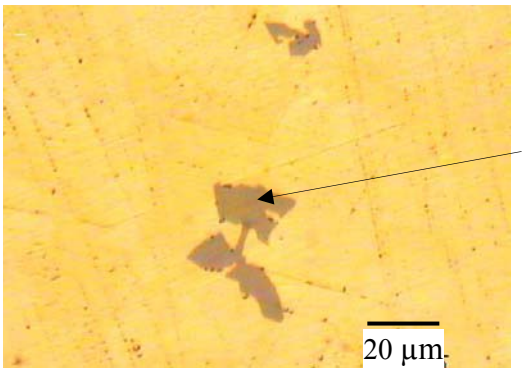


Figure 5 : Eutectique phosphoreux (steadite) dans une matrice perlitique. (GL94-109, MO, Nital 2%).



	$\%_{mas}$
O	10
S	40
Mn	50

Figure 6 : Précipités dans une fonte blanche avec analyse EDS-MEB associée (GL96-400, MO).

Dans de nombreux cas on note la présence de précipités du type MnO contenant du soufre (Figure 6), du type FeS, ainsi que des carbonitrures de TiV.

Les caractéristiques principales des fontes du corpus ont été répertoriées dans le Tableau 7.

Désignation	**Microstructure**	**Teneurs en C****	**Eléments mineurs** ($\%_{mas}$)
GL94-109 (grise)	Type A, indice 3 *	$1,7 < \%_{mas}$ C $< 4,3$	Si 1, P 2
GL96-301 (blanche)	Cémentite/Perlite	$1,7 < \%_{mas}$ C $< 4,3$	Si 1, P 2
GL96-400 (blanche)	Cémentite/Perlite	$1,7 < \%_{mas}$ C $< 4,3$	Si 1, P 2
GL02-10 (grise)	Type A, indice 3 *	$1,7 < \%_{mas}$ C $< 4,3$	Si 1, P 3

*norme NF EN ISO 945 pour les fontes grises lamellaires. ** étude comparative avec atlas métallographique.

Tableau 7 : Caractérisation des substrats métalliques des fontes du corpus.

3.2. Les fers et les aciers

Les fers et les aciers du corpus sont globalement hypoeutectoïdes (un seul cas présente une microstructure hypereutectoïde), avec des teneurs en C variant de 0,02 à 0,78 $\%_{mas}$. Les grains sont cristallisés de manière équiaxe. Le principal élément mineur que contient le métal est le phosphore présent en quantités importantes (jusqu'à 5000 ppm). Cette particularité est à relier aux caractéristiques chimiques du minerai de fer utilisé à Glinet pour la réduction. La plus grande partie des éléments autres que le fer est contenue dans les inclusions. En effet, les substrats métalliques se caractérisent par une propreté inclusionnaire très mauvaise en regard des normes appliquées aux aciers contemporains. Ces normes ne sont pas adéquates lorsque l'on considère du matériel archéologique qui comporte toujours un grand nombre d'inclusions. La détermination du niveau de propreté est donc relative, et n'est ici définie qu'en terme de propreté inclusionnaire bonne, moyenne ou mauvaise. Lorsque le métal a subi une mise en forme mécanique (clou), les inclusions comportent une orientation spécifique en rapport avec l'axe du martelage (Figure 7).

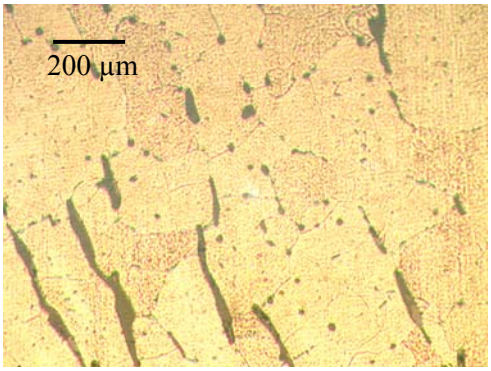


Figure 7 : Zone ferritique de propreté moyenne (GL94-102, Nital 2 %, micrographie optique).

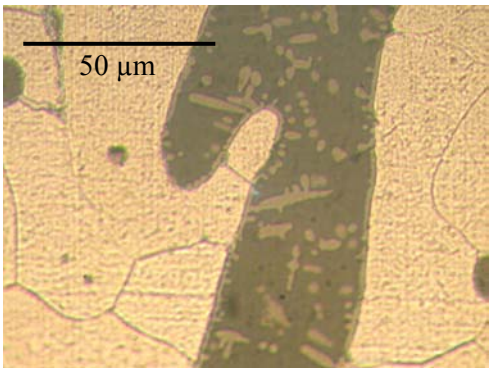
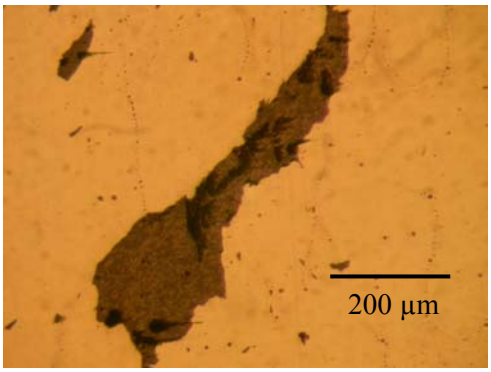


Figure 8 : Inclusion polyphasée dans la ferrite (GL03-73, Nital 2%, micrographie optique).

Les inclusions à l'intérieur du substrat métallique sont composées d'une phase silicatée dans laquelle on peut observer une autre phase apparaissant plus claire au microscope optique et sous forme dendritique (Figure 8). Les divers dosages élémentaires obtenus en EDS-MEB suggèrent la présence de fayalite (Fe_2SiO_4) et de dendrites de wüstite (FeO). Ces phases sont communément mises en évidence dans les inclusions des fers archéologiques, et ont par ailleurs déjà fait l'objet d'études spécifiques [3]. Il est possible aussi de rencontrer des inclusions de silicates amorphes (Figure 9).



Elément	C	O	Si	P	S	Ca	Mn	Fe
$\%_{mas}$	nd	31	7	9	1	2	1	48
$\%_{at}$	nd	56	8	8	1	2	1	25

Figure 9 : Inclusion amorphe et dosage global EDS associé (GL03-69, MO).

Le Tableau 8 présente un récapitulatif des principales caractéristiques associées aux substrats métalliques des fers et aciers prélevés.

Désignation	Microstructure	Taille des grains	Propreté inclusionnaire
GL94-102	$\%_{mas}$ C = 0,02	50-200 µm	mauvaise
GL96-107	$\%_{mas}$ C = 0,02	50-200 µm	bonne
GL96-135	$\%_{mas}$ C = 0,02	40-100 µm	moyenne
GL96-303	0,78 < $\%_{mas}$ C <1,4	100-400 µm	moyenne
GL03-64	$\%_{mas}$ C = 0,02	50-200 µm	moyenne
GL03-65	0,02 < $\%_{mas}$ C < 0,7	10-50 µm	moyenne
GL03-69	$\%_{mas}$ C = 0,02	50-200 µm	bonne
GL03-73	$\%_{mas}$ C = 0,02	30-80 µm	moyenne
GL03-85	$\%_{mas}$ C = 0,02	50-150 µm	mauvaise
GL03-86	$\%_{mas}$ C = 0,02	50-150 µm	mauvaise

Tableau 8 : Caractérisation des substrats métalliques des fers et des aciers du corpus.

4. Typologie des systèmes de corrosion

4.1. Description générale

La description détaillée des différents faciès de corrosion rencontrés dans le corpus s'articule autour de trois grands axes déterminés à partir du système de corrosion commun à tous les échantillons et qui a été définit précédemment par Neff *et al.* [4]. Dans cette définition que nous reprenons ici, le système comporte à partir du substrat métallique (M) une zone constituée d'oxydes appelée Couche de Produits Denses (CPD), à l'intérieur de laquelle les marqueurs externes tels que les grains de quartz sont absents. La partie du sol qui a subie l'influence du matériau durant les processus de corrosion, tel que la migration et/ou la précipitation d'espèces chimiques provenant du matériau, est appelé Milieu Transformé (MT). Enfin, le Sol (S) est la partie du milieu d'enfouissement où, à priori, aucune interaction avec la détérioration du matériau n'a eu lieu.

La Figure 10 représente un profil obtenu à partir d'une cartographie spectrale en EDS sur une coupe transversale de l'échantillon GL03-85. Ce profil fait apparaître les variations caractéristiques des teneurs élémentaires qui suggèrent les différentes parties du système.

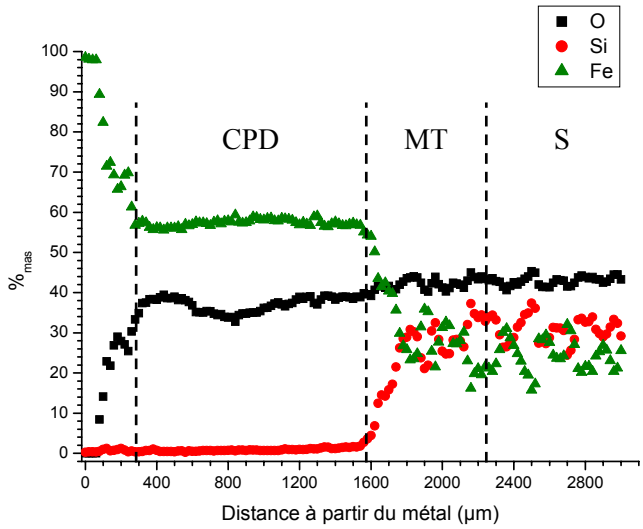


Figure 10 : Profil élémentaire obtenu en cartographie spectrale sur l'échantillon GL03-85.

L'origine des distances (exprimées en µm) rapportées sur la figure correspond à l'interface de la partie métallique saine de l'objet et des produits de corrosion. On peut observer dans les 100 premiers micromètres une forte diminution des teneurs en fer, de 100 à 60 $\%_{mas}$ Fe, tandis que la quantité d'oxygène augmente fortement. Cette zone correspond à la corrosion préférentielle du métal, dont la partie oxydée devient prépondérante à mesure que l'on s'éloigne du centre de l'objet. A partir d'une distance d'environ 100 µm, la corrosion devient généralisée et il ne subsiste plus de partie métallique saine. Les teneurs en fer et en oxygène sont relativement constantes et sont caractéristiques des structures d'oxy-hydroxydes de fer. Cette zone correspond à la CPD de l'échantillon. La présence des grains de quartz en quantités de plus en plus importantes, associée à une diminution des teneurs en fer, indique le MT. Enfin, la présence du sol se caractérise par une stabilisation des teneurs en fer à une valeur nominale minimale et spécifique au sol du site (ici autour de 25$\%_{mas}$).

Ainsi, pour l'ensemble des échantillons du corpus, le système de corrosion se compose d'une zone de corrosion préférentielle ou localisée, puis de la CPD et enfin du MT. Le sol englobe la totalité de ce système.

4.2. Les épaisseurs des produits de corrosion

Une première approche consiste à évaluer l'avancée de la corrosion sur la partie métallique des échantillons en effectuant des mesures d'épaisseurs des couches d'oxyde. Les épaisseurs mesurées correspondent à la partie de l'échantillon limitée d'une part par le sol (mis en évidence par la présence

des grains de quartz) et d'autre part par le métal sain. Les premiers résultats montrent que pour un même échantillon, les épaisseurs d'oxyde peuvent varier selon l'endroit où elles sont mesurées. Par conséquent l'évaluation d'une épaisseur de corrosion représentative de la détérioration d'un objet se heurte à des hétérogénéités d'épaisseur dont on essaie de s'affranchir en procédant à plusieurs mesures (au moins 3) sur un même échantillon afin d'obtenir une valeur moyenne. A cette difficulté s'ajoute le problème lié à la présence des hétérogénéités locales au niveau de l'interface M/CPD, telles que les pénétrations d'oxydes et les phénomènes plus globaux de corrosion non uniforme qui seront détaillés par la suite. Néanmoins, la proportion de ces hétérogénéités dans le système de corrosion autorise à considérer que l'approximation inhérente à leur mesure est au moins du même ordre que celle issue des différences d'épaisseur d'oxyde dans un même échantillon, et desquelles on s'affranchi par l'évaluation de valeurs moyennes. Dans cette approche, pour établir une première base de comparaison entre les différents échantillons du corpus, ces zones ont été intégrées dans la mesure des épaisseurs d'oxyde sans appliquer de coefficient correctif.

Les épaisseurs des produits de corrosion ainsi obtenues sont très variables d'un échantillon à l'autre. Ces épaisseurs ont été répertoriées dans la Figure 11. Les valeurs moyennes sont accompagnées des épaisseurs extrêmes rencontrées sur le même échantillon. On voit ainsi que pour certains cas (GL94-109, GL 96-135 et GL03-85), d'importantes variations d'épaisseur ont été observées, dont les amplitudes sont de plusieurs centaines de µm.

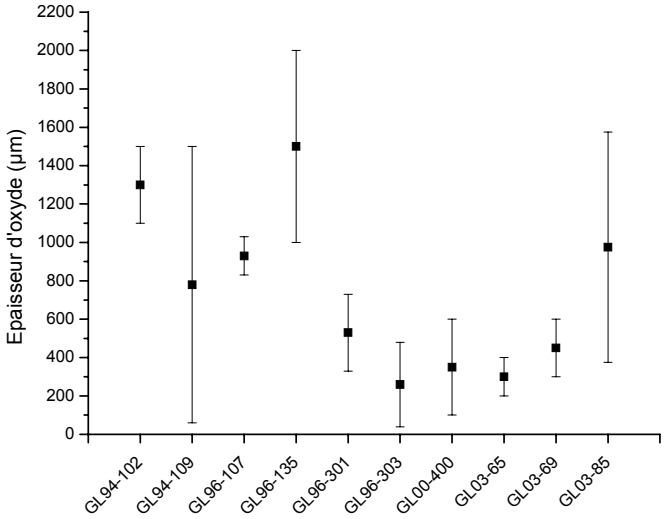


Figure 11 : Epaisseurs de corrosion moyennes mesurées en microscopie optique.

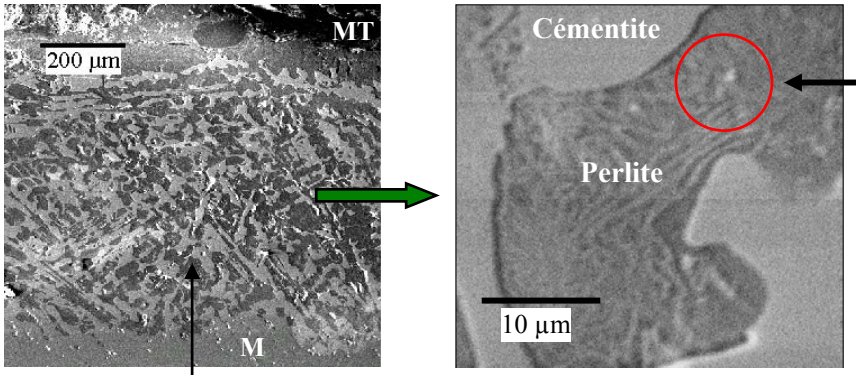
4.3. Aspects de la corrosion à l'interface M/CPD : la corrosion préférentielle

4.3.a. Les fontes

Dans les fontes blanches, on trouve couramment des faciès de corrosion préférentielle à l'interface M/CPD sous forme d'oxydation de la perlite par rapport à la cémentite. La Figure 12 est un exemple de ce type de faciès. Les zones qui apparaissent en sombre sur la micrographie à faible grossissement obtenue par imagerie MEB sont les phases oxydées. A fort grossissement la structure perlitique du grain est discernable sous forme de lamelles alternées de phases claires et sombres correspondant à la cémentite (apparaissant à nouveau en clair) et à la ferrite. Un dosage global au niveau du grain oxydé révèle des teneurs en éléments mineurs (P et Si) caractéristiques du substrat métallique de la fonte, ainsi qu'une teneur de 40 $\%_{mas}$ d'oxygène. Il apparaît que ce sont les lamelles de ferrite qui sont oxydées dans le grain de perlite.

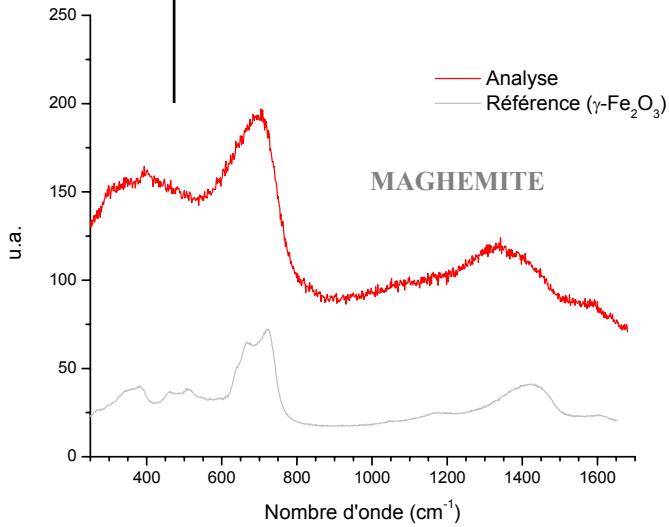
L'identification structurale des grains de perlite oxydés a été obtenue par spectroscopie Raman. L'allure de la plupart des spectres (définition médiocre des pics, diffusion dans les grands nombres d'onde) suggère la présence de phases mal cristallisées, et la détermination du composé est par conséquent délicate. Cependant, outre la goethite, la maghémite a pu être mise en évidence à plusieurs reprises (Figure 12).

Dans les fontes grises, la corrosion préférentielle est observable autour des lamelles de graphite. Les remarques précédentes concernant la mauvaise cristallisation des composés sur les sites de corrosion préférentielle sont à nouveau valables. De même, les analyses structurales des oxydes ont révélé la présence de goethite et de maghémite. Les analyses par spectroscopie Raman montrent que ces deux phases peuvent être discriminées à l'échelle de quelques micromètres puisqu'elles ont pu être identifiées de manière isolée (Figure 13).



	O	Si	P	Fe
$\%_{mass}$	40	6	1	53

Dosage EDS-MEB
(C non dosé)



Spectre raman sur un grain de perlite oxydé
(λ_{laser} = 532,02 nm, $\mathcal{P}_{laser}$ = 0,39 mW)

Figure 12 : Corrosion préférentielle dans une fonte blanche (GL96-400, image MEB).

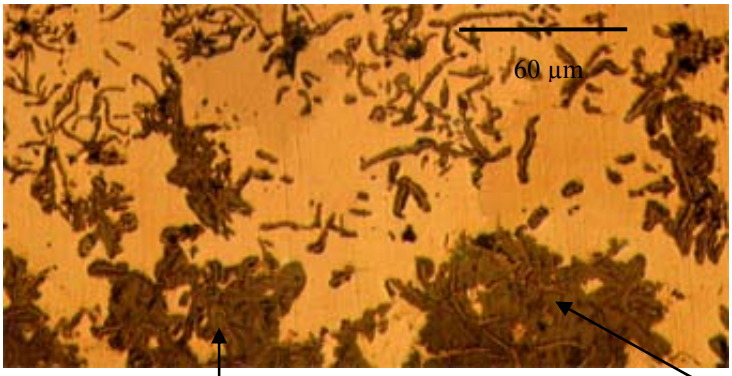
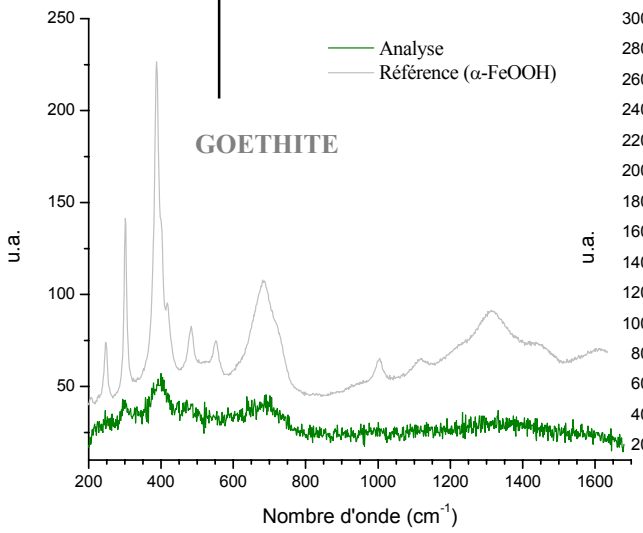
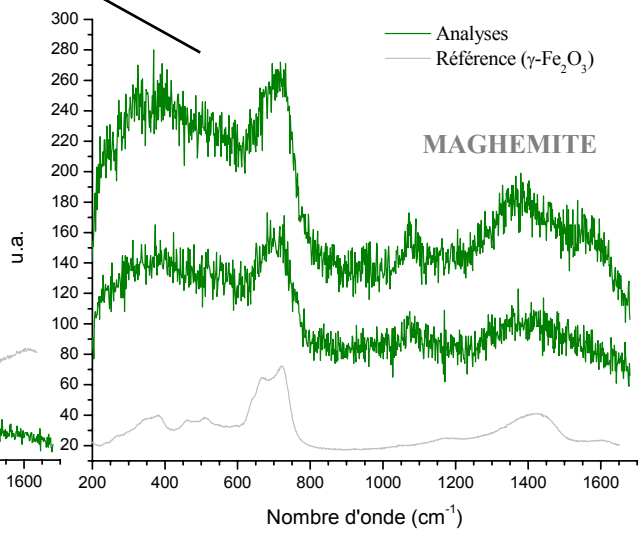


Figure 13 : Corrosion préférentielle autour du graphite lamellaire (GL94-109, micrographie optique) et caractérisation structurale par spectroscopie Raman.

Spectroscopie Raman
(λ_{laser} = 532,02 nm, $\mathcal{P}_{laser}$ = 0,39 mW)





Par ailleurs, sur un échantillon du corpus, une hétérogénéité locale sous forme de pénétration a été observée (Figure 14).

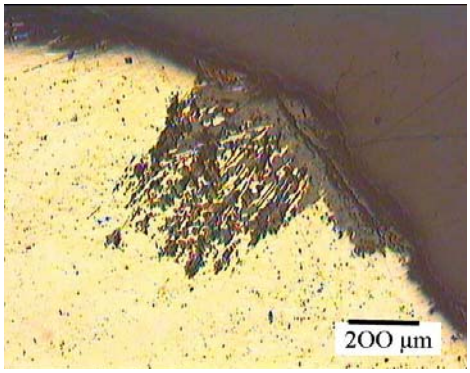


Figure 14 : Pénétration locale dans une fonte blanche (GL94-400, micrographie optique).

Dans les fontes, les premières observations des zones oxydées ont donc montré une corrosion souvent généralisée et non uniforme. L'importance de ces zones, constituées de métal sain et d'oxyde, varie selon les échantillons. Leur épaisseur peut atteindre jusqu'à plusieurs centaines de micromètres et être, en proportion, beaucoup plus conséquente que celle des CPD. Cette partie non négligeable complexifie le système de corrosion qui comporte finalement un nouveau sous-système s'ajoutant aux CPD, MT et S. Pour les deux types de fontes, les sites de corrosion préférentielle se composent de goethite et de maghémite.

4.3.b. Les fers et les aciers

Les observations concernant la corrosion préférentielle dans les fers et les aciers anciens corroborent ce qui a été, par ailleurs, mis en évidence dans la littérature, à savoir des oxydations préférentielles autour des inclusions à l'interface M/CPD ainsi que le long des joints de grains. Ces oxydations préférentielles sont étroitement liées au caractère hétérogène du substrat métallique (zones présentant une forte carburation, répartition des teneurs en phosphore…). La Figure 15 illustre le cas d'une pénétration locale au niveau de l'interface M/CPD autour d'une inclusion.

Les profondeurs de ces pénétrations locales sont très variables, de quelques dizaines à plusieurs centaines de micromètres. L'échantillon GL03-65 (Figure 16), donne un exemple d'oxydation localisée de taille conséquente le long d'une fissure traversant le métal.

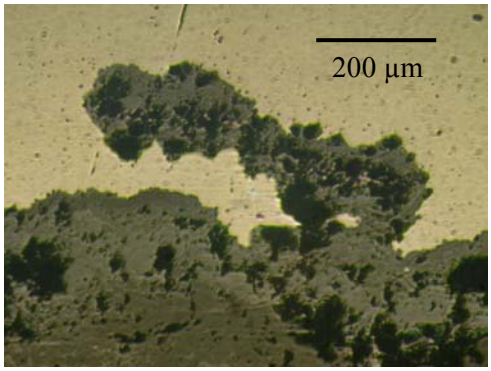


Figure 15 : Pénétration locale dans un acier (GL03-73, MO).

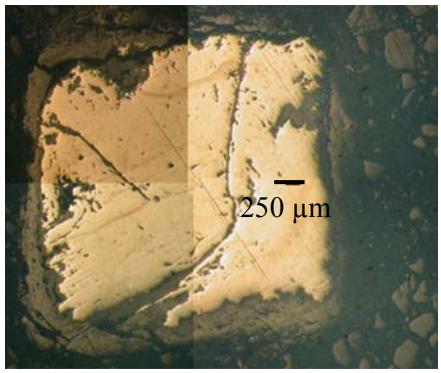


Figure 16 : Section transversale d'un clou avec fissuration (GL03-65, loupe binoculaire).

4.3.c. Eléments endogènes autres que le fer

Nous verrons par la suite que la CPD est constituée d'un mélange d'oxy-hydroxydes de fer. Des éléments issus du métal originel, que l'on appelle endogènes, sont aussi présents dans la CPD, principalement aux abords de l'interface M/CPD. Ainsi, il n'est pas rare d'observer, dans le cas des fers et des aciers qui comportent des inclusions, des reliquats de celles-ci à l'intérieur des CPD (Figure 17).

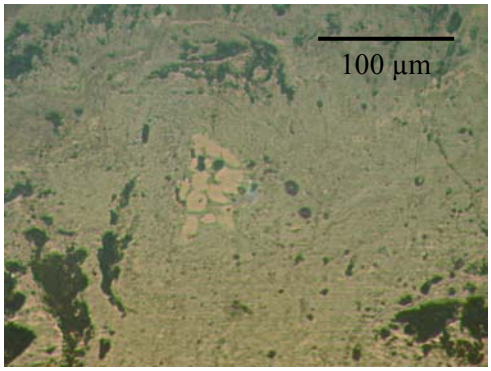


Figure 17 : Inclusion à l'intérieur de la CPD (GL03-73, Nital 2%, MO).

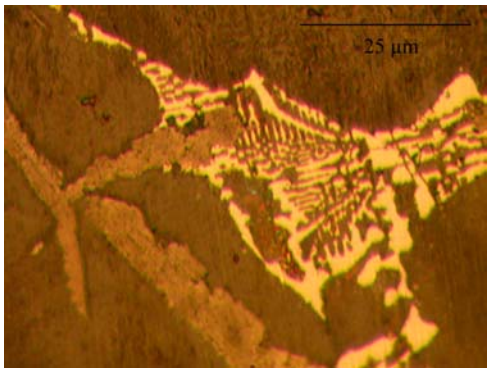


Figure 18 : Graphite lamellaire et steadite à l'intérieur d'une CPD (GL94-109, MO).

De même, en ce qui concerne les fontes, les éléments endogènes les plus évidents sont les eutectiques phosphoreux ainsi que le carbone sous forme de graphite lamellaire, observables à l'intérieur de la CPD (Figure 18). Bien que ces éléments endogènes soient généralement observables près de l'interface M/CPD, leur présence à quelques dizaines de micromètres dans la CPD n'est pas rare (surtout pour les inclusions).

4.3.d. Bilan

L'aspect de la corrosion à l'interface M/CPD est fortement corrélé à la microstructure du métal. Dans tous les cas la corrosion est généralisée. Cependant elle n'évolue pas de manière uniforme à l'intérieur des substrats métalliques. Pour les fers et les aciers, la non uniformité de la corrosion à l'interface M/CPD est due à l'oxydation localisée le long des inclusions. Par contre, pour les fontes, le phénomène prédominant est la corrosion préférentielle de la perlite par rapport à la cémentite (fontes blanches) ou autour des lamelles de graphite (fontes grises). Par ailleurs, à ce stade de la corrosion, l'influence de la microstructure ne semble agir qu'au niveau de l'interface M/CPD et de la présence de quelques éléments endogènes dans la CPD. C'est pourquoi l'étude de la CPD sera abordée par la suite en considérant indifféremment les fers, les fontes et les aciers. La nature des substrats métalliques, notamment leurs microstructures, sera néanmoins évoquée, si nécessaire, au fil de la présentation des résultats.

4.4. Les couches de produits denses (CPD)

L'étude de la CPD a conduit à la détermination de plusieurs types de faciès. Ils sont au nombre de trois. Ces types ont été parfois divisés à leur tour en sous-types.

4.4.a. Les faciès constitués de goethite, de magnétite et de maghémite (Type 1)

Cinq échantillons comportent des CPD qui se composent d'une phase dense sombre, souvent prépondérante, et d'une phase dense claire qui peut prendre la forme de marbrures. La phase sombre apparaît comme étant la plus homogène et correspond à la goethite. Parmi ces échantillons, un cas présente cependant une CPD uniquement constituée de goethite. L'échantillon GL96-303 offre la particularité de faire apparaître la phase claire sous forme de veinules ou de marbrures très nombreuses orientées de manière parallèle à l'interface M/CPD et dans toute l'épaisseur des CPD. Cette alternance correspond aussi à une différence de densité des phases en présence, mise en évidence en imagerie par électrons rétrodiffusés (Figure 19).

Les analyses structurales de la phase claire qui ont été obtenues par spectroscopie Raman montrent qu'il s'agit d'un mélange magnétite/maghémite à l'échelle de quelques micromètres. En effet, le pic principal du spectre associé à la magnétite présente un léger épaulement caractéristique au nombre d'onde d'environ 712 cm^{-1} qui témoigne de la présence de maghémite. Néanmoins, comme l'indiquent aussi les analyses structurales, la magnétite peut être présente sous forme isolée (îlots). Notons enfin

que le mélange magnétite/maghémite, ainsi que la magnétite seule, sont indifféremment localisés dans la CPD, aussi bien proches de l'interface M/CPD que proches de l'interface CPD/MT.

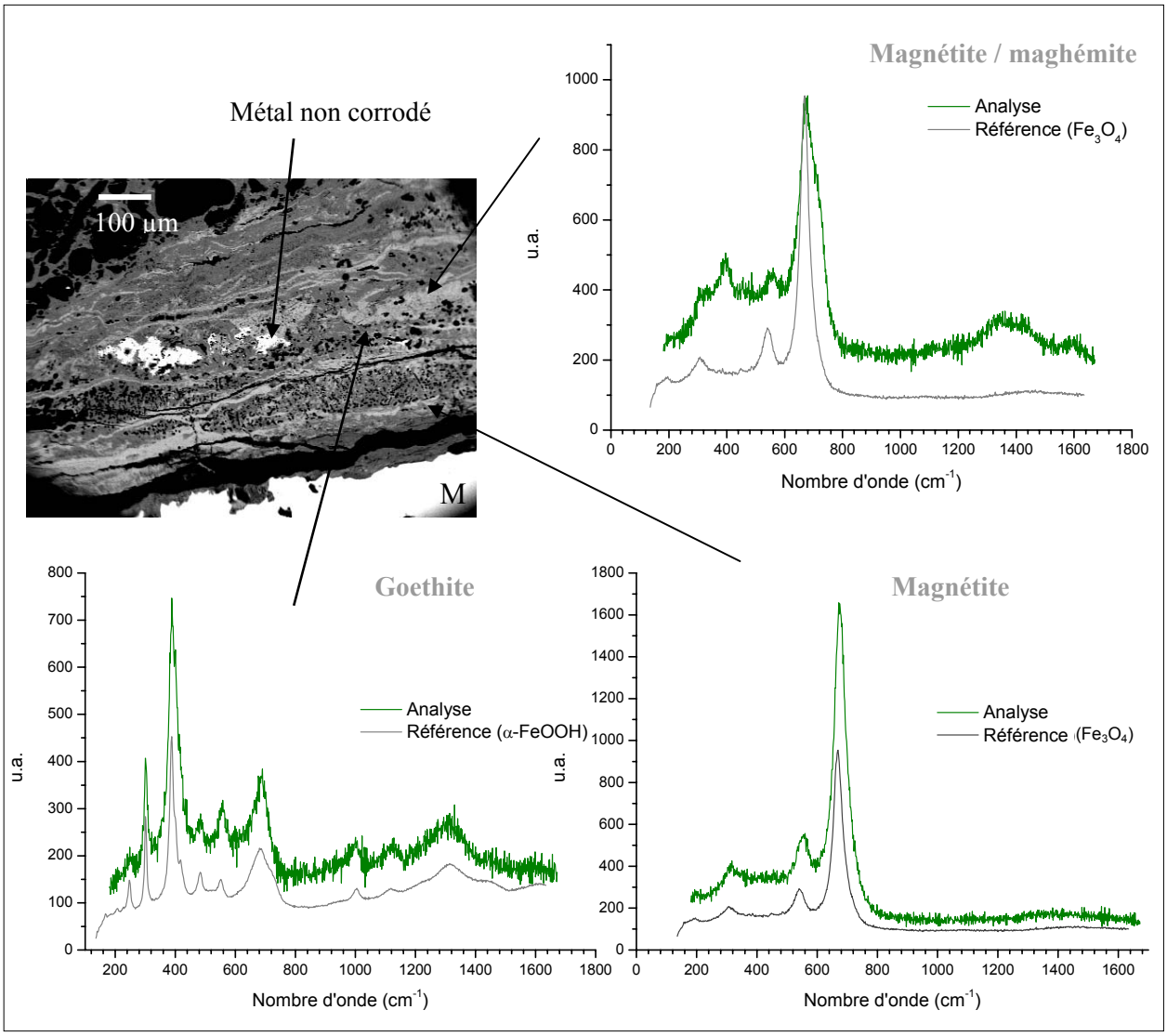


Figure 19 : Composition structurale en µXRD de la CPD (GL96-303, MEB, électrons rétrodiffusés).

En ce qui concerne les 3 autres échantillons, la phase claire est présente de manière localisée à l'interface CPD/MT sous forme de liserés, souvent discontinus et de tailles variables, et toujours parallèles aux interfaces délimitant les différentes couches du système. Un exemple de ce type de faciès est donné Figure 20. Les phases sont à nouveau distinguables par contraste en imagerie par électrons rétrodiffusés. Les spectres obtenus en spectrométrie Raman montrent que la phase claire sous forme de liseré correspond à la magnétite. Ces liserés de magnétite sont bien définis et font, pour la plupart, partie d'un liseré plus épais qui apparaît sombre au microscope optique et qui entoure une portion de l'échantillon (l'exception étant l'échantillon GL96-135 dont l'existence du liseré sombre n'a pas pu être mise en évidence à cet endroit).

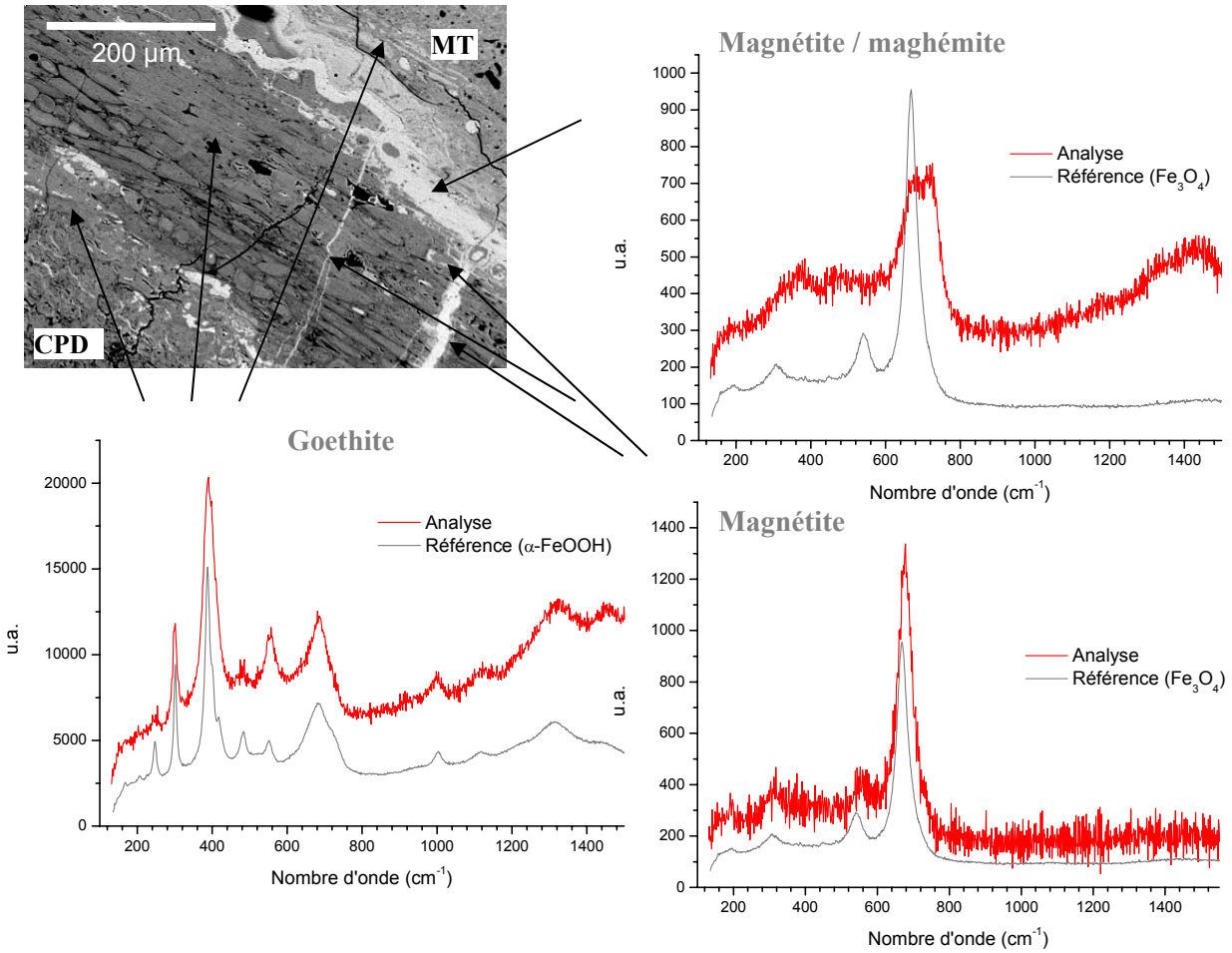


Figure 20 : Analyses µRaman au niveau de l'interface CPD/MT (GL96-107, MEB électrons rétrodiffusés).

Au niveau du liseré sombre, une phase claire du même aspect que la phase correspondant à la magnétite se révèle être un mélange de magnétite/maghémite. A ceci s'ajoute la présence de goethite qui est également observée dans le MT.

Des fissures perpendiculaires à ce liseré sombre, et donc orientées en direction du métal, sont parfois nettement visibles au microscope optique et en imagerie MEB par électrons rétrodiffusées (Figure 20). Ces fissures pénètrent à l'intérieur des CPD mais sans atteindre le métal non oxydé. Elles peuvent mesurer jusqu'à 600 µm de longueur (notons dés à présent que ces fisssures, sur lesquelles nous reviendront, peuvent jouer le rôle de court-circuits). Des dosages élémentaires puis des analyses structurales au µRaman ont montré que certaines de ces fissures sont constituées de magnétite. Ces dernières, de toute évidence, sont donc contemporaines de la formation des oxydes et ne sont pas le produit du traitement mécanique que subit l'échantillon au cours de sa préparation. Dans ces échantillons, les CPD sont uniquement constituées d'une phase dense de goethite, homogène et poreuse[2].

[2] La notion de porosité que l'on évoque ici est liée à l'aspect général de l'oxyde observable par microscopie optique (présence de cavités…).

Cette première série de faciès peut être regroupée en un premier type comportant trois variantes (Figure 21) : une CPD constituée uniquement de goethite, une CPD constituée de goethite avec des liserés de magnétite et des liserés composés du mélange magnétite/maghémite, et enfin une CPD constituée de goethite avec des liserés de magnétite à l'interface CPD/MT comportant aussi le mélange magnétite/maghémite.

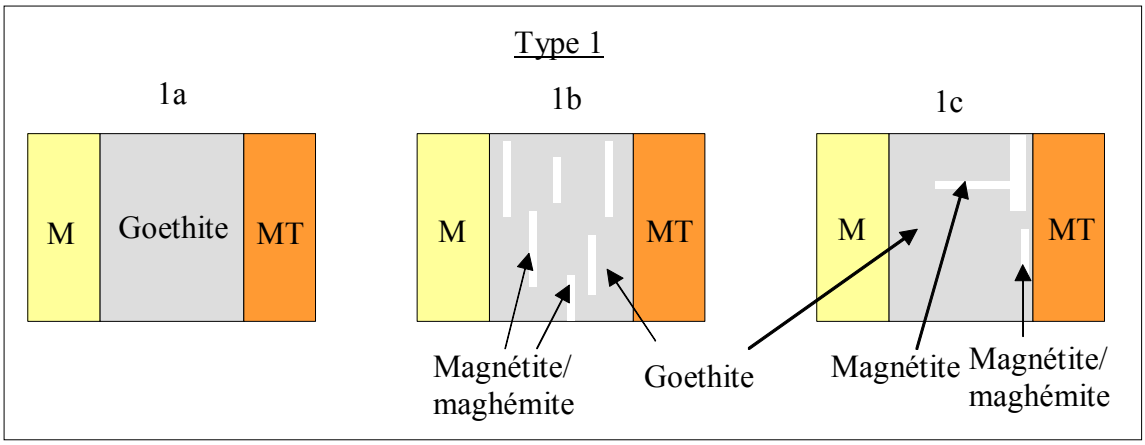


Figure 21 : Faciès de corrosion de type 1.

4.4.b. Les faciès constitués de sidérite, de goethite et de magnétite (Types 2, 3 et 4)

Dans la majorité des échantillons collectés à Glinet (9 parmi les 14), les couches d'oxydes sont constituées de sidérite, goethite et magnétite. Les différentes localisations de la sidérite qui ont pu être observées à l'intérieur des produits de corrosion ont conduit à répertorier les faciès selon que cette phase est présente à l'interface M/CPD (Type 2), à l'interface CPD/MT (Type 3), ou bien qu'elle est majoritaire dans la constitution des CPD (Type 4).

(i) La sidérite à l'interface M/CPD (Type 2)

Dans 6 échantillons du corpus, la sidérite est exclusivement présente à l'interface M/CPD. La plupart du temps, la sidérite est différenciable des autres phases au microscope optique par un aspect dense et gris-foncé. L'épaisseur de la couche de sidérite peut varier de quelques dizaines à quelques centaines de micromètres. Cette couche est souvent discontinue.

Dans un cas (GL03-65), de fines veines de goethite de quelques micromètres d'épaisseur ont pu être mises en évidence dans la sidérite, parallèles à l'axe défini par l'interface M/CPD (Figure 22). Dans la CPD qui se compose principalement de goethite, la magnétite a été identifiée sous forme de quelques îlots apparaissant en clair en microscopie optique, sans géométrie particulière, et présents de manière très localisée.

Dans GL03-85, le même type de fine veine de goethite discernable à l'intérieur de la sidérite a pu être observé, mais dans ce cas elle est perpendiculaire à l'interface M/CPD et intimement liée à la présence de volumes vides qui forment des cavités dans l'oxyde. La Figure 23 illustre la présence de goethite à l'interface M/CPD (cette présence n'est pas isolée, en fait il s'agit plutôt d'une "intrusion" de la goethite, ceci sera abordé par la suite). La CPD est constituée en grande partie de sidérite à cet endroit. Les cavités sont visibles à l'intérieur de la CPD et apparaissent en noir au microscope optique. Une veine de goethite, de couleur plus claire que l'oxyde environnant, relie la goethite présente à l'interface M/CPD aux cavités. Ces dernières sont englobées par la goethite qui est présente de manière très localisée dans la sidérite. Les analyses structurales en µRaman ont confirmées la composition structurale de la veine.

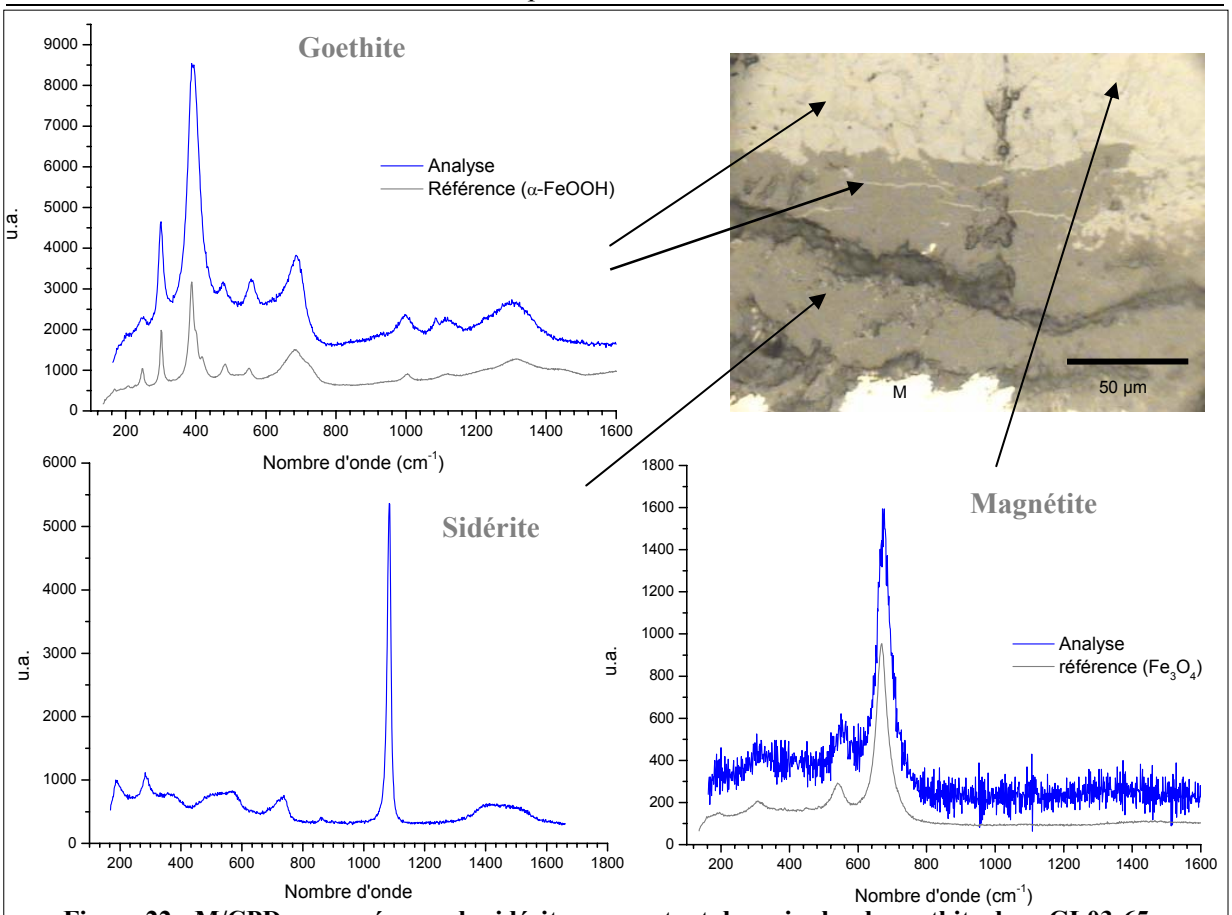


Figure 22 : M/CPD avec présence de sidérite comportant des veinules de goethite dans GL03-65.

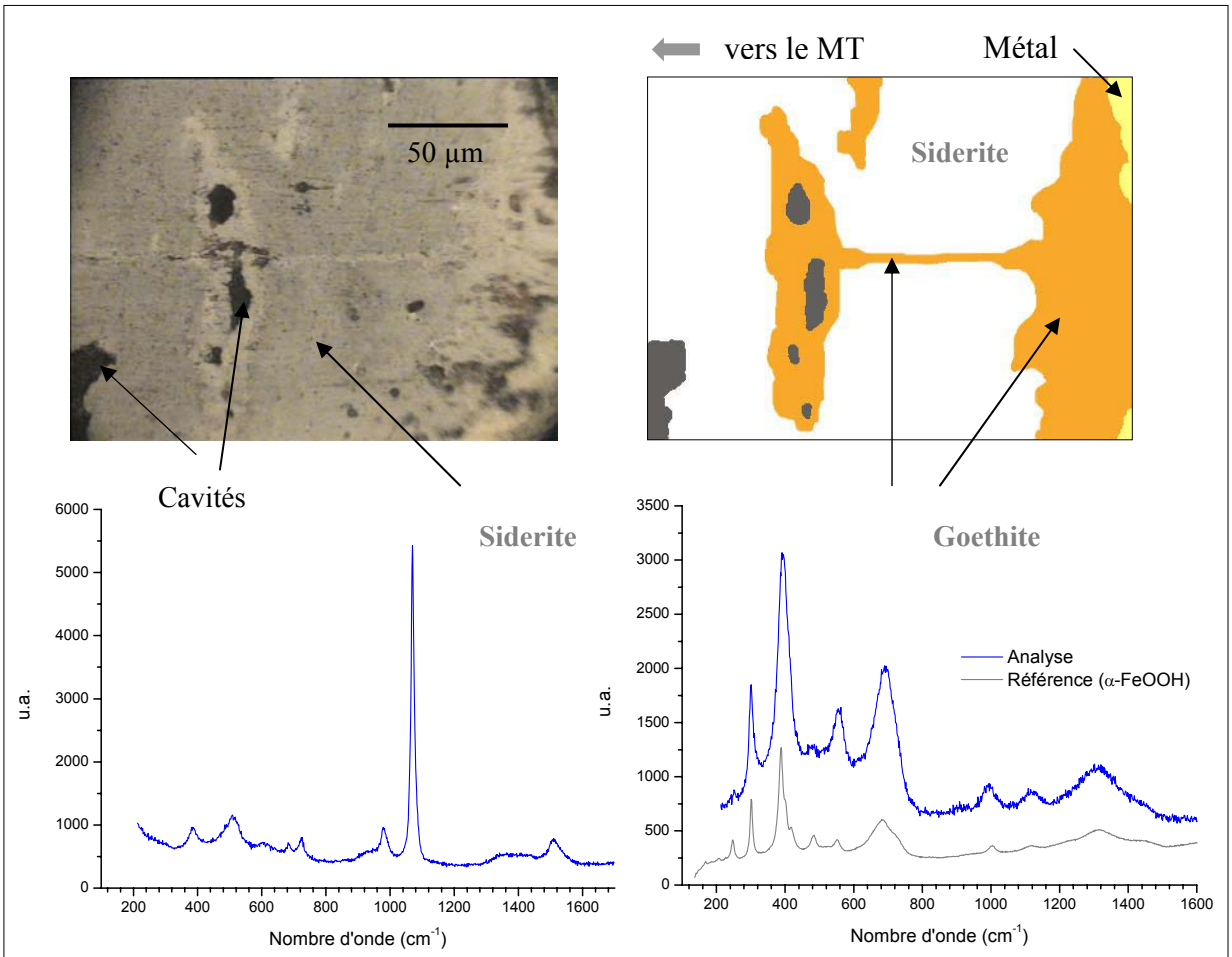


Figure 23 : Analyses µRaman à l'interface M/CPD (GL03-85, micrographie optique).

Bien que d'une manière générale les échantillons qui comportent de la sidérite obéissent au schéma où l'on trouve la succession M/sidérite/goethite/MT, le cas précédent constitue un exemple de séquence différente où de la goethite est observable au niveau de l'interface M/CPD. Cette configuration n'est pas exceptionnelle, et plusieurs échantillons comportent des faciès présentant de fortes similitudes.
En effet, lorsque la sidérite est discontinue à l'interface M/CPD, il n'est pas rare d'observer la présence de goethite et de magnétite localisées précisément à l'emplacement de ces discontinuités (Figure 24). Notons que dans aucun cas la magnétite n'apparaît sous forme de liserés ou de veinules.

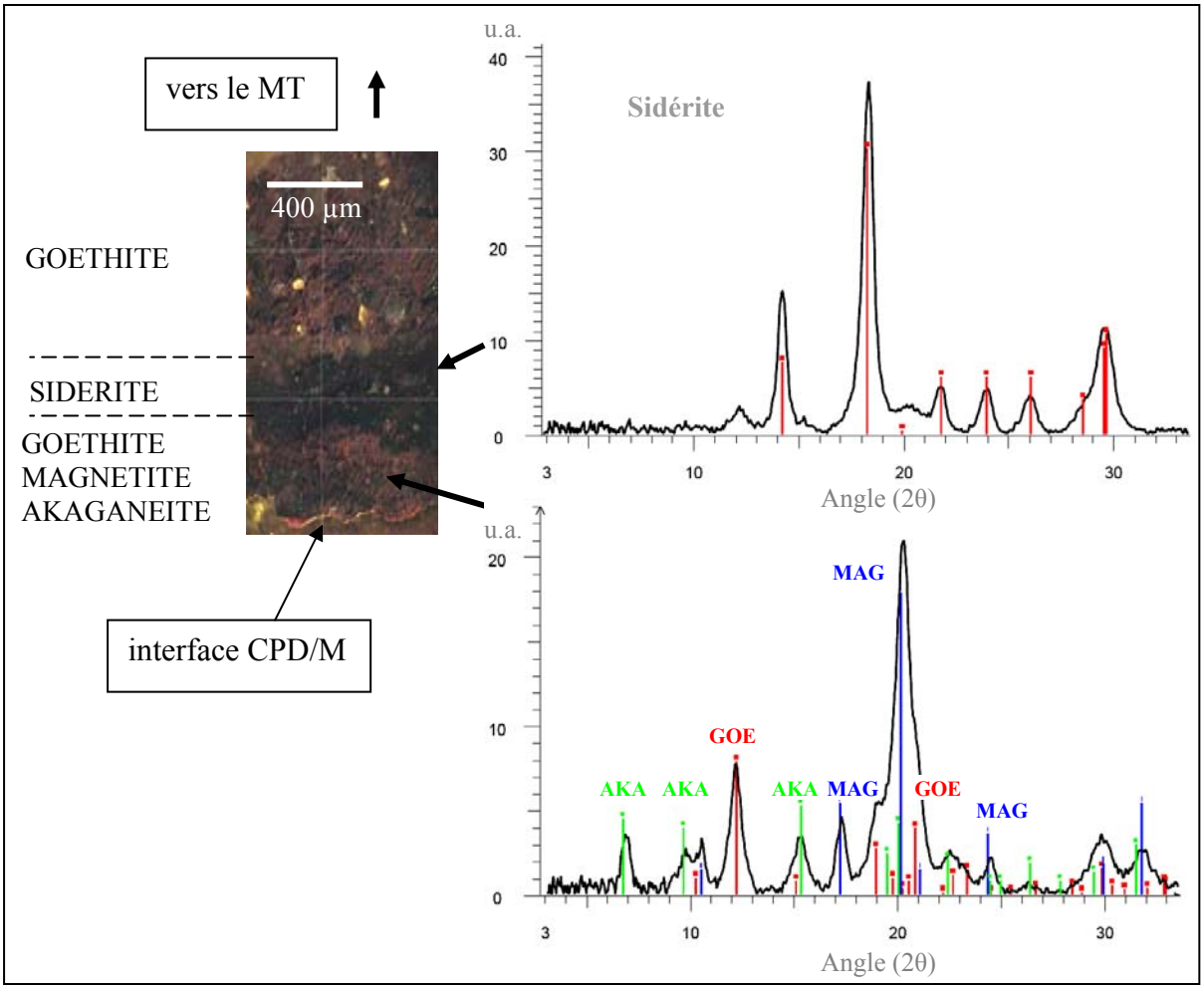


Figure 24 : Caractérisation structurale en µXRD de l'interface M/CPD (GL03-69, micrographie optique).

Lorsque les discontinuités au niveau de la couche de sidérite sont importantes, la goethite devient le composé majoritaire. C'est le cas dans GL03-73 (Figure 25). L'aspect de l'interface M/CPD est globalement reproductible dans un même échantillon à l'échelle du millimètre.

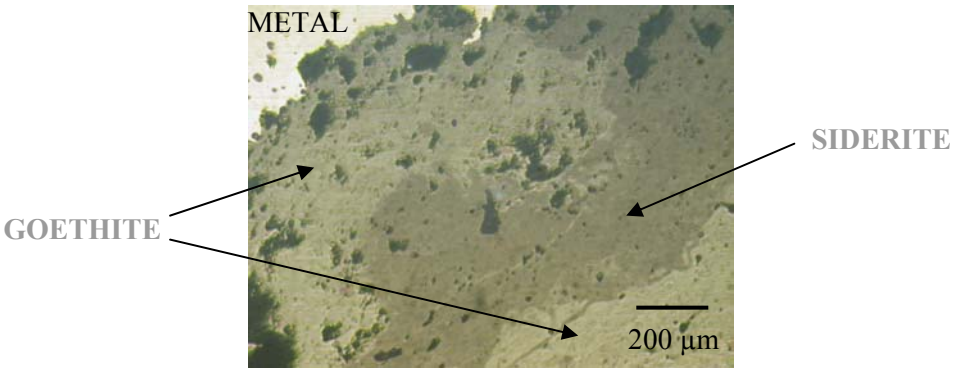


Figure 25 : Interface M/CPD (GL03-73, micrographie optique).

En conclusion, deux configurations sont remarquables en ce qui concerne la présence de sidérite à l'interface M/CPD (Figure 26) et forment le deuxième type de faciès rencontré. Dans la première, la couche de sidérite, épaisse de quelques dizaines de micromètres, est continue. Dans la deuxième, des discontinuités sont observables. La goethite est un constituant majoritaire de ces discontinuités. Dans certains cas, elle est présente à l'interface M/CPD.

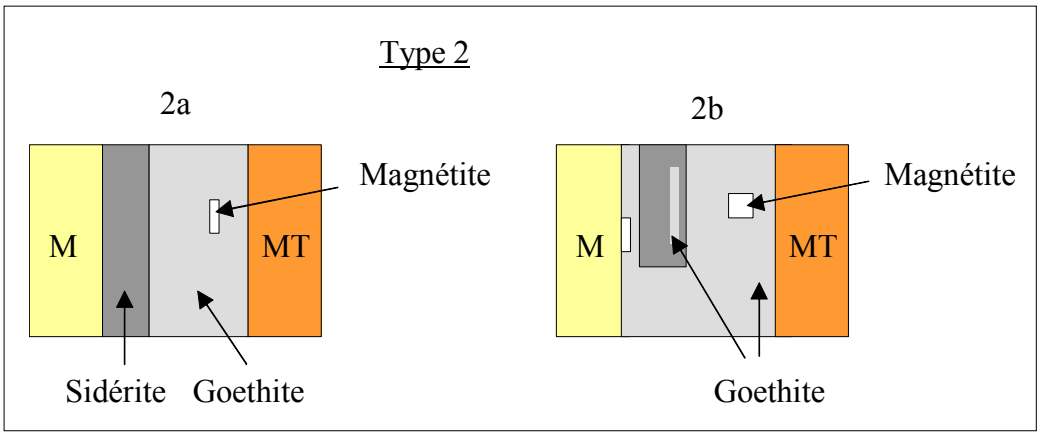


Figure 26 : Faciès de corrosion de type 2.

(ii) La sidérite à l'interface CPD/MT (Type 3)

2 échantillons présentent le cas de l'existence d'une couche de sidérite à l'interface CPD/MT. Il s'agit des échantillons GL94-109 et GL96-400. Pour ces 2 échantillons, la sidérite est uniquement localisable à cet endroit, sous forme d'une couche dont l'épaisseur est de l'ordre de 40 µm (Figure 27). De plus, un fin liseré de magnétite est observable à l'interface CPD/MT entre la couche de sidérite et le MT.

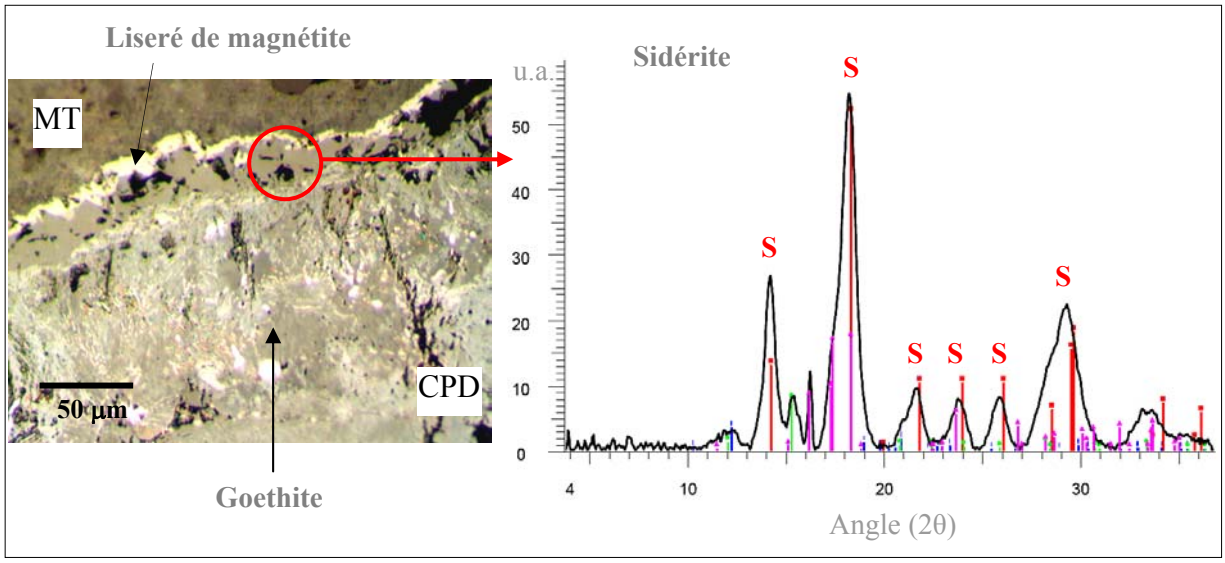


Figure 27 : Caractérisation structurale en µXRD de l'interface CPD/MT (GL96-400, MO).

La CPD est constituée uniquement de goethite. Cela constitue le troisième type de faciès rencontré dont le schéma est reproduit dans la Figure 28.

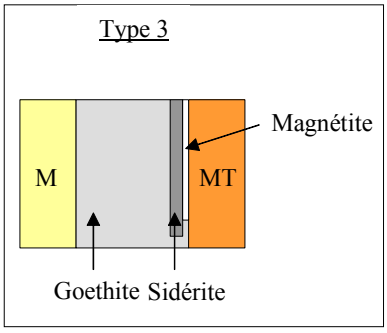


Figure 28 : Faciès de corrosion de type 3.

Notons que l'échantillon GL94-109 présente par endroits une CPD d'une épaisseur très faible au regard de l'épaisseur de la couche de sidérite à l'interface CPD/MT. Cette configuration est assimilable à celle qui est détaillée par la suite, à savoir l'existence d'une couche d'oxyde entièrement constituée de sidérite.

(iii)Cas particulier des CPD entièrement constitués de sidérite (Type 4)

Parmi tous les échantillons du corpus, le GL02-10 est le seul dont les CPD soient entièrement constitués de sidérite. La Figure 29 montre un exemple de profil d'analyses en µXRD sur la CPD de cet échantillon. Le même diagramme de diffraction a été obtenu sur l'ensemble des points du profil.

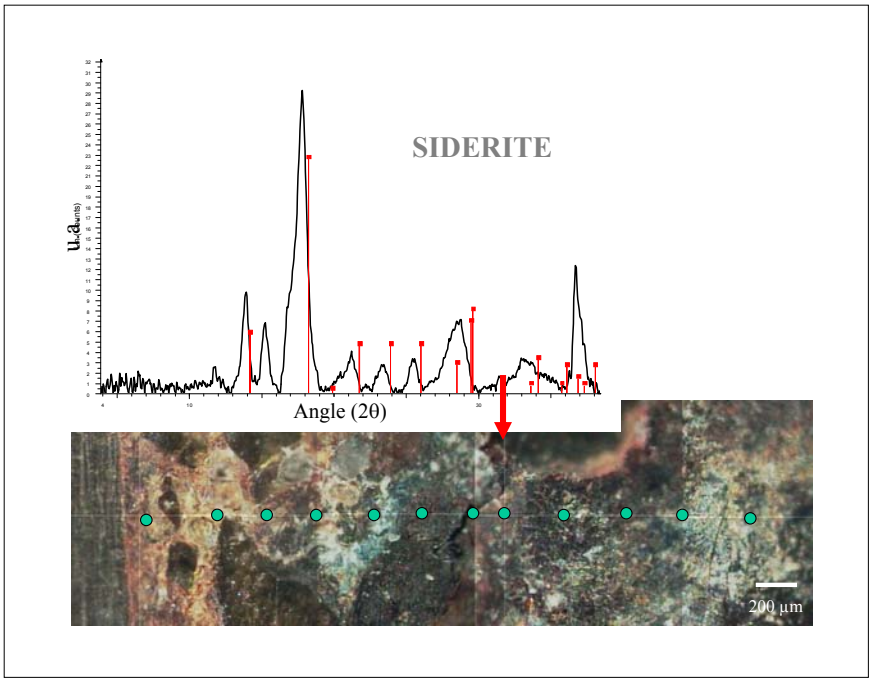


Figure 29 : Profil en µXRD sur l'ensemble des CPD de GL02-10 (micrographie optique).

Cette configuration a aussi été observée dans une partie de l'échantillon GL03-86 qui, bien qu'étant classé dans la rubrique précédente (Type 3), comporte néanmoins une partie qui se différencie notablement. Dans celle-ci, les couches de corrosion sont entièrement constituées de sidérite et mesurent plusieurs centaines de micromètres. Cette variété importante dans la constitution des CPD ne peut pas être expliquée par d'éventuelles hétérogénéités liées à la microstructure du métal. Même constat en ce qui concerne la géométrie de l'objet. La (Figure 30) présente le dernier type de faciès dans lequel la CPD est entièrement constituée de sidérite.

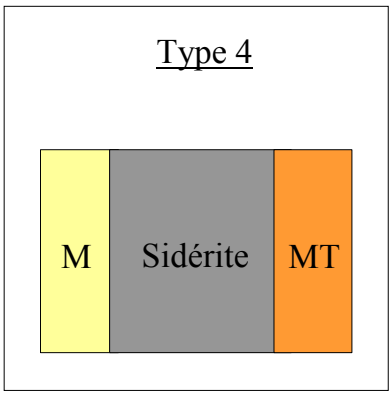


Figure 30 : Faciès de corrosion de type 4.

4.4.c. Le cas du soufre

La présence de soufre a été observée à l'intérieur des CPD dans cinq échantillons. Dans la plupart des cas, cet élément existe sous forme d'un épais liseré (plusieurs dizaines de micromètres d'épaisseur), au

niveau de l'interface CPD/MT et parcourant celle-ci sur plusieurs centaines de micromètres. La Figure 31 présente un exemple dans lequel ce liseré est mis en évidence par cartographie X. L'interface CPD/MT est nettement définie par la présence des grains de quartz, le liseré est localisé juste en dessous de celle-ci. La cartographie montre que le liseré est aussi composé d'oxygène et de fer. Cela suggère une structure du type sulfate. Malheureusement nous n'avons pu l'attester par une caractérisation structurale.

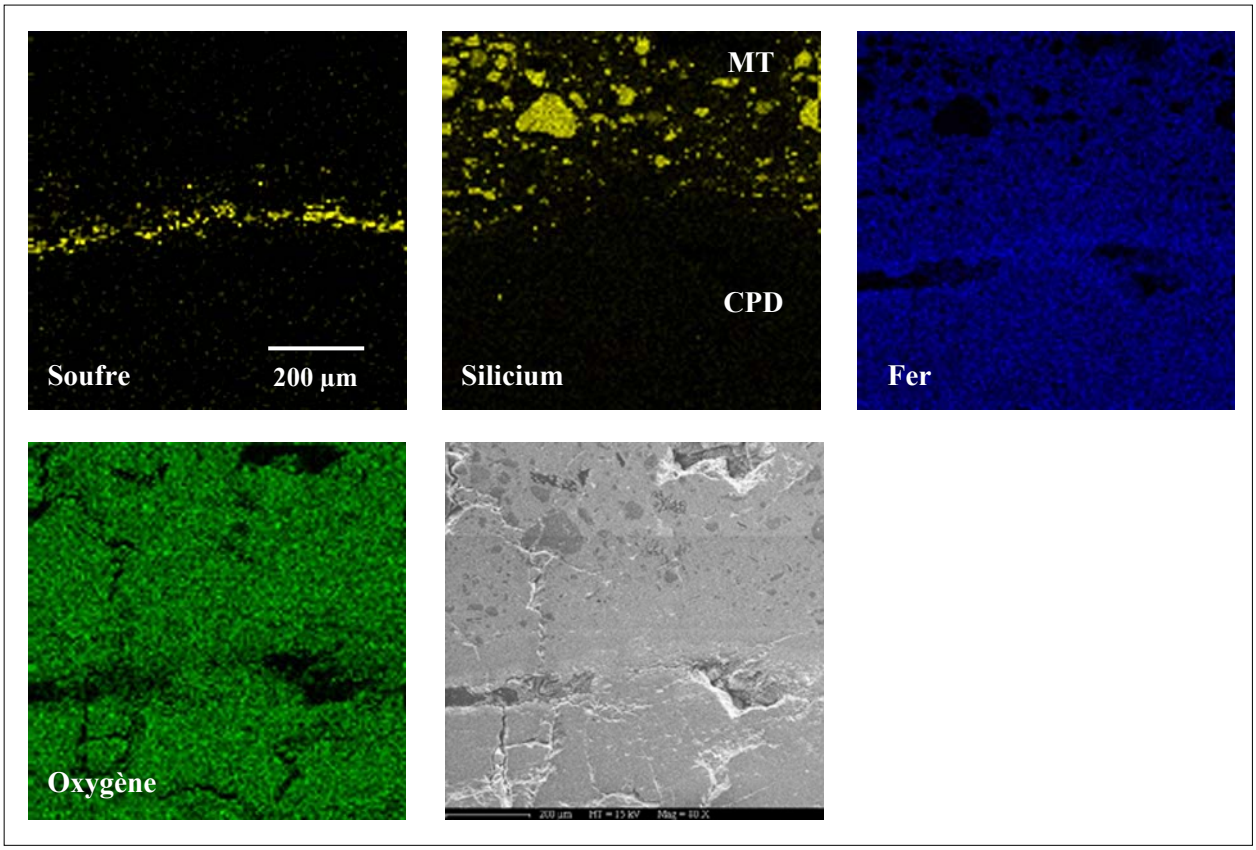


Figure 31 : Cartographie X par EDS-MEB, interface M/CPD (GL96-135).

Les dosages élémentaires montrent que le soufre présente des teneurs maximales variant de 2 à 3 $\%_{mas}$. Sur la Figure 32 ont été reportés les profils élémentaires issus d'une cartographie spectrale par EDS-MEB menée sur un autre échantillon. Les teneurs maximales en soufre sont d'environ 3 $\%_{mas}$. La localisation de l'interface CPD/MT, que l'on peut déterminer à partir des profils de concentration O-Si-Fe (cf. Figure 32 (b)), montre que le liseré contenant du soufre apparaît pour cet échantillon à l'intérieur de la CPD, à égale distance des interfaces M/CPD et CPD/MT (cf. Figure 32 (a)).

Nous n'avons pu établir aucune corrélation entre la présence des liserés de soufre dans les échantillons et leur origine de prélèvement. De même, cette présence n'est pas spécifique à un faciès de corrosion en particulier.

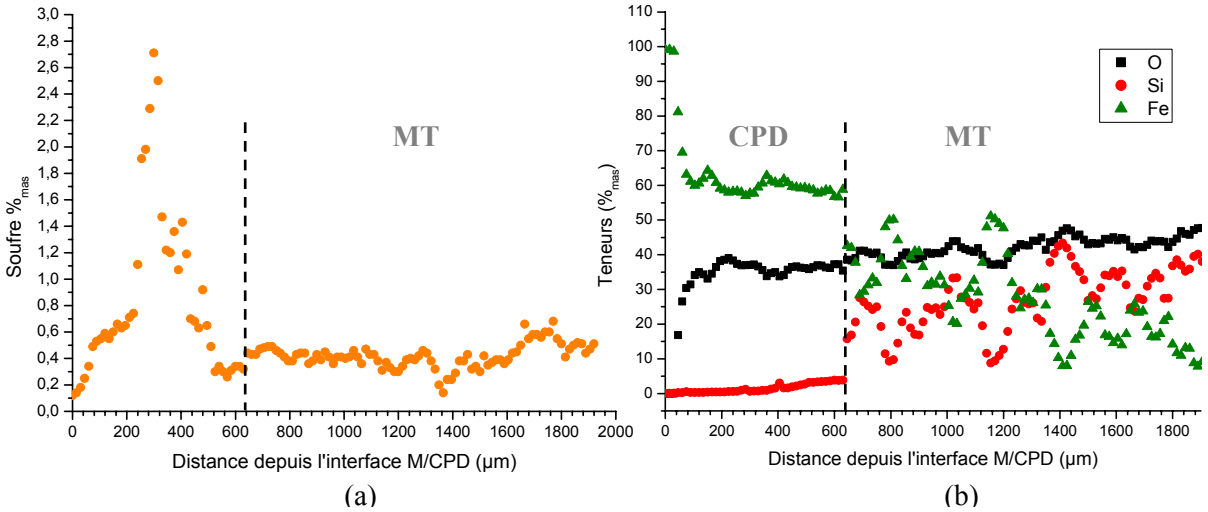


Figure 32 : Profils élémentaires obtenus par cartographie spectrale EDS-MEB (GL03-69).

4.4.d. Synthèse des morphologies rencontrées

Il est possible de trouver dans un même échantillon la coexistence de plusieurs types de faciès de corrosion. Néanmoins, un de ces faciès se distingue toujours par sa prépondérance, et les variations rencontrées sont très locales. Le tableau ci-après répertorie les types de faciès qui ont pu être associés à chaque échantillon du corpus.

Nous devons aussi évoquer le cas du chlore qui a été observé fréquemment sous forme du composé akaganéite (β-FeO(OH)). Cette phase a été mise en évidence à plusieurs reprises au niveau de l'interface M/CPD dans la plupart des objets du corpus. Elle reste toutefois minoritaire au regard des autres phases qui ont été prises en compte pour la détermination des différents faciès de corrosion.

Designation	**Type 1** sans siderite			**Type 2** avec sidérite à l'interface M/CPD		**Type 3** avec $FeCO_3$ à l'interface CPD/MT	**Type 4** avec CPD $FeCO_3$
	1a α-FeOOH	**1b** α-FeOOH Marbrures : Fe_3O_4 γ-Fe_2O_3	**1c** α-FeOOH En externe : Fe_3O_4 γ-Fe_2O_3	**2a** $FeCO_3$: continue α-FeOOH Fe_3O_4 (îlots)	**2b** $FeCO_3$: discontinue α-FeOOH Fe_3O_4 (îlots)	α-FeOOH En externe Fe_3O_4 (liserés)	
GL94-102	S						
GL94-109							
GL96-107							
GL96-135			S				
GL96-301							
GL96-303							
GL96-400							
GL02-10							
GL03-64							
GL03-65				S			
GL03-69					S		
GL03-73							
GL03-85					S		
GL03-86							

Tableau 9 : Récapitulatif des faciès de corrosion (la présence du soufre sous forme de liseré est indiquée par la lettre *S*).

4.5. Etude du milieu transformé (MT)

4.5.a. Les phases denses dans le MT

Le MT se différencie de la CPD par la présence de nombreux éléments de sol tels que les grains de quartz. Nous avons évoqués précédemment la migration d'espèces chimiques, qui sont issues de la corrosion du matériau enfoui, à l'intérieur de ce milieu. Ces espèces peuvent précipiter dans le sol (qui donc devient un MT) et former des composés stables. Néanmoins, le MT est dans l'ensemble très mal cristallisé, et il est, par conséquent, difficile d'en tirer des informations structurales. Cependant, dans quelques cas, il a été possible d'identifier la structure du composé présent entre les grains de quartz. C'est le cas de l'analyse de MT de l'échantillon GL94-102 reportée sur la Figure 33.

Sur la micrographie il est possible de distinguer deux types de phases entre les grains de quartz. Les analyses structurales en spectroscopie Raman ont montré qu'il s'agit de magnétite en ce qui concerne la phase claire, et de goethite pour la phase qui apparaît plus sombre au microscope optique.

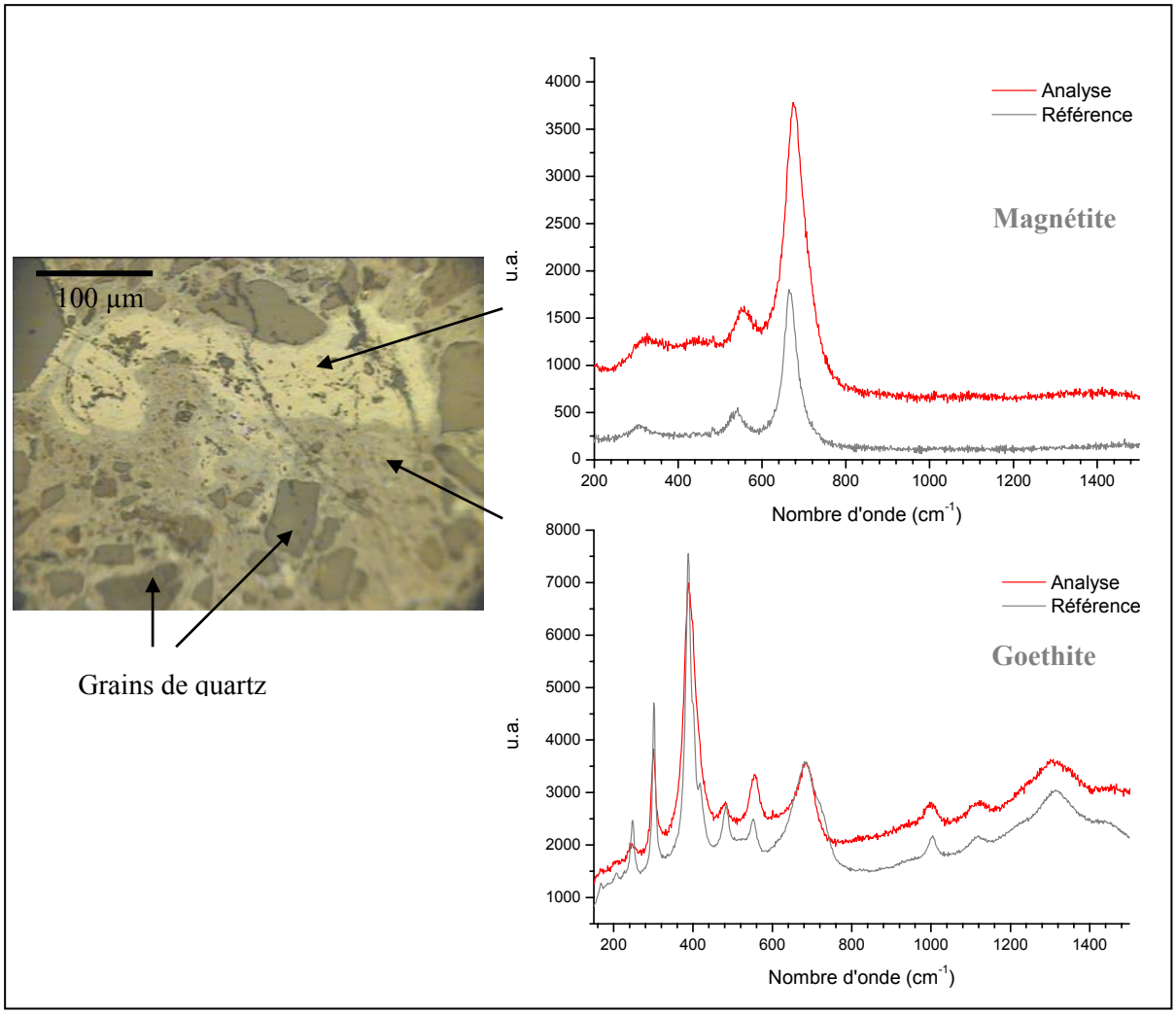


Figure 33 : Caractérisation structurale en µRAMAN du MT (GL94-102, micrographie optique).

Dans l'ensemble des échantillons du corpus, lorsque le MT présente un bon degré de cristallisation, le composé observable couramment est la goethite. La magnétite est quant à elle beaucoup moins présente dans le MT, et n'a jamais été observée à plus de quelques dizaines de micromètres de l'interface CPD/MT (hormis dans le cas spécifique du liseré sombre que l'on abordera au paragraphe suivant).

4.5.b. Les phases denses en forme de liseré

La majorité des échantillons en provenance de sols à prédominance argileuse présente au sein du MT un liseré sombre visible au microscope optique sur les coupes transversales. Pour les objets issus de l'emplacement de la roue hydraulique, dont le sol est très induré, il n'a pas été possible de se prononcer quant à l'existence éventuelle d'un tel liseré puisqu'il est très difficile d'y faire des prélèvements en

préservant du sol adhérent. Lorsqu'une quantité de sol adhérent suffisamment grande a pu être conservée autour de l'objet, on a pu remarquer que la présence de ce liseré ne se réduit pas à un seul mais à plusieurs liserés concentriques (Figure 34). Ces liserés entourent le métal souvent de manière continue, à des distances variant de quelques millimètres à plusieurs centimètres de l'interface M/CPD. Dans beaucoup de cas, il est possible de corréler la forme géométrique des liserés avec la forme de la partie métallique. Ainsi, autour des objets à section circulaire les liserés prennent une forme curviligne alors que dans le cas des échantillons en forme de barres à section rectangulaire les liserés apparaissent avec des angles droits.

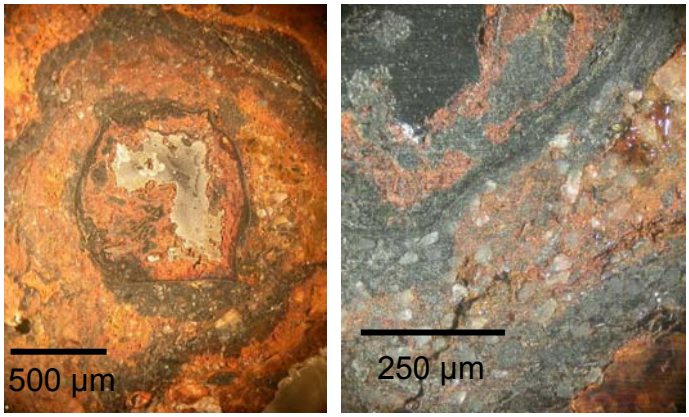


Figure 34 : Exemples de liserés sombres (GL03-69 et GL03-65, microscope binoculaire).

La Figure 35 présente un profil élémentaire obtenu en cartographie spectrale par EDS et qui recouvre l'ensemble du système de corrosion. Sur ce graphique, on peut localiser le liseré par une augmentation significative des teneurs en fer dans le MT qui s'accompagne d'une diminution des teneurs en O. Dans ce cas, le liseré se situe à une distance d'environ 2600 µm du métal non oxydé.

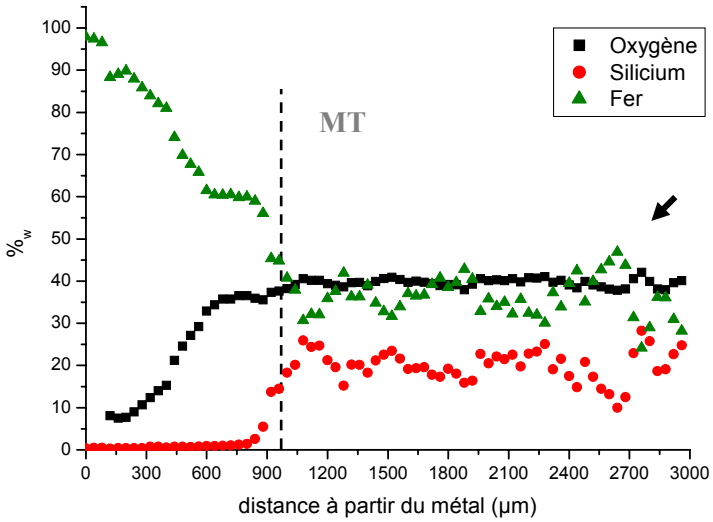


Figure 35 : Profil de concentrations élémentaires obtenu par cartographie spectrale EDS-MEB sur une coupe transversale de l'échantillon GL03-65.

Un exemple de caractérisation structurale est donné (Figure 36), il s'agit de l'échantillon GL94-135. Les analyses en µXRD ont été entreprises dans le MT, et plus particulièrement dans le liseré sombre. Pour la partie externe du liseré sombre (côté sol) de l'échantillon, les diagrammes de diffraction font apparaître les pics caractéristiques de la lépidocrocite et de la goethite, et pour le liseré sombre lui-même, ceux de la goethite et de la magnétite. De plus, la goethite est la principale phase identifiée dans le MT situé entre le métal et le liseré sombre.

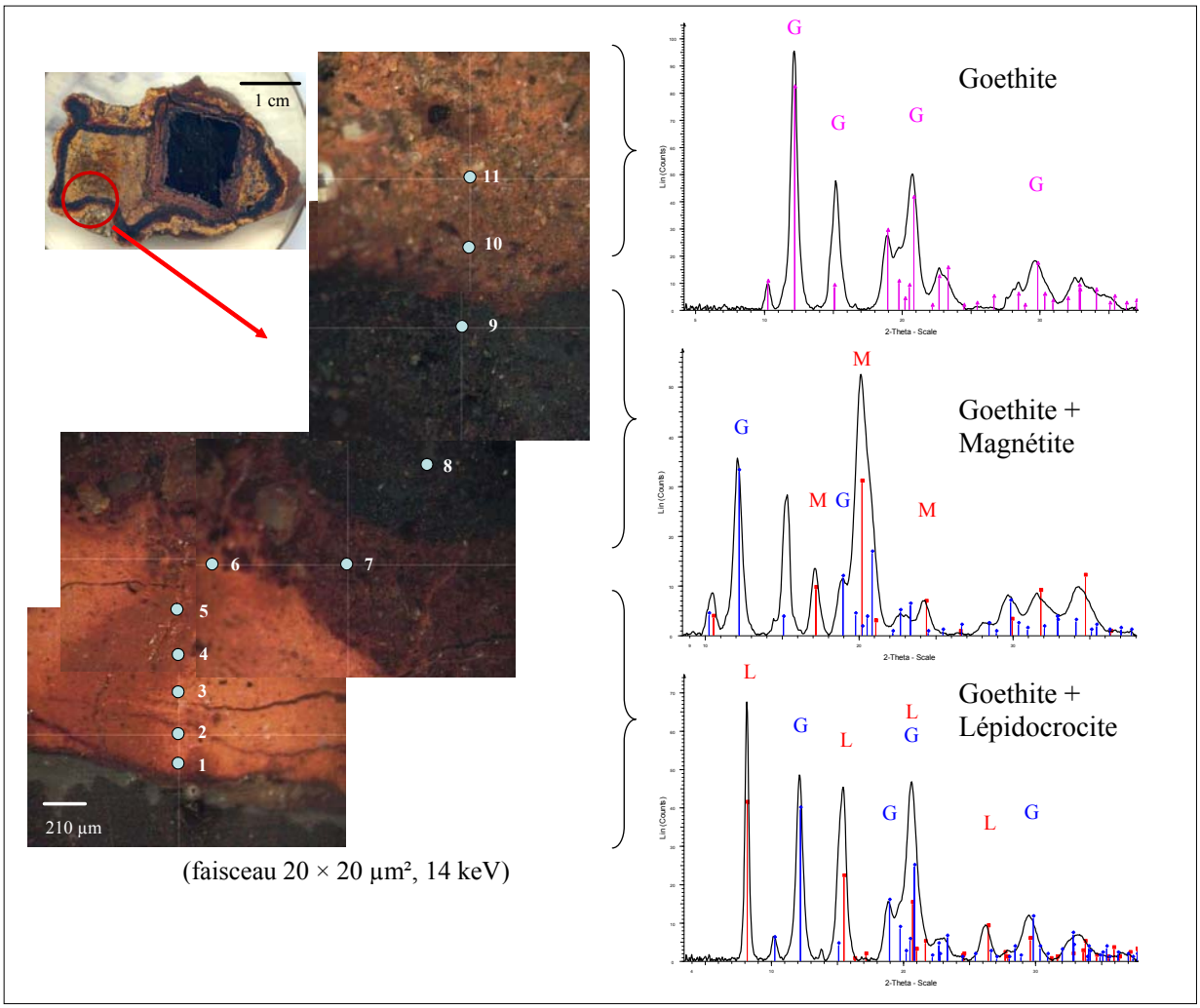


Figure 36 : Profil effectué en µXRD sur le liseré sombre dans l'échantillon GL 96-135.

Dans certains cas, la magnétite est présente à l'intérieur du liseré sombre sous forme de veinules dont l'orientation est identique à celle du liseré. Sur les coupes transversales des échantillons, ces veinules sont observables au microscope optique et leur épaisseur est de l'ordre de quelques micromètres. La Figure 37 montre un exemple de ce type de liseré. La goethite est le principal composé du liseré sombre. A l'intérieur de celui-ci, on observe un fin liseré clair de magnétite. Notons la présence de grains de quartz qui indique que nous nous situons bien au niveau du MT.

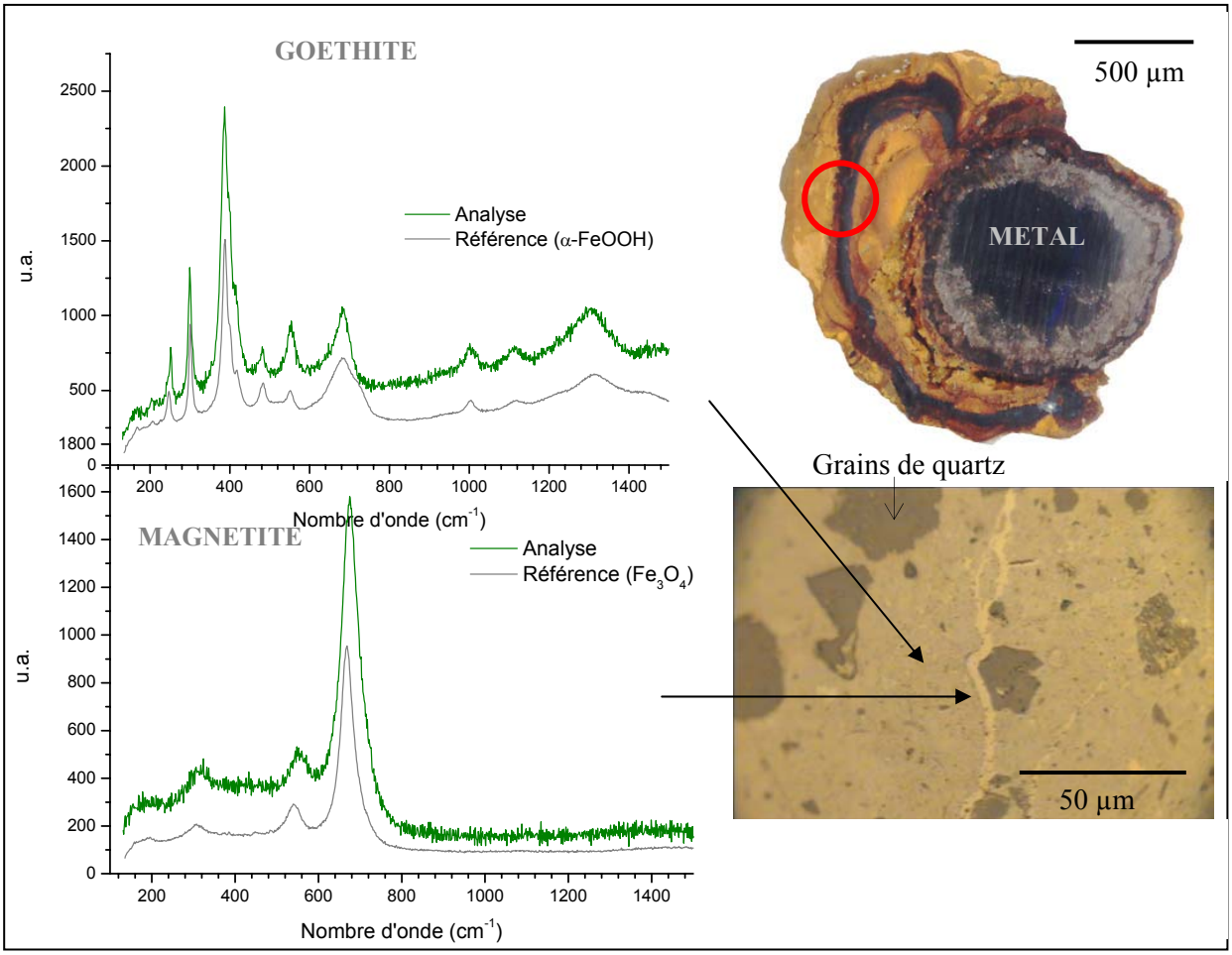


Figure 37 : Analyse structurale en µRaman du liseré sombre (GL96-301, micrographie optique).

Enfin, des profils de concentrations élémentaires ont été faits au niveau d'un liseré avec la microsonde de Castaing sur les principaux éléments mineurs constitutifs du MT (Ca, P, S, Cl). Si pour la plupart des éléments aucune distribution particulière n'a pu être mise en évidence, celle du Cl se particularise par sa forme que l'on peut corréler à la présence du liseré. Sur le graphique de la Figure 38 ont été reportées les teneurs mesurées ainsi que la délimitation du liseré sombre dans le MT par rapport aux points d'analyses. Il apparaît que les teneurs maximales de Cl sont localisées dans la partie extérieure du liseré (vers le sol) alors que la partie intérieure (vers les CPD) indique des teneurs beaucoup plus faibles. Dans le liseré on peut observer une décroissance régulière des teneurs de Cl, de la partie extérieure du liseré vers sa partie intérieure.

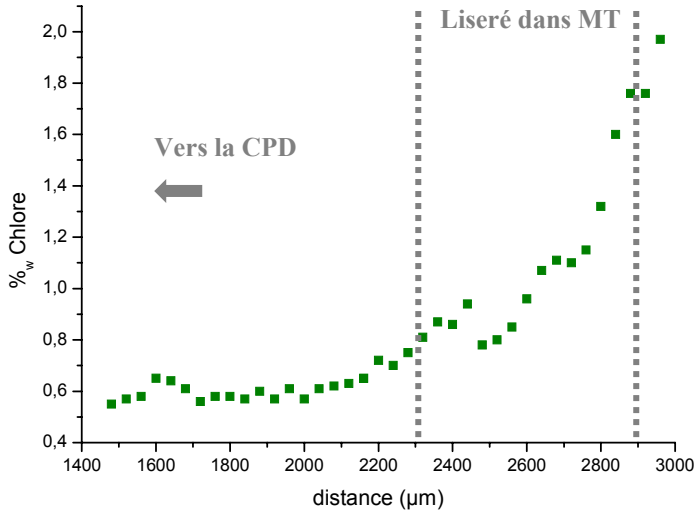


Figure 38 : Profil des teneurs en chlore au niveau du liseré sombre (GL94-102, microsonde de Castaing).

4.5.c. Bilan

La Figure 39 présente un schéma qui résume les caractéristiques structurales principales des MT. Les phases identifiées sont la goethite, et dans une moindre mesure la magnétite (proche interface CPD/MT). Une des spécificités des objets du corpus est la présence de liserés dans le MT de la plupart des échantillons : d'un aspect sombre au microscope optique et d'une épaisseur de quelques centaines de micromètres, ces liserés sont localisés jusqu'à plusieurs dizaines de millimètres de l'interface M/CPD ; ils sont composés de goethite et de magnétite (cette dernière pouvant apparaître sous formes de veinules); le MT du côté de l'échantillon est composé de goethite et du côté du sol de goethite et de lépidocrocite; enfin, dans un cas étudié un gradient des teneurs en Cl a été observé dans le liseré.

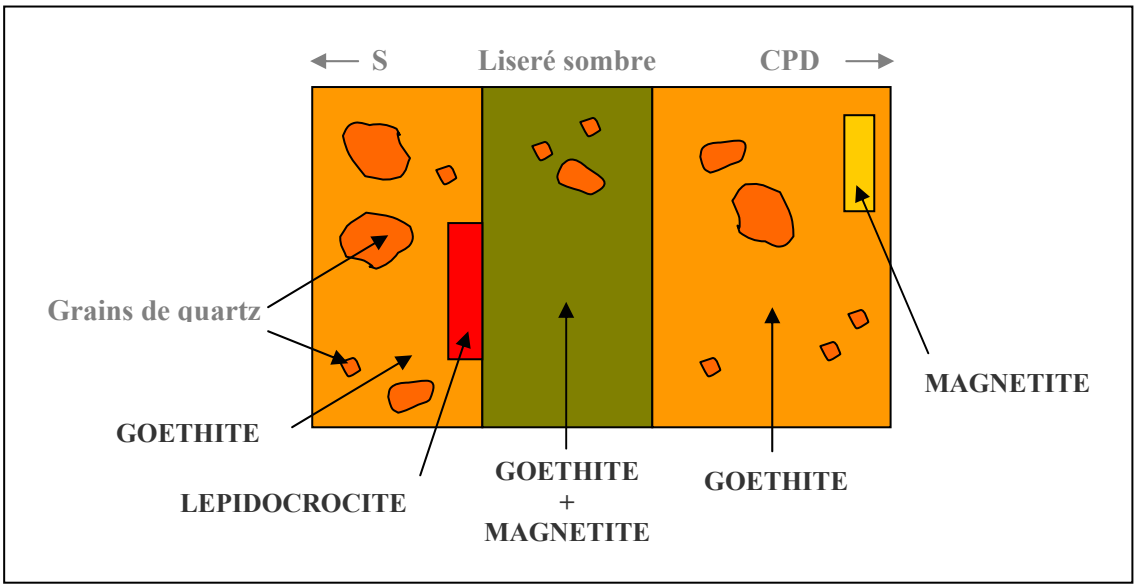


Figure 39 : Description du MT.

PARTIE 2 : ETUDE DES PHENOMENES DE TRANSPORT DANS LES COUCHES DE CORROSION

Les études de caractérisation que nous avons effectuées sur des matériaux qui, rappelons-le, datent de plusieurs siècles et ont été exhumés récemment, et qui présentent des microstructures diverses (fer, acier, fonte), ont montré que les processus de corrosion conduisent à la formation de couches essentiellement composées d'oxydes de fer et d'oxy-hydroxydes de fer d'une épaisseur variant de quelques dizaines à quelques centaines de micromètres. Les données structurales des CPD, obtenues en microdiffraction sous rayonnement synchrotron et en microspectroscopie Raman ont permis d'établir des faciès qui se composent principalement de goethite (α-FeOOH) ainsi que de sidérite ($FeCO_3$), et dans une moindre mesure de magnétite (Fe_3O_4) et/ou de maghémite (γ-Fe_2O_3). Ces CPD font partie d'un système plus général composé par ailleurs du métal, du milieu transformé MT et du sol. Le MT correspond à un milieu qui comporte des marqueurs du sol (tels les grains de quartz) et dans lequel le fer a migré et éventuellement précipité sous forme de goethite, et parfois de magnétite. Ces marqueurs témoignent alors d'une croissance de l'oxyde vers l'extérieur.
Cependant, nous savons que la présence récurrente d'une phase constituée de Fe^{2+}/ Fe^{3+} (magnétite) dans les CPD où est prépondérante une phase constituée de Fe^{3+} (goethite) montre que le modèle de système de corrosion basé sur un gradient de valence dans les couches est inadéquat, et les résultats les plus récents vont dans le sens d'un couplage de la réaction d'oxydoréduction, avec notamment la réaction cathodique localisée à l'interface M/CPD [4]. Les phases majoritaires en présence (dont la goethite) ne sont pas conductrices. Il semblerait par conséquent que la diffusion des espèces dans le système poreux soit le facteur limitant de la corrosion. Dans ce cas, le transport de l'oxygène dans les couches devient un paramètre déterminant en ce qui concerne les vitesses de corrosion du métal.

Une première partie consistera à proposer une manière de valider ces hypothèses en étudiant la migration de l'oxygène à l'intérieur du système poreux des couches de corrosion archéologiques. L'utilisation d'un marqueur isotopique permettra de localiser la précipitation des produits de corrosion à l'intérieur des couches ainsi que la consommation de l'oxygène après l'immersion de plusieurs exemplaires de couches de corrosion pendant des temps variables (de un à plusieurs mois) dans une solution, préalablement désionisée, puis saturée en gaz ^{18}O.
Le système poreux des couches archéologiques sera étudié par la porosimétrie mercure et fera l'objet d'une deuxième partie.
Enfin, dans une troisième partie, le transport des espèces chimiques à l'intérieur des CPD sera étudié et conduira à l'établissement de coefficients de diffusion.

1. Localisation des réactions de corrosion

1.1. Le système de corrosion soumis à l'étude

Les échantillons ont été prélevés sur l'objet GL03-73 appartenant au corpus et dont une partie a été utilisée pour les études de caractérisation (cf. PARTIE 1 de ce chapitre). La CPD est de type 2b qui, rappelons-le, est constitué principalement de goethite et, dans une moindre mesure, de sidérite. Celle-ci est localisée à l'interface M/CPD et présente des discontinuités. La magnétite est aussi présente, mais à des quantités beaucoup moins importantes, sous forme d'îlots.
Cet objet a été collecté en motte sur le site : le système de corrosion (dont le MT) a pu être par conséquent conservé intégralement. La taille relativement importante de l'objet (plusieurs dizaines de cm) et sa géométrie bien définie (section rectangulaire), ont permis un échantillonnage homogène et représentatif dans l'optique de soumettre aux différents essais d'immersion des systèmes de corrosion qui puissent être comparables, aux hétérogénéités locales prés.
Trois essais d'immersion ont été menés. Ils ont consisté à maintenir pendant 4, 11 et 19 semaines, les échantillons dans des réacteurs constitués d'eau saturée en $^{18}O_2$ (et préalablement désionisée et dégazée) ainsi que d'une partie gazeuse composée uniquement d'$^{18}O_2$ (se reporter au Chapitre II pour le mode opératoire ainsi que pour les détails techniques du montage expérimental). La pression partielle en $^{18}O_2$ a été maintenue de manière à rester légèrement supérieure à la pression atmosphérique durant toute la durée de l'expérience afin de limiter la contamination du réacteur par l'$^{16}O_2$ de l'air.
Au terme de chaque essai, une coupe transversale du système de corrosion est étudiée par faisceau d'ions H^+ à la microsonde nucléaire afin de localiser les endroits dans la couche où le marqueur aura éventuellement précipité. Les teneurs en ^{18}O sont exprimées en terme de rapport isotopique ($^{18}O/^{16}O$).

1.2. Analyse préliminaire

Une première série d'analyses a eu pour objet l'étude d'un échantillon de l'objet GL03-73 n'ayant pas subit les essais d'immersion, afin de constituer une référence. Une cartographie a été effectuée sous forme de carré d'analyse dans la CPD et de taille 200 × 200 μm^2. La Figure 40 représente le nombre d'évènements détectés en fonction de l'énergie (exprimée en MeV). Rappelons que la première partie du graphique (basses énergies) correspond à la diffusion élastique avec empilement des énergies. La deuxième partie du graphique débute à partir de l'énergie des particules collectées à 2 MeV et est associée aux évènements directement reliés à la présence d'^{18}O. Cette énergie correspond à la profondeur maximale de matière sondée par le faisceau d'ions (3,58 µm). Le spectre théorique ajusté au spectre expérimental a été calculé pour un rapport isotopique naturel.

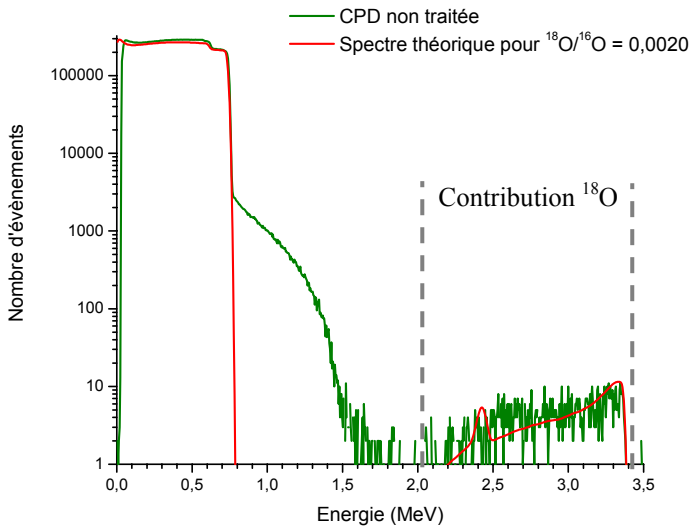


Figure 40 : Spectre avec zone d'intérêt principal (GL03-73, sans traceur, analyse microsonde nucléaire).

Le Tableau 10 présente le résultat de l'évaluation du rapport isotopique à partir de la modélisation en tenant compte de la composition de la matière analysée, qui dans ce cas est la goethite. Le rapport obtenu est de 0,002, ce qui correspond bien au rapport isotopique naturel (notons que l'incertitude qui accompagne les valeurs de rapports isotopiques est liée aux fluctuations statistiques du nombre d'évènements enregistrés par le détecteur).

A titre d'illustration, une simulation est proposée avec un composé distinct (magnétite) qui conduit à une erreur significative sur le rapport isotopique. La fiabilité du calcul des teneurs à partir du nombre d'évènements détectés, via la modélisation que permet le logiciel SIMNRA, est fortement liée à la connaissance de la composition du substrat analysé. Bien que les échantillons soient issus d'un objet dont la CPD est connue, l'identification exacte des phases en présence à l'échelle de quelques micromètres ne peut pas être systématiquement entreprise pour plusieurs raisons d'ordre technique, notamment la difficulté d'un repérage suffisamment précis. Cependant, la partie RBS des spectres offre des indications sur la stoechiométrie. C'est ce critère qui a été utilisé, conjugué à des analyses par spectroscopie Raman circonscrites aux zones particulières.

Composé	Rapport isotopique ($^{18}O/^{16}O$)	Nombre total d'évènements (zone d'intérêt principal)	
		Spectre expérimental	Spectre simulé
α-FeOOH	0,0020 ± 0,0001	1105	1103
Fe_3O_4 (simulation)	0,0029 ± 0,0001	1105	1088

Tableau 10 : Evaluation du rapport isotopique $^{18}O/^{16}O$ sur la CPD de l'échantillon non traité.

1.3. Les expériences d'immersion

1.3.a. Immersion pendant 4 semaines

Le premier échantillon a été analysé au terme de 4 semaines d'immersion dans la solution saturée en $^{18}O_2$. L'ensemble de la CPD a été sondé par une cartographie dont la surface d'analyse rectangulaire a été appliquée perpendiculairement aux couches de corrosions. Il s'agit donc d'une traversée des CPD, depuis le métal jusqu'au MT. Le spectre obtenu (Figure 41) comporte les mêmes caractéristiques que le précédent, a savoir, une zone d'intérêt principal observable aux hautes énergies. Le spectre théorique obtenu pour un rapport isotopique de 0,002 s'ajuste assez bien au spectre expérimental. Dans le Tableau 11 sont reportées les données relatives à cette analyse ainsi que la valeur du rapport isotopique obtenu à partir de la modélisation. Comme cette valeur correspond au rapport isotopique naturel, aucune précipitation éventuelle d'un composé contenant le traceur n'a donc pu être mise en évidence à ce stade.

Composé	Rapport isotopique ($^{18}O/^{16}O$)	Nombre total d'évènements (zone d'intérêt principal)	
		Spectre expérimental	Spectre simulé
α-FeOOH	0,002 ± 0,0001	1029	98

Tableau 11 : Evaluation du rapport isotopique $^{18}O/^{16}O$ sur la CPD de l'échantillon immergé pendant 4 semaines.

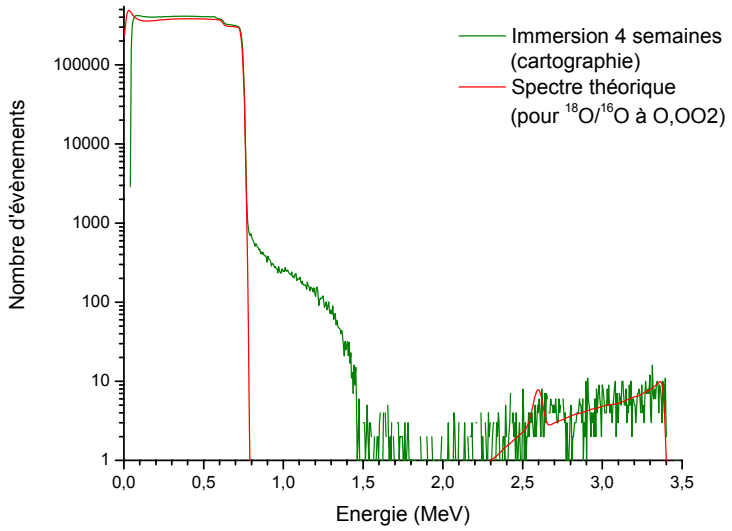


Figure 41 : Ajustement du spectre théorique pour $^{18}O/^{16}O$ à 0,002 au spectre expérimental obtenu sur la CPD de l'échantillon immergé pendant 4 semaines.

1.3.b. Immersion pendant 11 semaines

L'échantillon soumis à une immersion d'une durée de 11 semaines a été étudié en procédant à des rectangles d'analyses parallèles aux surfaces de corrosion et que l'on a fait progresser depuis le métal en direction du MT. Cinq spectres ont ainsi été obtenus. La Figure 42 présente une superposition du spectre associé à l'interface M/CPD et du spectre obtenu à l'intérieur de la CPD à une distance de 450 µm du métal. On peut observer sur le spectre associé à l'interface une quantité d'évènements plus importante dans la zone d'intérêt principal.

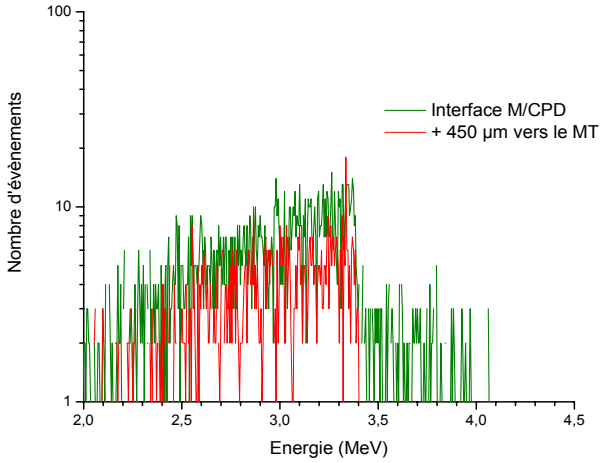


Figure 42 : Superposition des spectres obtenus à l'interface M/CPD et à une distance de 450 µm de celle-ci, sur l'échantillon immergé pendant 11 semaines.

Les résultats pour chacun des spectres du profil sont répertoriés dans le Tableau 12. Les rapports isotopiques obtenus montrent une valeur importante (0,003) au niveau de l'interface M/CPD. Notons, par ailleurs, que la profondeur sondée de l'oxyde a été dans ce cas de 3,6 µm. Le rapport isotopique reste assez élevé sur une distance de 20 µm du métal. Enfin, la valeur correspondant à l'intérieur de la CPD à une distance de 450 µm de l'interface M/CPD se situe quelque peu en-dessous du rapport isotopique naturel.

Distance depuis M/CPD (µm)	Composé	Rapport isotopique ($^{18}O/^{16}O$)	Nombre total d'évènements (zone d'intérêt principal)	
			Spectre expérimental	Spectre théorique
0	α-FeOOH	0,0029 ± 0,0001	1748	1743
10	α-FeOOH	0,0030 ± 0,0002	913	913
30	α-FeOOH	0,0020 ± 0,0002	270	270
130	α-FeOOH	0,0019 ± 0,0002	380	383
230	α-FeOOH	0,0019 ± 0,0002	51	56
450	α-FeOOH	0,0017 ± 0,0001	116	119

Tableau 12 : Résultats associés à l'immersion pendant 11 semaines.

La Figure 43 illustre l'évolution du rapport isotopique en fonction de la localisation dans la CPD. Seuls les rapports isotopiques obtenus sur les 20 premiers micromètres de l'interface M/CPD sont plus élevés que le rapport isotopique naturel. Au regard de l'épaisseur de la couche d'oxyde, la répartition des teneurs maximales occupe un volume très localisé.

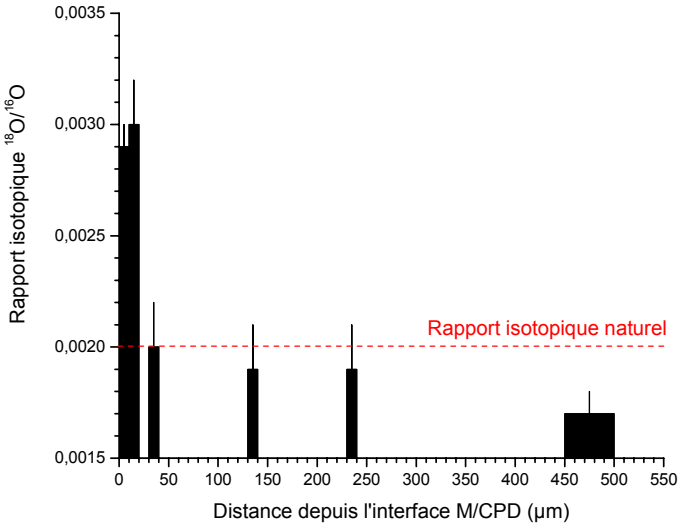


Figure 43 : Evolution du rapport isotopique dans la CPD après 11 semaines d'immersion.

1.3.c. Immersion pendant 19 semaines

La même stratégie que précédemment a été adoptée pour l'analyse de l'échantillon immergé pendant 19 semaines (profils de rapports isotopiques issus de rectangles d'analyses parallèles aux couches d'oxydes). Deux séries d'analyses ont été faites à deux endroits différents de la coupe transversale.
Pour les deux séries, les spectres RBS ont suggéré la présence de composés, autre que la goethite, localisés dans les 25 premiers micromètres depuis l'interface M/CPD. Des analyses locales par spectroscopie Raman ont été entreprises sur ces échantillons. Elles ont mis en évidence des hétérogénéités à l'emplacement des analyses précédentes, en forme d'îlots isolés de maghémite et de magnétite (Figure 44) et dont les étendues sont compatibles avec les 25 µm évoqués ci-dessus.

Pour les deux profils, les rapports isotopiques $^{18}O/^{16}O$ obtenus sont supérieurs à 0,0034 sur l'ensemble de la CPD analysée (de l'ordre de 200 µm). Contrairement au cas précédent, les profils présentent une tendance plus nette à la décroissance depuis l'interface M/CPD vers le MT. Les résultats sont reportés dans le Tableau 13.

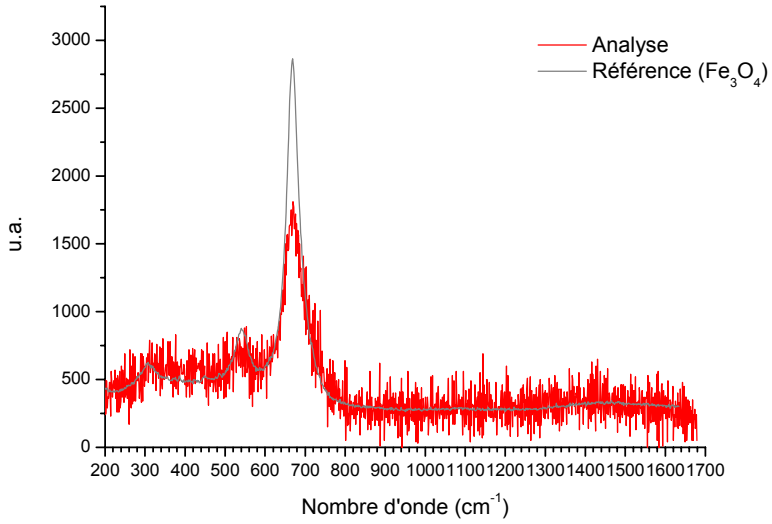


Figure 44 : Analyse structurale par spectroscopie Raman de l'interface M/CPD sur l'échantillon issu de l'essai d'immersion de 19 semaines.

Distance depuis M/CPD (µm)	Composé	Rapport isotopique ($^{18}O/^{16}O$)	Nombre total d'évènements (zone d'intérêt principal)	
			Spectre expérimental	Spectre théorique
0	Fe_3O_4	0,0049 ± 0,0002	431	427
25	Fe_3O_4	0,0048 ± 0,0002	872	870
50	α-FeOOH	0,0039 ± 0,0002	476	481
75	α-FeOOH	0,0033 ± 0,0001	843	828
100	α-FeOOH	0,0031 ± 0,0002	396	393
150	α-FeOOH	0,0030 ± 0,0002	400	396
200	α-FeOOH	0,0033 ± 0,0001	824	818
0	Fe_3O_4	0,0041 ± 0,0002	415	422
25	γ-Fe_20_3	0,0043 ± 0,0002	438	442
50	α-FeOOH	0,0033 ± 0,0002	437	437
100	α-FeOOH	0,0033 ± 0,0002	431	429
150	α-FeOOH	0,0035 ± 0,0002	451	443
225	α-FeOOH	0,0034 ± 0,0002	439	438

Tableau 13 : Résultats obtenus pour l'échantillon immergé 19 semaines (profils 1 et 2, analyse microsonde nucléaire).

1.4. Synthèse

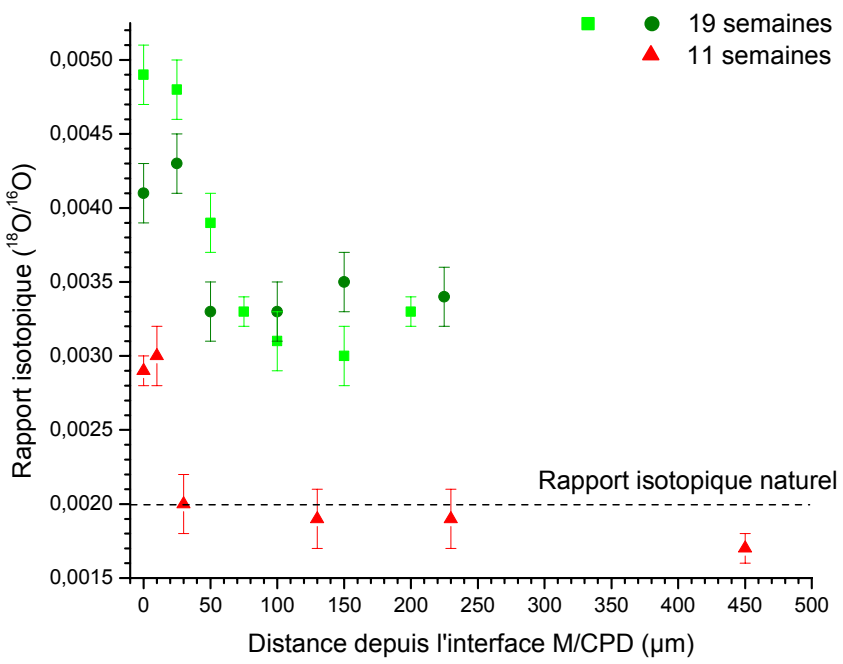


Figure 45 : Profils de rapports isotopiques issus de l'analyse par faisceau d'ions à la microsonde nucléaire sur les échantillons immergés pendant 11 semaines (1 profil) et 19 semaines (2 profils).

La Figure 45 dresse un bilan de l'ensemble de cette série d'expériences.

La teneur en ^{18}O obtenue sur l'échantillon non traité, et exprimée en terme de rapport isotopique, correspond au rapport isotopique naturel. Une première approche peut s'appuyer sur les différences relatives des teneurs mises en évidence à l'issue des essais d'immersion. En effet, les profils présentés Figure 45 montrent une nette augmentation des teneurs en ^{18}O, au niveau de l'interface M/CPD, détectées au bout de 11 semaines d'immersion. Ces teneurs sont plus élevées au bout de 19 semaines d'immersion, à la fois au niveau de l'interface M/CPD, mais aussi dans l'ensemble de la CPD. Enfin, pour ces deux essais d'immersion (11 et 19 semaines), les profils de teneurs en ^{18}O ont une allure de décroissance depuis l'interface M/CPD jusque dans la CPD en direction de l'extérieur (MT).

Ces résultats suggèrent l'importance du transport dans les couches, et en particulier dans le réseau poreux de ces couches, des espèces chimiques engagées dans le processus de corrosion. Par la suite, nous nous sommes attachés à caractériser la porosité des couches de corrosion archéologiques en procédant d'une part à des tests de porosimétrie mercure, d'autre part à des essais d'immersion dans une solution saturée avec du NaI pour saturer les pores.

2. Etude du système poreux

Le système poreux des CPD de l'échantillon GL94-102 a été étudié suivant deux aspects. L'aspect quantitatif a été abordé par des mesures en porosimétrie mercure appliquées à des oxydes prélevés dans la CPD de l'échantillon. Une information qualitative a été obtenue en procédant à une saturation du système poreux avec un marqueur chimique afin d'observer la répartition des pores à l'intérieur des couches.

2.1. La porosimétrie mercure

Les mesures en porosimétrie mercure ont été menées sur des écailles d'oxydes prélevées sur l'échantillon au niveau des CPD. Rappelons que les essais correspondent à la porosimétrie mercure par intrusion. On procède par incréments de pression ; à chaque incrément la quantité de Hg introduite est mesurée et on obtient le diamètre accessible des pores avec la valeur de la pression via l'équation de Washburn (se reporter au Chapitre II pour plus de détails). La Figure 46 présente les résultats en termes de pourcentage incrémental et de pourcentage cumulatif exprimés en fonction des diamètres d'accès des porosités. Le premier type de représentation permet de répartir les diamètres d'accès en familles, le second type permet de déterminer une valeur de porosité totale. Les graphiques présentent les résultats sur trois prélèvements d'oxydes de l'échantillon GL94-102.

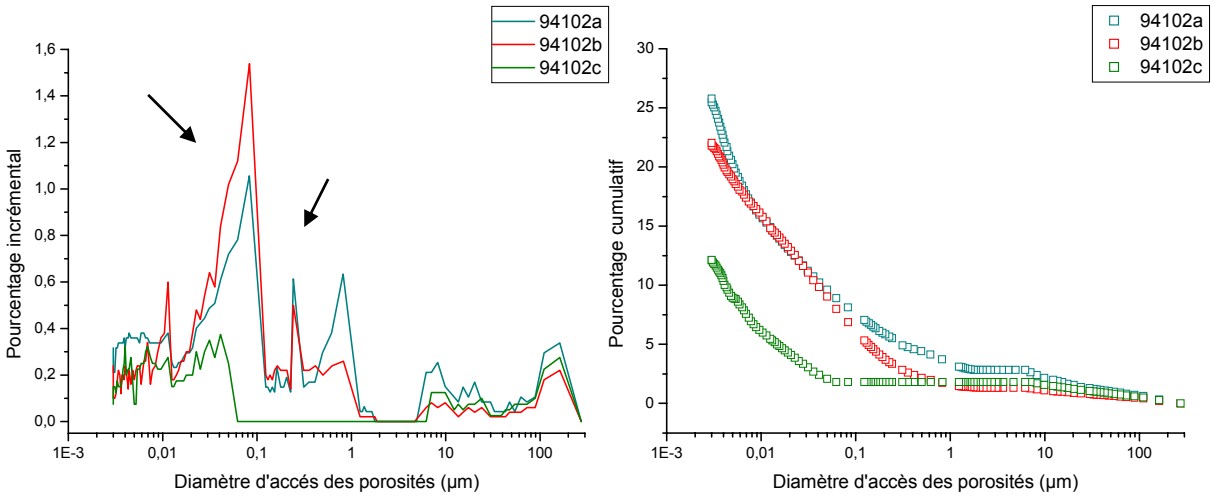


Figure 46 : Familles de porosités (a) et porosité totale (b).

Les dispersions obtenues entre les trois prélèvements sont liées aux limites de la méthode, et notamment à l'étape préparatoire des échantillons. Ces limites seront abordées dans la suite. Les essais ont néanmoins permis de mettre en évidence principalement deux familles de porosités Figure 46 (a) : les microporosités (fissures de la couche de corrosion) ainsi que les nanoporosités. Les premières

occupent environ 20 % du volume poreux total, les secondes environ 60 % du volume poreux total qui est quant à lui de l'ordre de 25 % (Figure 46 (b)).
Le volume poreux permet d'obtenir une valeur de la tortuosité. La tortuosité est déterminée en tant que valeur représentative d'une augmentation de la distance parcourue dans le système poreux par le fluide [5] :

$$\tau = 2{,}23 - 1{,}13 \ V \ d \approx 2$$

où V (mL/g) est le volume poreux spécifique et d (g/mL) la masse volumique apparente de l'échantillon d'oxyde.

Cette valeur comporte cependant une imprécision due essentiellement aux limites liées à la méthode de calcul de la porosité totale. Comme il a été dit plus haut, ces limites sont dues en grande partie à l'étape de préparation des échantillons. Le prélèvement, par contrainte mécanique sur la CPD, engendre probablement un endommagement du système poreux. De plus, pour les essais, les pores doivent être vidés de l'eau qu'ils contiennent afin que le mercure puisse y pénétrer. La méthode qui a été retenue est la lyophilisation des échantillons après gel à l'azote liquide. Cette étape peut conduire à nouveau à une altération des pores. Cependant, l'ordre de grandeur de cette valeur de tortuosité semble cohérent au regard des valeurs communément rencontrées dans la littérature [6].

2.2. Saturation des couches par des traceurs

Le test correspond à une semaine d'immersion dans une solution d'eau préalablement déminéralisée puis saturée en NaI (se reporter au Chapitre II pour les détails concernant le mode opératoire). La Figure 47 présente un profil de concentrations élémentaires obtenu en EDS-MEB sur une coupe transversale de la CPD de l'échantillon soumis à l'immersion.
Après une semaine d'immersion, le premier résultat notable est que les espèces chimiques ont vraisemblablement migrées jusqu'à l'interface M/CPD. Notons que la partie correspondant au substrat métallique n'apparaît pas rigoureusement définie en raison de l'irrégularité de l'interface M/CPD due à la corrosion préférentielle, les dimensions de la fenêtre d'analyse étant trop limitées pour pouvoir intégrer cette irrégularité.
Pour cet essai, le réseau poreux a été d'abord séché à l'étuve puis, contrairement aux essais suivants, immergé directement dans la solution ionique, d'où une intrusion des espèces ioniques en grande partie par convection. Les teneurs de l'élément I fluctuent autour de valeurs maximales à l'intérieur de l'ensemble des CPD. Cependant, si l'on tient compte de la porosité totale de la couche (25 $\%_{mas}$) et si l'on considère qu'elle est majoritairement constituée de goethite (dont la densité est de l'ordre de 4 $g.cm^{-3}$), un calcul intégrant la limite de solubilité du NaI dans l'eau montre que l'on devrait trouver des teneurs plus importantes (de l'ordre de 40 $\%_{mas}$) que celles obtenues en analysant le système poreux supposé saturé en solution ionique.

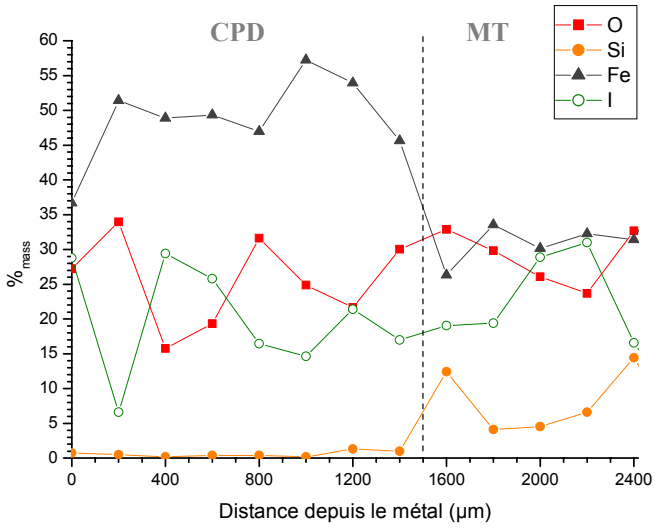


Figure 47 : Profil élémentaire (EDS-MEB) après immersion pendant une semaine.

Cette différence de teneur est peut-être représentative d'un effet de lessivage, vraisemblablement homogène, au cours de la préparation de l'échantillon (notamment pendant l'étape de dégrossissage). L'assertion selon laquelle il y a saturation des pores, permet d'émettre des considérations au sujet de leur répartition locale. Ainsi, le profil de concentrations obtenu semble aller dans le sens d'une augmentation de la porosité près de l'interface M/CPD. La même constatation est suggérée par les résultats obtenus pour les multiples essais d'immersions qui constituent la suite de l'étude, à savoir les essais pour appréhender l'évolution au cours du temps du transport des espèces dans les couches.

2.3. Conclusion

La caractérisation du système poreux associé à la CPD de l'échantillon GL94-102 a permis d'établir ses principales propriétés : la porosité totale de la CPD est d'environ 25 %, cette porosité s'articule autour de deux familles au regard de la taille des pores (nanométriques et micrométriques). Il apparaît que la répartition des pores est hétérogène dans la CPD. Les résultats semblent suggérer une augmentation locale de la porosité à proximité de l'interface M/CPD. Enfin, une valeur de la tortuosité, calculée à partir de la porosité totale, a été proposée (de l'ordre de 2).

3. Coefficient de diffusion apparent et phénomènes de transport

3.1. Calcul à partir de la tortuosité

Un coefficient de diffusion de l'oxygène peut être calculé à partir des données issues des analyses en porosimétrie mercure. Ce coefficient intègre les spécificités du système poreux considéré, il constitue

un coefficient de diffusion apparent.
Le coefficient de diffusion de l'oxygène dans l'eau à température ambiante peut être obtenu à partir de la relation de Stoke-Einstein [7] :

$$D_{O_2} = 1{,}6.10^{-9}\, m^2 s^{-1}$$

Le coefficient de diffusion apparent $D^*_{O_2}$ est alors calculé à partir du coefficient D_{O_2} avec l'équation suivante [7]:

$$D^*_{O_2} = \frac{\varepsilon}{\tau} D_{O_2}$$

où τ est la tortuosité et ε la porosité obtenues à partir des essais en porosimétrie mercure.

Par conséquent, la valeur du coefficient apparent de diffusion de l'oxygène obtenu à partir des paramètres du système poreux est :

$$D^*_{O_2} = 2.10^{-10}\, m^2 s^{-1}$$

Ce coefficient apparent de diffusion est plus petit d'un facteur de 10 que le coefficient de diffusion de l'oxygène dans l'eau à température ambiante.

3.2. Profils de pénétration des traceurs

3.2.a. Principe, reproductibilité et limites

Pour accéder à des informations concernant la cinétique de ces transports, plusieurs essais d'immersion ont été menés à des temps différents. Tous les échantillons ont été prélevés sur le même objet (GL94-102) en conservant le système de corrosion dans son intégrité. Les échantillons ont été ensuite immergés, dans un premier temps, dans une solution préalablement désionisée. Dans un deuxième temps, ces échantillons ont été immergés dans une solution saturée en NaI. Rappelons que le choix de la solution ionique est notamment dû au fait que le coefficient de diffusion de l'espèce chimique NaI est assimilable à celui de l'oxygène. De plus, l'élément iode permet un dosage relativement aisé par EDS-MEB (raie L_α= 3,937 keV).
Des profils de concentrations de Na et I à l'intérieur des CPD ont été déterminés en procédant à des cartographies spectrales en EDS. Le logiciel permet d'associer un spectre à chaque pixel. De cette manière, on peut obtenir une quantification élémentaire moyennée dans la zone d'analyse. Ceci permet de s'affranchir des hétérogénéités locales des couches d'oxydes telles que les fissures ou les pénétrations locales. En ce qui concerne les cartographies spectrales mises en place pour cette étude,

rappelons qu'il s'agit d'une fenêtre d'analyse rectangulaire de taille 30 × 900 µm^2, déplacée parallèlement à l'interface M/CPD. Par la suite, un modèle de diffusion sera appliqué afin de permettre le calcul d'un coefficient de diffusion spécifique à la CPD étudiée.

La reproductibilité des mesures de teneurs dans la CPD a été évaluée en effectuant plusieurs profils élémentaires sur une même coupe transversale à différents endroits. La Figure 48 illustre un exemple de plusieurs profils élémentaires exécutés sur l'échantillon issu de l'immersion dans la solution ionique pendant 3h. Malgré l'irrégularité des interfaces M/CPD/MT, les profils sont comparables et identiques en première approximation.

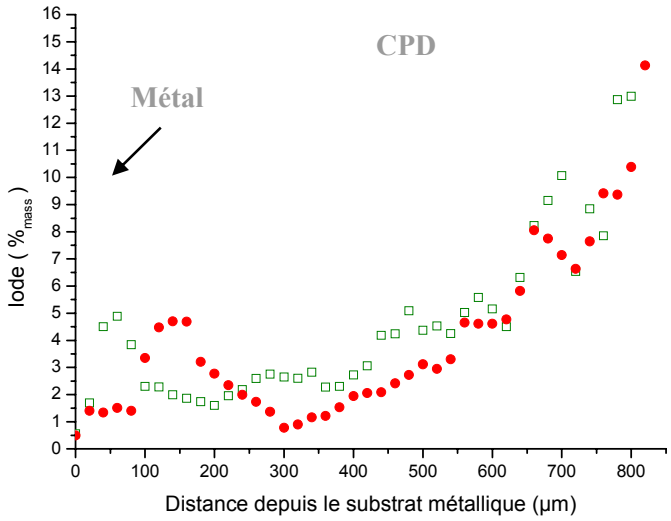


Figure 48 : Reproductibilité des profils élémentaires obtenus sur une même coupe transversale par cartographies spectrales EDS-MEB (échantillon issu d'une immersion pendant 3h).

On peut noter une augmentation sensible des teneurs d'iode, localisée à proximité de l'interface M/CPD. En tenant compte de l'irrégularité de cette interface, ainsi que de la variabilité dans un même échantillon des épaisseurs des CPD, il apparaît que l'augmentation du volume poreux prés de l'interface M/CPD se situe à une distance variant de 50 à 200 µm de celle-ci (pour une épaisseur de couche d'oxydes allant jusqu'à 1200 µm). Elle a été observée de manière récurrente sur l'ensemble des profils obtenus.

Bien que les CPD soient composées majoritairement de goethite ainsi que de magnétite, certains cas particuliers ont mis en évidence l'influence de la composition élémentaire de la couche d'oxydes sur le transport des espèces dans les pores. La Figure 49 présente un profil de concentrations établi à partir d'un essai d'immersion d'une durée de 5h. L'aspect très amorti de la courbe des teneurs en iode est à corréler à la présence de quantités importantes de calcium à l'interface CPD/MT. Cela témoigne probablement d'un phénomène de précipitation du calcium à l'intérieur des pores qui a pour conséquence leur obstruction.

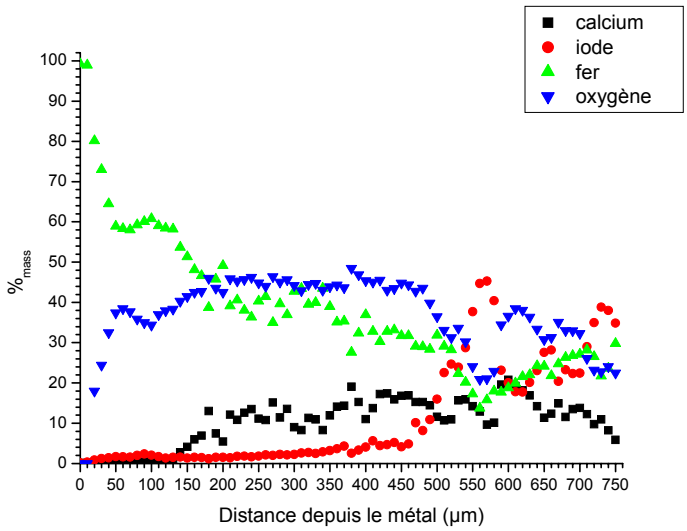


Figure 49 : Influence du calcium à l'interface CPD/MT.

3.2.b. Evolution des profils et calculs de coefficients de diffusion apparents

Afin de pouvoir comparer les différents profils de concentrations, il est nécessaire de s'affranchir de la variabilité des épaisseurs des CPD. C'est pourquoi, dans la suite il a été choisi de prendre pour origine des profils l'interface CPD/MT et d'observer l'évolution des teneurs en fonction de la profondeur d'oxyde traversée en direction du métal. Cette origine est matérialisée par l'apparition des grains de quartz. Elle est par conséquent aisément localisée à partir des dosages EDS du silicium. De plus, l'ensemble des valeurs ont été normalisées afin d'harmoniser les concentrations nominales en iode dans le MT, bien que celles-ci devraient être, à priori, identiques pour tous les échantillons (puisque les solutions ioniques dans lesquelles ont été immergés les échantillons ont la même composition). Par ailleurs, on suppose que la porosité du MT, bien qu'étant éventuellement hétérogène, est néanmoins très importante comparée à la porosité du reste du système de corrosion, et par conséquent n'influe pas de manière déterminante sur la quantité d'ions qui pénètrent dans les CPD. La variabilité des teneurs nominales s'explique d'une part par l'incidence évoquée précédemment du mode de préparation des échantillons, d'autre part par les incertitudes quant à l'exacte reproductibilité de la composition chimique des solutions ioniques. La Figure 50 présente les profils élémentaires obtenus pour les immersions de 1h, 3h et 7h.

Les profils obtenus montrent des décroissances comparables au niveau des teneurs en iode dans les couches d'oxydes. Dans chaque cas, on peut observer une augmentation notable de ces teneurs à environ 100 µm de l'interface M/CPD. Cette augmentation est probablement due à une augmentation locale des microporosités. Dans la littérature, mais dans un contexte de corrosion marine [8], il a déjà été reporté une diminution progressive de la densité des produits de corrosions vers l'interface M/CPD.

Mais les modèles mathématiques mis en place à la suite de ces observations pour décrire cette répartition hétérogène des porosités, restent inapplicables dans ce cas puisqu'il s'agit ici d'une augmentation locale du volume poreux. En effet, il semble que celui-ci soit plus important au niveau de l'interface MT/CPD. Dans le reste de la CPD, la décroissance de la porosité n'est pas progressive.

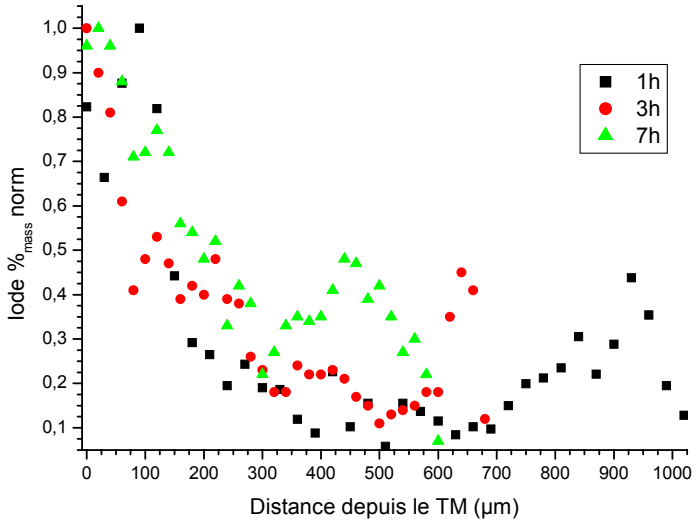


Figure 50 : Profils élémentaires normalisés obtenus en cartographie spectrale.

Pour obtenir un coefficient de diffusion apparent à partir des profils de concentrations, et donc intégrant les spécificités des couches de corrosion archéologiques, un modèle mathématique a été appliqué. En fait, la présence d'espèces ioniques à l'intérieur de la solution d'immersion impliquerait la nécessité de prendre en considération les paramètres électrochimiques des transports. De plus, nous ne savons pas dans quelle mesure les phénomènes d'adsorption physico-chimique au niveau des pores influencent la migration des espèces. Néanmoins, une première approximation peut être menée en s'inscrivant dans les conditions de diffusion de Fick. Même si les résultats expérimentaux montrent que les transports dans les couches n'obéissent pas strictement aux lois classiques de la diffusion, l'exploitation de ces résultats dans les conditions de Fick permet de proposer un ordre de grandeur de la valeur du coefficient apparent de diffusion.

Les profils de concentrations ont été modélisés en assimilant les CPD à un milieu semi-infini. De plus, on considère que la concentration en surface des espèces ioniques ne varie pas au cours du temps. Pour se rapprocher des conditions de Fick, il est plus pertinent de considérer les profils aux temps courts, notamment l'essai de 1h. Pour ce profil, la concentration d'iode atteint une valeur moyenne minimale à l'intérieur des CPD, définissant ainsi un plateau jusqu'à la partie correspondant à une augmentation de la porosité près de l'interface M/CPD, si bien que cette dernière partie doit être ignorée dans une première approximation. En d'autres termes, cette approche recèle l'hypothèse que la migration des espèces dans les CPD est régie dans les premiers stades de l'immersion par l'équation de Fick. Si l'on

considère que le coefficient de diffusion et la concentration sont indépendants, une solution à l'équation de Fick est [9] :

$$y = C + (1 - C) \times (1 - erf(\frac{x}{2 \times \sqrt{D^* t}}))$$

C limite de solubilité de l'iode (g mol $^{-1}$)
t temps d'immersion (s)
x épaisseur moyenne d'oxyde (µm)

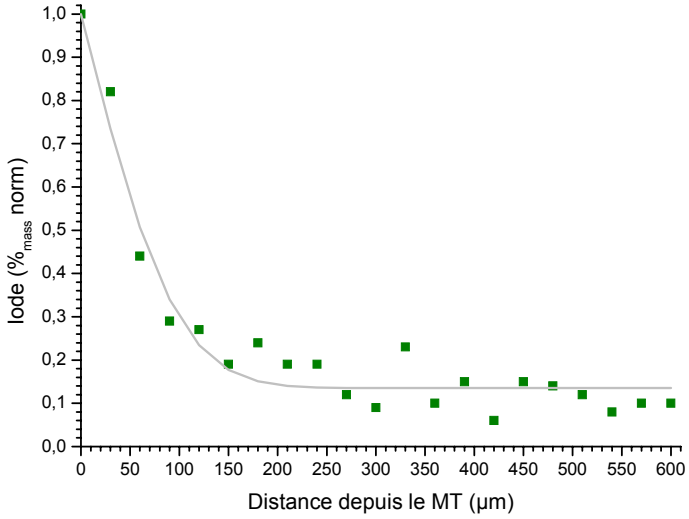


Figure 51 : Extrapolation sur le profil correspondant à 3 h d'immersion.

Le coefficient de diffusion apparent de l'iode que l'on obtient par le calcul est :

$$D^*_{iode} = 0{,}8.10^{-12}\, m^2 s^{-1}$$

Rappelons que dans l'eau à température ambiante, les coefficients de diffusion de l'iode et de l'oxygène sont très semblables. Le coefficient ci-dessus peut être par conséquent assimilé à un coefficient de diffusion apparent de l'oxygène dans ces CPD.

3.3. Conclusion

Les profils de concentrations obtenus à partir des différents temps d'immersion suggèrent des transports qui n'obéissent pas strictement à des lois de diffusion classique. Toutefois, une approximation utilisant une solution de Fick a été appliquée sur un profil correspondant à un temps d'immersion relativement court (1h).

Le coefficient de diffusion apparent calculé par cette méthode, et assimilé à un coefficient apparent de diffusion de l'oxygène, est beaucoup plus faible (2 ordres de grandeurs) que celui évalué à partir des paramètres liés aux pores (porosité et tortuosité). Il est par ailleurs, plus faible que le coefficient de diffusion de l'oxygène dans l'eau à température ambiante, de 3 ordres de grandeur.

Références

[1] Arribet-Deroin D., *Fondre le fer en gueuses au XVIe siècle. Le haut fourneau de Glinet en pays de Bray (Normandie).* in *Archéologie*. 2001, Thèse Paris I Sorbonne. p. 799.

[2] Neff D., *Apport des analogues archéologiques à l'estimation des vitesses moyennes et à l'étude des mécanismes de corrosion à très long terme des aciers non alliés dans les sols*, in *Sciences Mécaniques pour l'Ingénieur*. 2003, Thèse Université de Technologie de Compiègne. p. 360.

[3] Dillmann P., *Diffraction X, Microdiffraction X et Microfluorescence X sous Rayonnement Synchrotron et analyses comparées pour la caractérisation des inclusions. Application à l'étude de l'évolution historique des procédés d'élaboration des objets ferreux (procédés direct et indirects)*, in *Sciences Mécaniques pour l'Ingénieur*. 1998, Thèse Université de Technologie de Compiègne. p. 300.

[4] Neff D., et al., *Corrosion of iron archaeological artefacts in soil: characterisation of the corrosion system.* Corrosion Science, accepté.

[5] Carniglia S.C., *Construction of the Tortuosity Factor from Porosimetry.* Journal of Catalysis, 1986. 102: p. 401-418.

[6] Chitty W.-J., et al., *Long term corrosion resistance of metallic reinforcements in concrete - A study of corrosion mechanisms based on archaeological artefacts.* Corrosion Science, accepté.

[7] Richet C., et al., *Synthèse des connaissances sur le comportement à long terme des bétons - Applications aux colis cimentés*. 2003, CEA.

[8] Melchers R.E., *Mathematical modelling of the diffusion controlled phase in marine immersion corrosion of mild steel.* Corrosion science, 2003. 45: p. 923-940.

[9] Philibert J., et al., *Métallurgie du minerai au matériau*. 1998, Paris: Masson. 1107.

Chapitre IV
Discussion

PARTIE 1 : ETUDE DES PHENOMENES DE TRANSPORTS DANS LES COUCHES 111
1. **Localisation des réactions de corrosion** 111
2. **Aspect cinétique du transport** 112
2.1. Les coefficients de diffusion apparents 112
2.2. Comparaison des vitesses instantanées 113
2.3. Exploitation des vitesses moyennes issues des mesures d'épaisseurs 116
3. **Bilan sur les transports** 117

PARTIE 2 : FACIES DE CORROSION ET MECANISMES DE FORMATION 118
1. **Influence du substrat métallique dans la corrosion à très long terme** 118
2. **Influence de la chimie du milieu d'enfouissement sur les phases constitutives des produits de corrosion** 119
2.1. Caractéristiques du sol 119
2.2 Influence sur les phases qui composent les CPD 120
3. **Mécanismes de formation des oxydes** 124
3.1 Les CPD formées de goethite et de magnétite et/ou maghémite 126
3.2 Le cas de la sidérite 127
3.3 Le cas du soufre 129
3.4 Le milieu transformé 130

Ce chapitre s'articule en deux parties. La première traite de l'étude des phénomènes de transports dans les couches de corrosion archéologiques en discutant d'abord les hypothèses qui accordent à l'oxygène un rôle prépondérant dans le contrôle des cinétiques de corrosion, puis la conséquence sur ces cinétiques en terme de vitesses instantanées de corrosion. La seconde partie aborde les faciès de corrosion mis en évidence sur les objets du corpus. Elle présentera une tentative de définition des mécanismes globaux qui conduisent aux faciès rencontrés, en s'appuyant d'une part sur les données relatives aux équilibres thermodynamiques inhérents à la chimie des sols d'enfouissement, et d'autre part sur la validation des études phénoménologiques proposée dans la première partie.

PARTIE 1 : ETUDE DES PHENOMENES DE TRANSPORTS DANS LES COUCHES

1. Localisation des réactions de corrosion

Le comportement de l'oxygène à l'intérieur des pores des couches de corrosion archéologiques a été étudié en procédant à des essais d'immersion dans une solution aqueuse, préalablement désionisée et dégazée, puis saturée en $^{18}O_2$. Pour les différents temps d'immersion (4, 11 et 19 semaines) des profils de concentrations ont été obtenus sur des coupes transversales dans les CPD via l'analyse par faisceau d'ions à la microsonde nucléaire. Ces profils sont exprimés en termes de rapports isotopiques $^{18}O/^{16}O$.

En ce qui concerne l'essai à 4 semaines, la valeur du rapport isotopique $^{18}O/^{16}O$ est assimilable à celle qui a été obtenue sur un échantillon non traité (0.0020) et correspond au rapport isotopique naturel. A *contrario*, dans les échantillons issus des essais d'immersion à 11 et 19 semaines les analyses ont mis en évidence des valeurs supérieures à ce rapport isotopique (de 0,0025 à 0,0049). Ce résultat témoigne de la précipitation de phases à partir de l'oxygène dissous de la solution aqueuse.

Pour l'échantillon issu de l'essai d'immersion de 11 semaines, les teneurs maximales en ^{18}O ont été clairement localisées au niveau de l'interface M/CPD dans les 30 premiers micromètres de la couche d'oxyde. La décroissance des teneurs est observable depuis l'interface M/CPD en direction du MT. Par conséquent, il apparaît que l'oxygène dissous a migré dans le système poreux jusqu'à l'interface M/CPD où il a d'abord été réduit, avant de précipiter localement sous forme d'oxydes de fer.

Les mêmes observations ont été faites sur l'échantillon issu de l'immersion de 19 semaines, à ceci prés que les teneurs sont globalement plus élevées. Par ailleurs, la décroissance est plus marquée puisque le rapport isotopique $^{18}O/^{16}O$ s'échelonne de 0,0049 à 0,0030 jusqu'à 150 micromètres de l'interface

M/CPD. Toutefois, les teneurs restent importantes dans une grande partie de la CPD (sur une épaisseur d'environ 250 µm). Cela pourrait s'expliquer par une saturation locale qui conduirait à une migration de l'oxygène réduit et des ions fer oxydés, cette fois-ci en direction du MT, et expliquerait les profils obtenus sur l'échantillon conservé en solution pendant 19 semaines. Notons cependant que la présence des teneurs élevées d'^{18}O à l'interface M/CPD confirme à nouveau sa migration sous forme dissoute dans les pores depuis le milieu extérieur.

Ces résultats vont dans le sens d'une localisation des deux réactions de corrosion à l'intérieur des couches d'oxydes au niveau de l'interface M/CPD. En particulier, l'interface M/CPD est dans ce cas le siège d'une réaction anodique (oxydation du fer) mais aussi d'une réaction cathodique (réduction de l'oxygène). La localisation au niveau de l'interface M/CPD des réactions de corrosion , conjuguée à la non-conductivité de la CPD, mène à accorder un caractère déterminant au transport de l'oxygène dans le système poreux des CPD pour le contrôle de la cinétique de la corrosion. En d'autres termes, le transport de l'oxygène à l'intérieur du système poreux pourrait être le facteur limitant de la corrosion. Spécifions qu'il s'agit de la cinétique de corrosion actuelle, c'est-à-dire associée à des couches d'oxydes de plusieurs centaines de micromètres d'épaisseur et vieilles de quelques centaines d'années. La problématique liée à l'incidence des premiers stades de la corrosion sera évoquée par la suite lorsque le calcul des vitesses de corrosion sera abordé.

2. Aspect cinétique du transport

2.1. Les coefficients de diffusion apparents

L'aspect cinétique du transport d'espèces chimiques dans les couches d'oxydes a été étudié d'une part en caractérisant le système poreux de la CPD, d'autre part en observant la migration d'une espèce chimique (NaI), dont le coefficient de diffusion dans l'eau à température ambiante est similaire à celui de l'oxygène, à l'intérieur du système poreux en fonction du temps. Rappelons que le transport du NaI dans les pores présente sans doute des dissemblances avec celui de l'oxygène, en particulier au regard de ses propriétés ioniques. Toutefois, nous nous proposons de négliger ces dissemblances dans le cadre d'une première approche.

Les résultats ont montré que les CPD comportent principalement deux types de porosités : les microporosités et les nanoporosités. L'ensemble occupe un volume poreux total de l'ordre de 25 %. A titre de comparaison, la porosité totale dans les couches de rouilles issues de la corrosion atmosphérique est de l'ordre de 50 % [1], alors que dans les couches d'oxydes associées à des liants hydrauliques la porosité est d'environ 15 % [2]. La tortuosité calculée à partir des essais en

porosimétrie mercure, de l'ordre de 2, conduit à une valeur du coefficient de diffusion apparent de l'oxygène d'environ $2{,}10^{-10}$ m^2s^{-1}. Ce coefficient est un coefficient de diffusion de l'oxygène corrigé de la tortuosité et de la porosité du milieu.

L'étude de la migration des espèces chimiques à l'intérieur du système poreux a permis d'obtenir par une autre méthode un coefficient de diffusion apparent en appliquant en première approximation les conditions de Fick pour modéliser les profils de concentrations (diffusion classique). Les limites de cette approche ont été abordées dans la présentation des résultats (Chapitre III) et seront reprises par la suite. Si l'on assimile le résultat à un coefficient de diffusion apparent de l'oxygène (rappelons que les coefficients de diffusion de l'oxygène et de l'iode dans l'eau à température ambiante sont similaires), celui-ci est alors de $0{,}8.10^{-12}$ m^2s^{-1}, soit 200 fois plus faible que la valeur issue de l'évaluation de la tortuosité et de la porosité totale des couches d'oxydes. Cette divergence relativement importante illustre les incertitudes liées à l'approximation de diffusion classique, et peut-être surtout à la tortuosité dont la mesure précise est particulièrement difficile à mettre en œuvre.

La localisation des réactions de corrosion qui a été proposée dans le paragraphe précédent pourrait accorder au transport de l'oxygène dans les couches un rôle prépondérant dans le contrôle des cinétiques de corrosion. C'est en considérant ce résultat que nous nous sommes attachés dans la suite à traduire les coefficients de diffusion apparents de l'oxygène en terme de vitesses de corrosion instantanées. D'autre part, les données issues des études de migration de l'oxygène dans les pores peuvent également être exploitées pour obtenir aussi une valeur de vitesse instantanée qui pourra être comparée aux précédentes.

2.2. Comparaison des vitesses instantanées

Une première approche consiste à calculer une vitesse de corrosion en prenant pour hypothèse que la cinétique de corrosion est contrôlée par la diffusion de l'oxygène dans les pores. La vitesse de corrosion peut donc être exprimée par la loi de Faraday, dans laquelle seule la valeur du coefficient de diffusion apparent de l'oxygène reste à déterminer :

$$v_{corr} = \frac{D^*_{o_2}\ \Delta C_{o_2}\ M}{\mu_{Fe}\ x_0}$$

ΔC_{o_2} gradient de concentration de l'oxygène (mol/m^3)
M masse atomique du fer (g/mol)
μ_{Fe} masse volumique du fer ($7{,}8.10^6$ $g.m^{-3}$)
x_0 distance moyenne parcourue (600.10^{-6} m)

D'où la vitesse de corrosion issue du paramètre de tortuosité :

$$v_{corr} = 19\ \mu m/an$$

On peut comparer cette vitesse avec la vitesse de corrosion issue des profils de concentration modélisés en première approximation avec les critères de diffusion classique :

$$v_{corr} = 0{,}07\ \mu m/an$$

Rappelons que ce sont des vitesses de corrosion instantanées, calculées sur un système de corrosion au terme de cinq siècles d'enfouissement.

Une troisième valeur de vitesse de corrosion instantanée peut être obtenue à partir de la série d'expériences d'immersion avec le marqueur ^{18}O. En effet, la technique d'analyse a permit de compter le nombre d'atomes d'oxygène issu de la solution aqueuse, dans laquelle étaient immergées les couches de corrosion, et à l'origine de la précipitation des espèces dans la CPD. C'est donc une quantité d'atomes d'oxygène impliqués dans la réaction d'oxydation du métal. Si l'on considère que la quantité d'atomes d'oxygène qui a participé à la réaction cathodique est identique à la quantité d'ions Fe^{2+} qui a participé à la réaction anodique, cette quantité peut être traduite en épaisseur équivalente d'oxyde puis en vitesse instantanée de corrosion. Cette procédure a été appliquée aux résultats issus des essais d'immersion de 11 et 19 semaines. Le Tableau 1 présente les valeurs de vitesse auxquelles nous sommes parvenus pour l'échantillon issu de l'immersion pendant 11 semaines, ainsi que pour les deux profils de l'échantillon issu de l'immersion pendant 19 semaines. Notons dès à présent que dans le cadre de cette approche, le calcul de la vitesse de corrosion ne présuppose aucun mécanisme.

	Nombre d'atomes ^{18}O détectés*	**Vitesse équivalente (µm/an)**
Essai à 11 semaines	$1{,}68.10^{17}$	0,09
Essai à 19 semaines (profil 1)	$1{,}91.10^{18}$	0,57
Essai à 19 semaines (profil 2)	$1{,}98.10^{18}$	0,59

(*) Déduction faite de la quantité d'atomes d'^{18}O associée au rapport isotopique naturel.

Tableau 1 : Vitesses équivalentes calculées à partir de la quantité d'atomes d'^{18}O détectée à la microsonde nucléaire.

La vitesse équivalente varie d'un essai à l'autre d'environ 0,1 à 0,6 µm/an, ce qui donne une idée de l'incertitude que comporte cette évaluation. Les valeurs obtenues sont tout de même comparables à la vitesse instantanée calculée à partir des essais d'immersion avec le NaI (de l'ordre de 0,1 µm/an). Notons que l'augmentation des valeurs, entre l'essai à 11 semaines et celui à 19 semaines, témoigne de l'imprécision du mode d'obtention de ces vitesses.

Le Tableau 2 dresse un bilan des différents coefficients de diffusion de l'oxygène calculés ainsi que des vitesses de corrosion instantanées associées, accompagnées des principales limites inhérentes à chaque méthode.

Méthode	**D^*_{O2} (m^2s^{-1})**	**V_{corr} (µm/an)**	**Limites de la méthode**
Porosimétrie	$2,10^{-10}$	19	Evaluation de τ
Essais NaI	$0,8.10^{-12}$	0,07	Critères de Fick (diffusion pure)
Essais $^{18}0$	-	0,1-0,6	Essais conduits avec $P(^{18}O) \sim 1,2$ atm

Tableau 2 : Bilan des vitesses de corrosion issues des expériences d'immersion et de la caractérisation du système poreux.

Les valeurs des vitesses instantanées de corrosion varient d'une méthode à l'autre de plusieurs ordres de grandeurs. Ces différences trouvent leurs origines dans les diverses limites qui ont été évoquées précédemment (cf. Chapitre III p.39). Il s'agit notamment du calcul de la tortuosité qui demeure incertain en raison des limitations d'ordre technique liées à la méthode utilisée (porosimétrie mercure). Ce calcul s'appuie, nous l'avons vu, sur une relation empirique dans laquelle sont injectés la valeur de porosité qui caractérise les couches étudiées ainsi que la valeur de la masse volumique apparente de ces couches. Or, l'éventuel endommagement du réseau poreux lié à l'étape de préparation des échantillons peut conduire à une valeur de porosité inexacte. De plus, l'évaluation précise de la masse volumique apparente de l'oxyde est difficile à mettre en oeuvre.

D'autre part, la nature ionique des espèces qui migrent dans la CPD, en ce qui concerne en particulier les essais d'immersions avec les ions Na^+ et I^-, empêche à priori d'interpréter les profils de concentrations uniquement à la lumière des principes de diffusion pure, en raison notamment d'éventuels effets d'adsorption.

Néanmoins, il reste que les valeurs obtenues sont relativement faibles lorsqu'on les compare aux vitesses de corrosion calculées sur l'oxydation à court terme des aciers, et suggèrent plutôt une analogie avec des systèmes proches de la passivation [3].

Par ailleurs, ces valeurs peuvent être comparées aux vitesses instantanées de corrosion déjà calculées par le passé avec des méthodes électrochimiques sur des objets archéologiques [4]. Les vitesses proposées sont d'environ 30 µm/an, donc du même ordre que la vitesse instantanée calculée à partir de la porosimétrie[1]. Cette comparaison ne peut cependant être faite qu'à caractère indicatif pour confirmer la cohérence des ordres de grandeurs, puisque les conditions expérimentales sont sensiblement différentes (surtout la composition de l'électrolyte) et rendent la transposition des résultats difficile.

[1] Rappelons que l'hypothèse forte est que la vitesse de corrosion est limitée par la migration de l'oxygène.

2.3. Exploitation des vitesses moyennes issues des mesures d'épaisseurs

Une vitesse moyenne a été obtenue par le calcul analytique sur le même objet. L'évaluation de cette vitesse est issue de mesures d'épaisseurs de produits de corrosion et tient compte de la solubilité des divers oxydes en présence, en fonction des caractéristiques du milieu aqueux. La valeur obtenue est d'environ 2,6 µm/an. Elle présente une grande similitude avec les vitesses moyennes rencontrées dans la littérature et issues d'une méthode de calcul analogue sur le même type d'objet. En effet, des valeurs comprises entre 0,4 µm/an et 3,5 µm/an ont été proposées à partir d'un corpus provenant en partie du même milieu d'enfouissement (cf. Chapitre I § 3.4).

Afin de pouvoir effectuer une comparaison de cette vitesse moyenne avec les vitesses instantanées précédentes, il est nécessaire de la traduire à son tour en vitesse instantanée. Pour ce faire, on considère que la vitesse obéit à un comportement parabolique au cours du temps [5]. Il s'agit d'une approximation puisque, au moins pour les premiers temps, la manière dont évolue la vitesse au cours du temps n'est pas connue et n'est vraisemblablement pas parabolique. Bien que la durée pendant laquelle la cinétique de l'étape transitoire (peut-être linéaire avec contrôle réactionnel) soit probablement relativement courte, il est difficile d'évaluer son incidence dans la formation des couches d'oxydes, notamment en terme de quantité de matière concernée. Par ailleurs, l'influence de la microstructure du substrat métallique (qui sera abordée par la suite) peut être décisive dans ces premiers stades de la corrosion [6].

Si l'on considère par conséquent une loi parabolique du type $\ell = k\sqrt{t}$ dans laquelle on injecte une épaisseur d'oxyde de l'ordre de 1000 µm associée à une durée de 500 ans, la vitesse de corrosion instantanée que l'on obtient est alors d'environ 1,3 µm/an.

Méthode	**Vitesses instantanées (µm/an)**
Porosimétrie	19
Essais NaI	0,07
Essais ^{18}O	0,1-0,6
Mesures d'épaisseur d'oxyde (extrapolation)	1,3

Tableau 3 : Récapitulatif des vitesses instantanées de corrosion obtenues par différentes méthodes.

Lorsque l'on fait le bilan de l'ensemble des vitesses obtenues par les différentes approches, on remarque que la vitesse issue de l'évaluation des paramètres de porosité (ε, τ) se différencie par sa valeur relativement élevée (Tableau 3). Rappelons que la valeur de la tortuosité a été obtenue à partir d'une relation semi empirique qui prend pour hypothèse principale le caractère cylindrique des pores. Les couches de corrosion que l'on rencontre sur les objets du corpus ne satisfaisant probablement pas à cette hypothèse, l'évaluation de la tortuosité par cette relation pourrait donc être incertaine et

expliquerait la vitesse de corrosion obtenue anormalement élevée. Nous suggérons donc que cette valeur de vitesse est peu fiable et proposons par conséquent de l'écarter.
Par ailleurs, la vitesse obtenue à partir de l'hypothèse du contrôle des cinétiques de corrosion par la diffusion de l'oxygène (0,07 µm/an) est du même ordre que la vitesse de corrosion calculée sans présupposer les mécanismes mis en jeu (0,01 µm/an). Ceci montre que cette hypothèse est justifiée.
De plus, ces vitesses sont du même ordre de grandeur que la vitesse issue de l'extrapolation de la vitesse moyenne obtenue à partir des mesures d'épaisseurs. Notons qu'une valeur supérieure à celle issue des mesures d'épaisseurs aurait témoigné d'un mécanisme limitant autre que celui lié au transport de l'oxygène.
Pour finir, le caractère légèrement plus élevé de cette dernière vitesse instantanée peut suggérer que la description de l'évolution de la vitesse au cours du temps par une loi parabolique simple n'est pas adéquate. Il serait en effet davantage réaliste d'utiliser une loi plus complexe pour prendre en compte les ruptures de cinétique notamment engendrées par la fissuration des couches d'oxyde.

3. Bilan sur les transports

L'étude du transport de l'oxygène dans les pores des couches de corrosion archéologiques a montré que les réactions anodiques et cathodiques ont lieu à l'interface M/CPD. Par conséquent il est permit de penser que la cinétique des réactions de corrosion, au stade de détérioration auquel se trouvent les objets, est gouvernée par le transport de l'oxygène à l'intérieur du système poreux. Toutefois, il n'a pas été possible de déterminer clairement dans quelle mesure ce transport se différencie d'une diffusion pure. L'aspect quantitatif de la cinétique a été abordé par des calculs de vitesses de corrosion instantanées via plusieurs méthodes (Tableau 3). Les valeurs sont comprises entre 0,07 et 19 µm/an. Cette dernière vitesse étant probablement éloignée de la réalité. L'extrapolation en vitesse instantanée de la vitesse moyenne obtenue analytiquement s'inscrit entre ces deux extrêmes. Ce dernier résultat, outre l'assurance du caractère réaliste des ordres de grandeurs des vitesses de corrosion instantanées qu'il procure, est cohérent avec l'hypothèse reposant sur le contrôle réactionnel de l'oxygène.
Une incertitude demeure cependant en ce qui concerne le premier stade de la corrosion. La méconnaissance de ce dernier rend particulièrement difficile la détermination précise de la vitesse de corrosion instantanée à partir des valeurs moyennes. De plus, si le premier stade de la corrosion est sans doute limité dans le temps, rien n'indique dans quelle mesure il concerne les couches d'oxydes. En effet, il est difficile de savoir quelle quantité de matière a été sous influence de ce premier stade de la corrosion. Il semble cependant que la valeur de vitesse instantanée dans ces couches de corrosion archéologiques soit de l'ordre de 1 µm/an, voire inférieure.

Les résultats concernant les phénomènes de transports dans les couches de corrosion ont été obtenus sur des échantillons représentatifs du corpus plus général constitué des objets ferreux corrodés qui ont été prélevés sur le site de Glinet, dont les substrats métalliques présentent une grande diversité, et dont les couches d'altération sont principalement composées d'oxydes de fer, d'oxyhydroxydes de fer et de sidérite. Le système de corrosion a été caractérisé dans son ensemble en déclinant les faciès observés selon une typologie propre aux objets collectés sur ce site. Les mécanismes de formation de ces faciès seront proposés en tenant compte des connaissances acquises sur les phénomènes de transport et des réflexions fondées sur une approche thermodynamique de ces mécanismes.

PARTIE 2 : FACIES DE CORROSION ET MECANISMES DE FORMATION

1. Influence du substrat métallique dans la corrosion à très long terme

L'influence du substrat métallique concerne essentiellement l'interface M/CPD et se manifeste en termes de corrosion préférentielle et localisée.

Pour les fers et les aciers, la corrosion localisée qui a pu être observée revêt les multiples formes étudiées dans la littérature [7], à savoir une oxydation le long des inclusions présentes dans le substrat, une pénétration de l'oxyde au niveau des joints de grains ou dans les interstices formés par les éventuelles fissurations du métal. Rappelons que les matériaux étudiés se caractérisent par une propreté inclusionaire souvent très mauvaise (au regard des normes contemporaines) et une répartition hétérogène des compositions élémentaires du substrat métallique. Ces propriétés sont spécifiques des matériaux antérieurs au 19ème siècle [8, 9].

Pour les fontes, l'interface M/CPD est le siège de la corrosion préférentielle qui consiste en une oxydation autour des lamelles de graphites dans les fontes grises, et une oxydation préférentielle des grains de perlite par rapport aux grains de cémentite dans les fontes blanches. Ces structures restent parfois observables à l'intérieur même de la CPD mais rarement jusqu'à l'interface CPD/MT. A cela on peut ajouter les eutectiques phosphoreux présents de manière importante dans les fontes de Glinet.

La rémanence à l'intérieur de la CPD des éléments constitutifs du métal a été constatée et présentée de manière récurrente dans la littérature [7], notamment en ce qui concerne la corrosion en milieu marin [10]. Rappelons qu'il s'agit essentiellement des eutectiques phosphoreux, du graphite lamellaire ou des inclusions. Certaines de ces études ont établi un lien entre la stabilité de ces éléments, et les paramètres du milieu tels que pH et potentiel. Ce thème sera abordé par la suite lorsque l'aspect thermodynamique sera traité.

Ainsi, la principale influence des microstructures du substrat réside dans les formes que peut prendre la corrosion non uniforme à l'interface M/CPD. Au stade actuel de la corrosion (i.e. au terme de 500

ans d'enfouissement), aucune corrélation évidente n'a pu être faite entre la composition du substrat métallique et les oxydes de la CPD, hormis des variations très localisées. En particulier pour les fontes, la présence de sidérite n'a pu être mise en rapport avec l'oxydation des grains de cémentite ou du graphite lamellaire. Pour les fers et les aciers, l'influence de la microstructure correspond donc essentiellement à la présence dans la CPD d'inclusions formées de silicate de fer et de fayalite, composés communément rencontrés dans ce type de matériaux [11]. Quant aux fontes, ces variations locales sont liées à la présence de reliquats d'eutectiques phosphoreux ou de graphite sous forme lamellaire.

Si la corrosion préférentielle et localisée comporte sans doute un caractère décisif dans les premiers stades de la corrosion, il apparaît qu'aucune influence notable au niveau de la CPD au stade actuel n'a été mise en évidence.

2. Influence de la chimie du milieu d'enfouissement sur les phases constitutives des produits de corrosion

2.1. Caractéristiques du sol

Les paramètres liés au sol ont été mesurés à deux niveaux : d'une part des prélèvements d'eau dans divers endroits du site ont été analysés *in situ* puis en laboratoire, d'autre part des mesures de pH et de P_{CO2} ont été entreprises pendant la collecte des objets et directement dans le sol d'enfouissement. Notons que les analyses menées sur les eaux qui, rappelons-le, ont été obtenues en profondeur (de l'ordre de 1m) par percolation, sont à priori dotées d'un caractère plus fiable que les analyses qui portent directement sur les milieux de prélèvements. Ces derniers, par définition proches de la surface, sont susceptibles de subir les perturbations inhérentes à la fouille et ne peuvent être représentatifs que des conditions d'enfouissement récentes. Les analyses de P_{CO2} qui ont pu être faites montrent du reste une valeur proche du seuil de détection de l'appareillage et de l'ordre du taux atmosphérique. Ceci expliquerait par ailleurs les valeurs de pH plus élevées obtenues au niveau des sols.

Finalement, la synthèse des résultats conduit à une relative homogénéité du pH, de l'alcalinité et de la P_{CO2} dans l'ensemble du site (Tableau 4).

Emplacements	**Eaux**			**Sols**	
	pH	P_{CO2} (atm)	Alcalinité (meq/L)	pH	P_{CO2} (atm)
Massif HF et soufflerie	6,8	0,11	6,7	7,3	nd
Bois en décomposition	6,8	0,1	7,8	6,9	nd
Milieu induré	nd	nd	nd	8	0,04

nd : valeur non déterminée.

Tableau 4 : Bilan des analyses chimiques des eaux et des sols du site de Glinet.

Ainsi, le pH mesuré est proche de la neutralité, la valeur de l'alcalinité est de l'ordre de 7 meq/L, et enfin la P_{CO2} de l'ordre de 0,1 atm. Précisons tout de même que les analyses des eaux présentent un pH plutôt aux environs de 6,8. Par contre, les valeurs de pH mesurées directement dans les sols sont légèrement plus élevées (7,3), en particulier au niveau de l'emplacement de la roue hydraulique où le pH est de l'ordre de 8. En revanche, dans le sol comportant des matières organiques en décomposition les valeurs mesurées sont de 6,9.

D'autre part, les analyses par ICP-MS ont montré que les teneurs en fer dans les eaux du site peuvent varier de manière importante, de 1 à 18 ppm (i.e. 1 à 18 mg/L). Notons que la concentration totale de carbonates évaluée à partir des mesures de pH et d'alcalinité ($\Sigma_C = [HCO_{3-}] + [CO_3^{2-}] + [H_2CO_{3-}]$) est égale à 0,01 mol/L.

Ces valeurs peuvent être comparées à celles qui ont été obtenues sur le site archéologique de Nydam (Danemark). Ce site offre la particularité de présenter des objets dont les couches de corrosion sont principalement composées de sidérite (cf. Chapitre I § 3.2) [12]. Le Tableau 5 illustre la comparaison des principaux paramètres mesurés dans les sols des deux sites (pour le site de Glinet, la valeur de pH reportée dans le tableau est celle obtenue à partir des analyses des eaux dont le mode opératoire est identique à celui qui fût utilisé sur le site de Nydam et mis au point par Matthiesen [13]).

	pH	**Alcalinité (meq/L)**	**Fer (mg/L)**
Glinet	6,8	7	1 à 18
Nydam	6,5	4,6	12

Tableau 5 : pH, alcalinité et teneurs en fer des eaux de Glinet et Nydam [14].

Si dans l'ensemble du site les valeurs de pH et d'alcalinité apparaissent constantes (dans le cas où l'on accorde davantage de crédit aux analyses des eaux du site), la variété des phases mises en évidence dans les produits de corrosion des objets du corpus, et en particulier l'apparition de la sidérite, est probablement liée en grande partie aux variations des teneurs en fer dans les eaux, auxquelles s'ajoutent celles du potentiel. Ce dernier est fortement lié aux fluctuations locales de l'apport d'eau, et donc aux éventuels mouvements des nappes phréatiques du site. Les conditions de stabilité pour les différentes phases peuvent être examinées en utilisant les diagrammes potentiel-pH ajustés avec les paramètres spécifiques au milieu.

2.2 Influence sur les phases qui composent les CPD

Les diagrammes d'équilibre potentiel-pH disponibles dans la littérature sont en partie transposables aux conditions du site de Glinet. En effet, des études concernant la thermodynamique des produits de corrosion présentent des diagrammes d'équilibres du système $Fe\text{-}CO_2\text{-}H_2O$ [15] pour des

concentrations totales de fer dissous de 2.10^{-5}mol/L et de carbonates de 10^{-2} mol/L (Figure 1). Ces conditions sont similaires à celles du sol d'enfouissement de Glinet dans le cas où les concentrations en fer dissous sont minimales (Tableau 5). Notons que le diagramme suivant a été établi pour une température de 25°C.

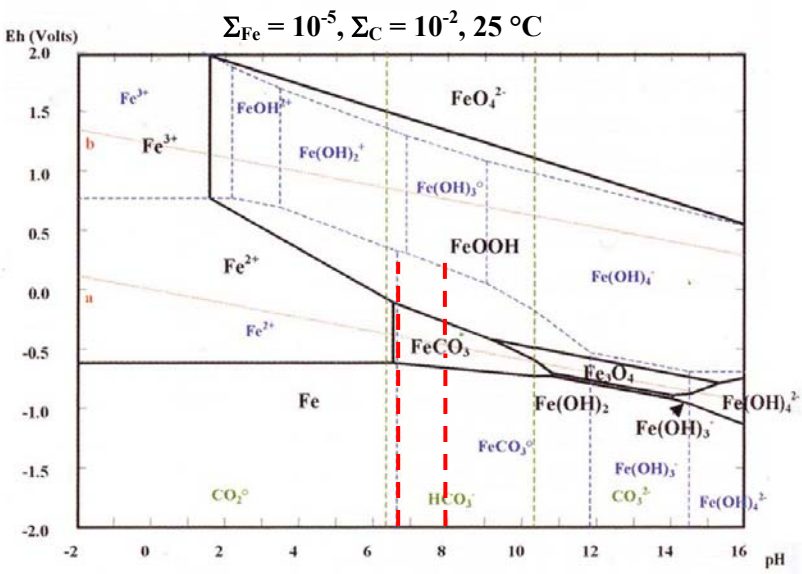


Figure 1 : Diagramme d'équilibre E-pH du système Fe-C-H_2O pour des concentrations totales de fer dissous de 10^{-5}mol/L et de carbonate de 10^{-2} mol/L (d'après Chivot) [15].

L'intervalle défini par les valeurs de pH minimales et maximales mesurées dans les eaux, mais aussi dans les sols, a été reportée sur le diagramme (il le sera aussi dans les suivants). A l'intérieur de cet intervalle, on constate la présence d'un domaine de prédominance de la sidérite borné par ceux du fer et de la magnétite, ainsi que par la goethite et par les ions Fe^{2+}. Une partie de ce domaine, vers les potentiels plus réducteurs, ne se situe pas dans les conditions où l'eau est stable d'un point de vue thermodynamique.

Les conditions données de concentrations (carbonates, fer) sont par conséquent compatibles avec l'existence de la sidérite dans cette gamme de pH. Remarquons qu'il est difficile de connaître la valeur de pH des solutions à l'intérieur même des produits de corrosions. Cependant, on peut assimiler en première approximation le pH du sol à celui de l'intérieur des couches d'oxydes, sachant que la nature des composés communément rencontrés dans ces produits de corrosion suggère des valeurs de pH comprises entre 6 et 10. Ceci est vrai si l'on fait abstraction des phénomènes perturbateurs dont sont à l'origine les fissures en terme de pH. En effet, l'acidification des fonds de fissures est une anomalie spécifique des contextes de diffusion de l'oxygène. Un fort gradient de pH peut y être observé, particulièrement en milieu chloruré, et de très faibles valeurs peuvent ainsi être atteintes localement.

Bien que la sidérite soit stable dans le domaine de pH qui caractérise le milieu d'enfouissement, le diagramme montre aussi qu'une légère fluctuation du pH ou du potentiel peut conduire dans certains

cas à une dissolution rapide de cette phase. En effet, si l'on considère la valeur de pH de 6,8, qui correspond à la valeur minimale mesurée sur le site, et qui rappelons-le semble être la plus représentative des conditions réelles d'enfouissement, le système se situe à proximité de la limite au-delà de laquelle la sidérite n'est plus stable et devient très soluble sous la forme Fe^{2+} qui devient prédominante devant cette espèce. Une légère diminution du pH dans ce domaine conduit alors à la dissolution de la sidérite. D'autre part, à des potentiels plus oxydants, la sidérite se dissout au profit de la précipitation de la goethite. La formation de la magnétite est quant à elle envisageable avec une forte augmentation du pH qui doit gagner une valeur au-delà de 9 pour rendre instable la sidérite.

Le choix de la température (25°C) n'est pas très pertinent au regard des conditions réelles du site. L'ensemble des mesures *in situ* que nous avons effectuées, conduites au mois de juillet, étaient reliées à des températures de l'ordre de 15°C (levée du jour). Le diagramme E-pH obtenu avec les mêmes concentrations des espèces chimiques en présence, mais à une température plus faible, montre une différence significative au niveau de l'étendue du domaine de prédominance de la magnétite (Figure 2). Dans cette configuration, une augmentation du pH jusqu'à une valeur comprise entre 8 et 9 peut suffire à rendre la sidérite instable au profit de la magnétite. En ce qui concerne les valeurs de pH minimales, elles demeurent à proximité de la limite (vers les pH des milieux acides) du domaine de stabilité de la sidérite mais sensiblement du côté où la forme stable concerne les cations Fe^{2+}.

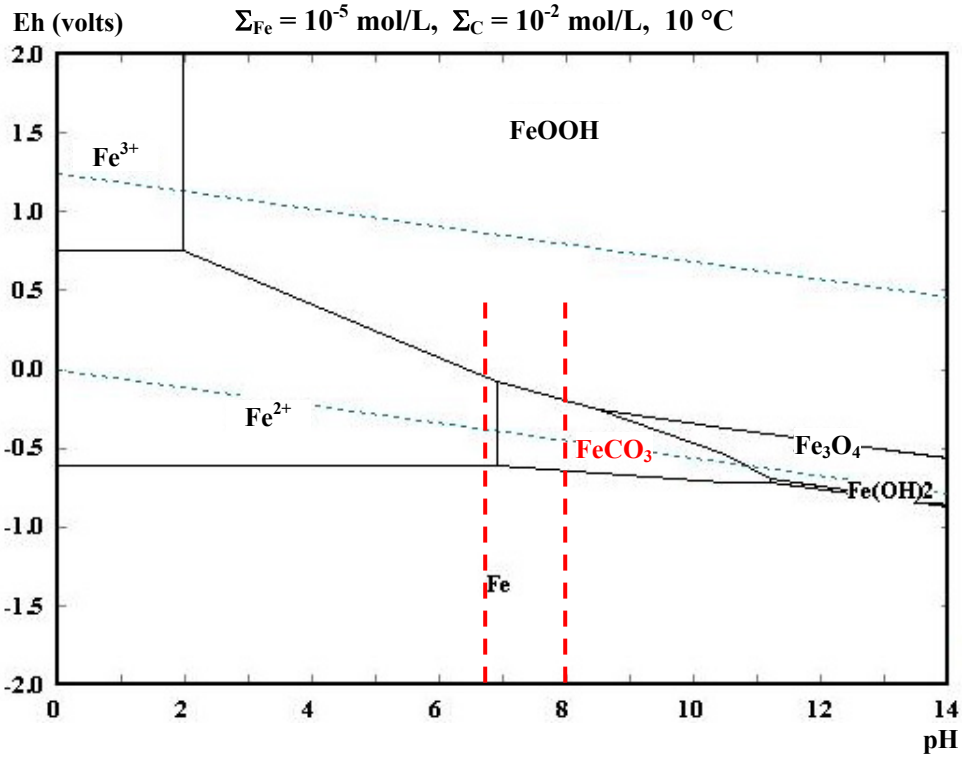


Figure 2 : Diagramme d'équilibre E-pH du système Fe-C-H_2O à 10 °C pour des concentrations totales de fer dissous de 10^{-5} mol/L et de carbonates de 10^{-2} mol/L.

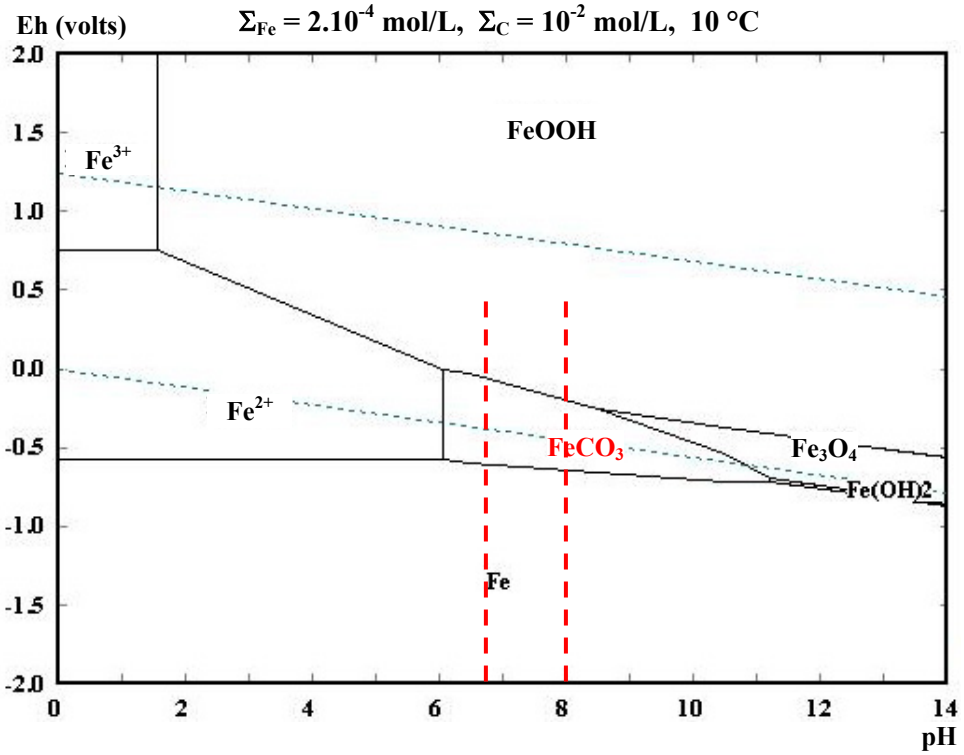


Figure 3 : Diagramme d'équilibre E-pH du système Fe-C-H_20 à 10 °C pour des concentrations totales de fer dissous de 2.10^{-4} mol/L et de carbonates de 10^{-2} mol/L.

Enfin, le diagramme d'équilibre E-pH a été établi pour les concentrations maximales en fer dissous mesurées dans les eaux du site, à savoir 2.10^{-4} mol/L (Figure 3). La première observation que l'on peut faire est l'augmentation sensible du domaine de prédominance de la sidérite. Celui-ci reste borné dans la partie des pH basiques par une valeur de pH de 11, mais s'étend dans la partie des pH acides jusqu'à une valeur de 6. La différence notable est donc qu'une légère fluctuation des plus faibles valeurs de pH du milieu d'enfouissement ne suffit plus pour sortir du domaine de stabilité de la sidérite. En revanche, une augmentation du potentiel conduit toujours à la précipitation de la goethite. De plus, aux valeurs de pH qui caractérisent le milieu d'enfouissement, la formation de magnétite stable reste tributaire d'une augmentation notable du pH.

Ces quelques considérations issues de l'analyse des diagrammes d'équilibre E-pH établis en tenant compte des teneurs en fer dissous mesurées dans les eaux du site, ainsi que de la teneur totale en carbonates et de la température du milieu d'enfouissement, ont permit de révéler des tendances quant à la stabilité et à l'évolution des phases présentes dans les couches d'oxydes. En particulier, il résulte que les conditions d'enfouissement satisfont à l'existence de la sidérite. Cependant, nous avons vu que sa stabilité dépend étroitement des fluctuations du pH et du potentiel, mais aussi des teneurs en fer dissous. La sidérite est d'autant plus stable que la quantité en fer dissous est plus élevée. Lorsque cette quantité est faible, une légère fluctuation du pH vers des valeurs plus acides suffit à provoquer la dissolution de la sidérite. Dans tout les cas, lorsque le potentiel augmente, la sidérite tend à disparaître

au profit de la goethite. Quant à la magnétite, son domaine de stabilité ne peut être atteint que par une augmentation significative du pH, moins importante toutefois lorsque la température est plus basse.

3. Mécanismes de formation des oxydes

Les faciès de corrosion ont été répertoriés en trois types (Figure 4). Seul le type 1 ne comporte pas de sidérite, les autres types se déclinent en fonction de l'emplacement de la sidérite à l'intérieur de la CPD. Sur les 14 objets du corpus, un tiers est associé aux faciès de corrosion de type 1. Notons que dans tous les cas, le chlore a été répertorié sous forme d'un composé identifié comme étant de l'akaganéite. Ce composé se localise au niveau de l'interface M/CPD dans la plupart des échantillons du corpus. Cependant, son étude ne sera pas abordée ici car le rôle des chlorures dans la corrosion à très long terme fait l'objet d'un travail spécifique, mené sur un corpus d'échantillon collectés sur le site de Glinet, et dont les premiers résultats ont déjà fait l'objet de publications [16, 17]. Remarquons tout de même que la présence de chlore à l'interface M/CPD témoigne à nouveau de l'importance des transports dans le système poreux des couches de corrosion. Par ailleurs, comme nous l'avons mentionné auparavant, son influence est déterminante sur la distribution du pH à l'intérieur des fissures.

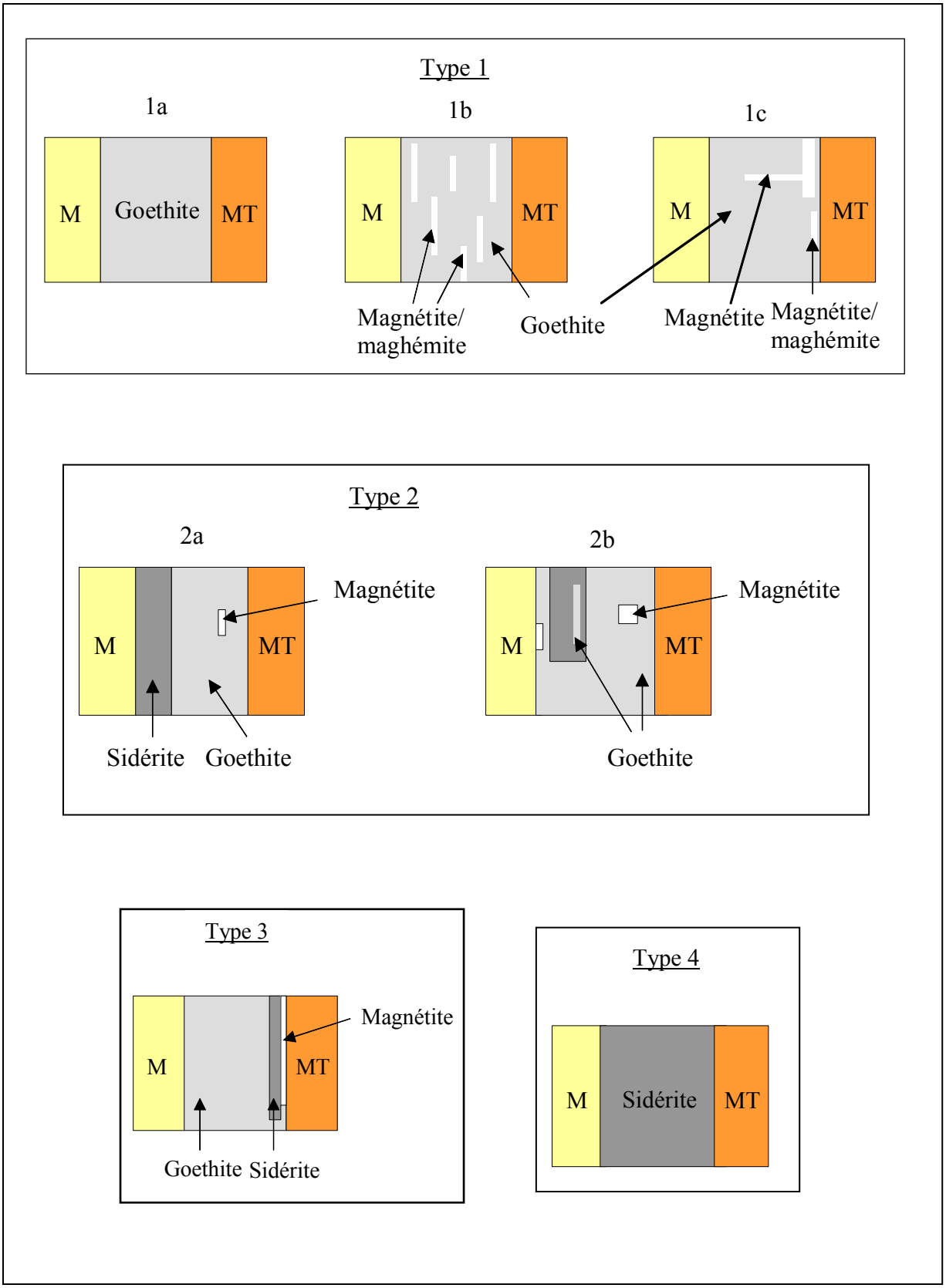


Figure 4 : Rappel des faciès de corrosion répertoriés sur le site de Glinet.

3.1 Les CPD formées de goethite et de magnétite et/ou maghémite

Le type 1 est désormais bien connu et a été observé à plusieurs reprises [7]. La CPD est principalement composée de goethite et peut comporter de la magnétite, ou un mélange de magnétite/maghémite. Des mécanismes ont été proposés pour expliquer la présence des phases formées d'ions Fe^{2+}/Fe^{3+} (magnétite) sous forme de marbrures à l'intérieur de phases formées de d'ions Fe^{3+} (goethite) par un phénomène de précipitation à l'intérieur de fissures issues essentiellement des contraintes de formation des oxydes (cf. Chapitre I 3.1). C'est l'existence d'un potentiel adéquat à l'intérieur des fissures qui conduirait à ces précipitations [7]. Rappelons que cette hypothèse repose sur le couplage des réactions d'oxydo-réduction au niveau de l'interface M/CPD. La validation des mécanismes exposée dans la première partie de la discussion corrobore par conséquent ce processus de formation.

De plus, les études sur la caractérisation du système poreux ont été appliquées sur un échantillon dont les couches de corrosion correspondent au même type. Le profil obtenu au terme de l'essai de saturation de la CPD immergée dans une solution aqueuse saturée en NaI suggère une augmentation de la porosité à l'interface M/CPD. La même constatation a pu être faite sur les profils de concentration issus des essais d'immersion à des temps plus courts, confirmant ainsi le caractère reproductible des observations. Cette augmentation de la porosité apparaît dans les 100 premiers micromètres de la CPD à partir de l'interface M/CPD.

Or l'augmentation de la porosité à cet endroit peut être interprétée comme corollaire du processus de formation des marbrures de magnétite dans la goethite. En effet, dans la description du mécanisme qui conduit à l'apparition de ces marbrures, les ions Fe^{2+} qui précipitent ont migré dans la couche depuis l'interface M/CPD en provoquant une augmentation de la porosité à cet endroit. Cette assertion paraît donc vérifiée par nos observations.

La variante typologique de ce premier type qui consiste en une CPD exclusivement constituée de goethite peut être abordée de manière identique et n'offre pas de difficulté particulière.

Par contre, la présence dans le type 1c d'un liseré situé dans la partie externe de la CPD et qui se compose d'un mélange de magnétite/maghémite est moins aisé à comprendre. La CPD est quant à elle formée de goethite, et dans certains cas de très fines veinules de magnétite issues du liseré, qui pénètrent perpendiculairement dans la CPD, sans toutefois atteindre le métal. A proximité de ces veinules, la présence de fissures ayant un aspect identique mais ne contenant pas d'oxyde laisse supposer des mécanismes s'appuyant sur les propriétés thermodynamiques générées par ces fissures dont le caractère ouvert ou fermé peut être déterminant pour l'évolution des faciès de corrosion.

Loin de constituer une majorité, les objets dont les couches de corrosion ne contiennent pas de sidérite offrent des configurations qui, pour la plupart d'entre eux, satisfont aux hypothèses de mécanismes qui ont été proposées dans la littérature à partir du même type de couches de corrosion. Dans le cadre de

notre étude, il semble que nous ayons validé ces hypothèses. Néanmoins, quelques variantes typologiques restent inexpliquées, notamment l'existence du liseré composé du mélange de magnétite/maghémite sur la partie externe de la CPD (cf. Chapitre III, Figure 20). Ce liseré peut être le témoin d'une modification radicale des conditions d'enfouissement.

3.2 Le cas de la sidérite

La sidérite est observable dans une majorité d'échantillons du corpus. Considérons dés à présent le cas où la globalité de la CPD est constituée de sidérite (Type 4). Les diagrammes d'équilibre E-pH ont montré que les conditions du site autorisent la présence de la sidérite de manière stable. Les pH mesurés au niveau du sol d'enfouissement associé aux objets dont la CPD correspond à cette description, ont tendance à être élevés (jusqu'à 8). Cette valeur de pH contribue, nous l'avons vu, à une plus grande stabilité de la sidérite, puisqu'à cette valeur la limite au-delà de laquelle la dissolution de cette phase peut intervenir ne dépend plus de légères fluctuations au niveau du pH.

La plus grande partie des échantillons est cependant répertoriée dans le type 2 qui se définit par la présence d'une couche de sidérite au niveau de l'interface M/CPD, de l'ordre de plusieurs dizaines de micromètres d'épaisseur. Le reste de la CPD est composé principalement de goethite avec quelques îlots épars de magnétite. Nous avons vu qu'il existe un cas dans lequel cette couche est globalement présente de manière continue (Type 2a), alors que dans les autres elle apparaît morcelée (Type 2b). L'importance de ces discontinuités présente des degrés divers suivant les échantillons considérés, voire dans un même échantillon. De ce fait, si on peut trouver des cas où la couche de sidérite apparaît relativement homogène et régulière, dans d'autres elle offre un aspect plutôt tourmenté avec des zones à forte prédominance de goethite, laquelle peut atteindre par endroit l'interface M/CPD. Finalement, dans certains échantillons on peut trouver la sidérite, toujours présente à proximité immédiate de l'interface M/CPD, mais sous formes de plages entourées de goethite.

Nous avons vu que les conditions du milieu d'enfouissement, et par extension, des couches de corrosion, peuvent permettre à la sidérite de se conserver de manière stable d'un point de vue thermodynamique. Cette stabilité pouvant être dépendante de très faibles variations du pH, du potentiel, ou de la concentration en fer dissous. Notons dés à présent que ce dernier paramètre ne peut être déterminant dans notre configuration en raison de la proximité du métal.

La formation de la sidérite au niveau de l'interface M/CPD peut être expliquée de la manière suivante : dans un premier temps, durant lequel les conditions sont à priori oxydantes, les produits de corrosion solides apparaissent sous forme de goethite et constituent progressivement une CPD. Si l'on considère les résultats issus de nos études sur les transports dans les pores, la cinétique de corrosion est contrôlée par la migration de l'oxygène dont la réduction se situe à l'interface M/CPD. Malgré cela, la croissance de la couche de goethite engendre inévitablement un déficit d'oxygène en direction de cette interface. L'interface M/CPD, dotée par conséquent d'un potentiel plus réducteur, peut être le siège d'une précipitation de la sidérite. Ainsi, la présence de cette phase au niveau de l'interface M/CPD, et

sa croissance, peuvent être expliquées par de simples considérations sur les variations du potentiel à l'intérieur de la couche. Remarquons que, alors que la croissance de l'oxyde engendre à terme une pénurie d'oxygène vers l'intérieur, cela ne semble manifestement pas être le cas des carbonates dont les concentrations demeurent importantes puisqu'elles autorisent la précipitation de la sidérite.

Dans l'autre variante typologique (Type 2b), les formes observées de la sidérite peuvent être interprétées comme des vestiges d'une couche auparavant localisée au niveau de l'interface M/CPD. Ce qui suggère un processus d'altération de la sidérite à laquelle la goethite semble se substituer. Par ailleurs, de fins liserés de goethite ont été observés à l'intérieur de la couche de sidérite. Ces liserés, de quelques micromètres d'épaisseur, parcourent certaines couches sur leur longueur, c'est-à-dire de manière parallèle à l'interface M/CPD. Ils sont connectés au reste de la CPD qui rappelons-le est formée de goethite.

Si l'on se reporte aux diagrammes d'équilibres E-pH (p.122 et p.123), on constate qu'aucune modification au niveau du pH ne peut conduire à la dissolution de la sidérite suivie d'une précipitation de la goethite. Nous devons par conséquent invoquer à nouveau les variations de potentiels pour expliquer ce mécanisme. Or, seule une augmentation locale du potentiel peut conduire à la précipitation de la goethite dans un endroit caractérisé par des potentiels plus réducteurs, et notamment à l'intérieur de la couche de sidérite.

Ceci ne peut être possible qu'à la condition d'introduire le phénomène de fissuration des couches de sidérite. La fissuration des couches d'oxydes, et en particulier des couches de sidérite, a été évoquée tout au long des études de caractérisation. On sait qu'elle tire probablement son origine des contraintes mécaniques issues des différences de densités lors de la croissance des oxydes ainsi que des éventuelles contraintes liées directement au milieu d'enfouissement (glissements stratigraphiques, changements brusques d'environnement physique…).

Les fissures, en permettant la pénétration de l'oxygène, agissent comme des court-circuits de diffusion qui conduisent localement à l'existence de potentiels élevés et, nous l'avons dit, à l'abaissement du pH. A ces endroits, la phase solide qui précipite est la goethite, et la sidérite n'est plus une phase stable. Ces zones peuvent dans certains cas atteindre l'interface M/CPD. Soit de proche en proche par la progression des domaines de potentiels favorables à la formation de goethite, soit directement lorsque qu'une fissure connectée au reste de la CPD accède à cette interface. La Figure 5 présente un schéma qui illustre l'implication des fissures dans l'évolution de la couche de sidérite au niveau de l'interface M/CPD.

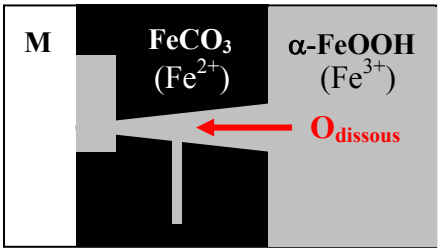


Figure 5 : Influence de la fissuration de la couche de sidérite sur sa stabilité.

La Figure 6 illustre schématiquement sous forme de séquences les transformations au cours du temps que semblent décrire les variantes typologiques basées sur la présence de sidérite à l'interface M/CPD en s'appuyant sur l'existence des fissures. Celles-ci conduisent, à terme, à la disparition de la couche de sidérite au profit d'une CPD entièrement constituée de goethite (Type 1).

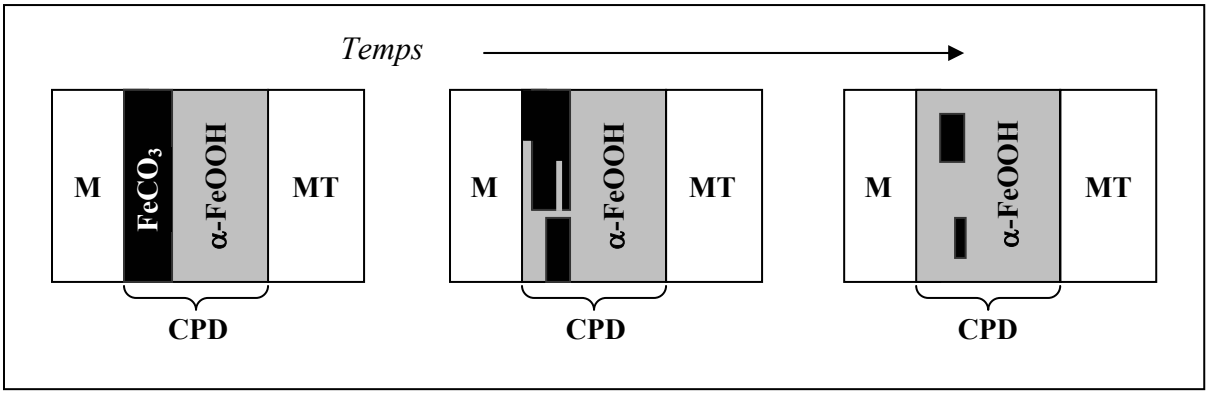


Figure 6 : Chronologie déduite de l'observation des faciès de type 2.

La magnétite, dont on a évoqué précédemment la présence, n'a volontairement pas été reportée sur les schémas par souci de clarté. Son caractère minoritaire et disséminé ne contribue pas à la mise en place d'une chronologie de l'évolution des faciès.

En ce qui concerne le dernier type de faciès qui n'a pas été évoqué, et qui se caractérise par la présence d'une couche de sidérite dans la partie externe de la CPD (type 3), il est plus difficile à comprendre. En effet, là encore seul un changement important des conditions d'enfouissement semble pouvoir conduire à ce type de faciès. Il n'y a autrement pas de raison pour que la partie externe des couches de corrosion soit sujette à des potentiels plus réducteurs que la partie interne de la CPD.

Des hypothèses qui permettent de décrire l'évolution générale des couches de sidérite, il semble résulter que les mécanismes qui conduisent au système "classique" goethite/magnétite succèdent à ceux qui gouvernent le comportement de la sidérite à l'interface M/CPD.

3.3 Le cas du soufre

Le soufre a été détecté dans cinq échantillons sous forme d'un liseré à l'intérieur de la CPD, qui peut atteindre quelques dizaines de micromètres d'épaisseur, parallèle aux couches de corrosion. Ce résultat confirme les analyses qui ont été menées précédemment sur des échantillons provenant du site de Glinet [18]. Contrairement à ces études, dans les échantillons étudiés ici, le liseré n'est pas

nécessairement localisé au niveau de l'interface CPD/MT, mais se situe parfois dans la CPD à égale distance des interfaces M/CPD et CPD/MT. De plus, les dosages élémentaires ont montré que les teneurs en soufre sont comprises entre 2 et 3 $\%_{mas}$. Enfin, les cartographies X montrent qu'il s'agit probablement d'un mélange de fer, d'oxygène et de soufre. Ces quelques observations ne concordent pas exactement avec les analyses de Neff (cf. Chapitre I § 3.2). En effet, celle-ci trouve des teneurs en soufre de l'ordre de 20 $\%_{mas}$ et montre par µXANES[2] que nous sommes parfois en présence de sulfures. Comme nous l'avons mentionné dans la partie bibliographique (Chapitre I), les sulfures peuvent témoigner d'une activité bactérienne, mais aussi d'un milieu d'enfouissement particulièrement réducteur. Cette information est à corréler avec l'existence de la sidérite qui est une phase dont le domaine de prédominance est, nous l'avons vu, très sensible aux fluctuations du potentiel. Cependant, il résulte de nos observations que le liseré contenant du soufre est présent aussi bien dans les échantillons où la sidérite est absente, que dans ceux où elle est présente de manière importante (cf. Chapitre II § 4.4.c). A ce stade nous manquons de données pour fournir une explication à la présence de ces liserés et des analyses, du type µXANES, se révèlent indispensables pour confirmer la nature des phases (sulfure/sulfate).

3.4 Le milieu transformé

L'observation du MT a mis en évidence la présence de liserés sombres qui entourent de loin la partie métallique saine de l'échantillon jusqu'à quelques millimètres de distance, et dont la géométrie évoque souvent celle des objets. La caractérisation structurale de ce liseré a montré qu'il s'agit d'un mélange de goethite (constituant principal) et de magnétite (souvent distinguable sous forme de fins liserés). De plus, dans certains cas, la lépidocrocite (γ-FeO(OH)) a été identifiée au niveau de la partie externe de ce liseré. Or la lépidocrocite est un composé intermédiaire, sa présence relève par conséquent d'une formation plus récente et fait figure d'indice suggérant des mécanismes de précipitations/dissolutions. Si l'on admet comme hypothèse que le potentiel redox est plus faible dans le liseré côté CPD que côté sol (gradient redox), alors cela explique que la partie interne soit plus soluble [18]. La dissolution de la couche en interne conduirait à la précipitation de produits en externe et par conséquent à la transformation morphologique générale du liseré autour du métal. Cette éventualité aurait pour conséquence la croissance du liseré vers l'extérieur. De cette manière, le liseré matérialise des équipotentiels redox dans le sol. Les hypothèses reposant sur les cycles d'assèchement/humidification du sol semblent peu convaincantes puisque plusieurs indices suggèrent que le site est maintenu humide de manière continue depuis son abandon (présence de la digue en amont, vestiges d'infrastructures en bois conservées dans le sol…). Les profils d'analyses élémentaires qui ont été effectués dans la couche ont mis en évidence dans le cas du chlore un gradient de concentrations à l'intérieur du liseré.

[2] Analyse par absorption des rayons X (X ray Absorption Near Edge Structure).

Ce résultat évoque à nouveau l'existence de mécanismes de précipitations/dissolutions, attribuant à cette phase un caractère instable puisque tout porte à croire que le liseré n'est pas figé.

La question de sa formation reste donc ouverte. Les conditions thermodynamiques qui conduisent à la précipitation de la goethite et de la magnétite semblent relativement faciles à réunir, puisque nous avons vu que le MT se caractérise aussi par la présence de ces phases, qui sont cependant décelables la plupart du temps uniquement à proximité de l'interface CPD/MT (de l'ordre de quelques dizaines de micromètres), et présentent une cristallisation médiocre. En revanche, rien ne semble indiquer à quel stade de la corrosion cette précipitation sous forme d'épais liseré est apparue.

Références

[1] Hoerle S., et al., *Advances in Understanding Atmospheric Corrosion of Iron II - Mechanistic Modelling of Wet-Dry Cycles.* Corrosion Science, 2004. 46(6): p. 1431-1465.

[2] Chitty W.-J., et al., *Long term corrosion resistance of metallic reinforcements in concrete - A study of corrosion mechanisms based on archaeological artefacts.* Corrosion Science, accepté.

[3] ANDRA, *Référentiel Matériaux Tome 4 La corrosion des matériaux métalliques*. 2001, ANDRA.

[4] Pons E., et al., *Approche de la corrosion d'analogues archéologiques ferreux par spectroscopie Raman et méthodes électrochimiques.* Techne, 2003. 18: p. 94-100.

[5] Melchers R.E., *Mathematical modelling of the diffusion controlled phase in marine immersion corrosion of mild steel.* Corrosion science, 2003. 45: p. 923-940.

[6] Melchers R.E., *Effect of small compositional changes on marine immersion corrosion of low alloy steels.* Corrosion Science, 2004. 46(7): p. 1669-1691.

[7] Neff D., et al., *Corrosion of iron archaeological artefacts in soil: characterisation of the corrosion system.* Corrosion Science, accepté.

[8] Neff D., et al., *Etude métallographique de fers à cheval et d'outillage agricole du site de Montbaron. Eléments de réflexion sur la qualité des matériaux employés en sidérurgie médiévale.* Archéologie Médiévale, accepté.

[9] Vega E., et al. *Forging of phosphoric iron. An analytical and experimental approach.* in *Archaeometallurgy in Europe*. 2003. Milan: AIM.

[10] Bertholon R., *La limite de la surface d'origine des objets métalliques archéologiques, Caractérisation, localisation et approche des mécanismes de conservation*, in *Archéologie*. 2000, Paris I: Paris. p. 419.

[11] Dillmann P., *Diffraction X, Microdiffraction X et Microfluorescence X sous Rayonnement Synchrotron et analyses comparées pour la caractérisation des inclusions. Application à l'étude de l'évolution historique des procédés d'élaboration des objets ferreux (procédés direct et indirects)*, in *Sciences Mécaniques pour l'Ingénieur*. 1998, Thèse Université de Technologie de Compiègne. p. 300.

[12] Matthiesen H., Hilbert L.R., Gregory D.J., *The occurence and stability of siderite as a corrosion product on archaeological iron from a waterlogged environment.* Studies in conservation, 2003. 48(3): p. 183-194.

[13] Matthiesen H., et al. *Monitoring methods in mires and meadows:five years of studies at Nydam mose, Denmark*. in *Preserving archaeological sites in situ*. 2001. London.

[14] Matthiesen,H., et al., *Environmental monitoring at a waterlogged site with weapon sacrifices from the Danish Iron age. I: Methodology and results from undisturbed conditions.* Journal of Wetland Archaeology, soumis.

[15] Chivot J., *Les diagrammes E-pH révisés du système Fer-H_2O en fonction de la température*. 1999, CEA/SCECF.

[16] Reguer S., Dillmann P., Lagarde P. *Studies of the corrosion mechanisms related to the presence of chlorine on the archaeological ferrous artefacts. Contribution of the local and structural characterisation*. in *Eurocorr 2004*. 2004. Nice.

[17] Reguer S., et al., *Local and structural characterisation of chlorinated phases formed on ferrous archaeological artefacts by µXRD and µXANES.* Nuclear Instruments and Methods B, soumis.

[18] Neff D., *Apport des analogues archéologiques à l'estimation des vitesses moyennes et à l'étude des mécanismes de corrosion à très long terme des aciers non alliés dans les sols*, in *Sciences Mécaniques pour l'Ingénieur*. 2003, THèse Université de Technologie de Compiègne. p. 360.

CONCLUSION

Le but de ce travail de recherche, dans le contexte de l'étude de l'altération à très long terme d'objets en fer enfouis en milieux aqueux, s'articulait autour de deux axes : d'une part une meilleure compréhension des phénomènes de transport des espèces chimiques à l'intérieur des produits de corrosion et qui ont une incidence directe sur les cinétiques de corrosion, d'autre part proposer des mécanismes qui conduisent à la formation de ces produits de corrosion. A ce dessein, un corpus composé de 14 objets collectés en motte, a été constitué à partir des fouilles archéologiques entreprises sur le site de l'ancienne usine à fer de Glinet (Seine-maritime, France, 16ème siècle).

L'investigation des phénomènes de transport, menée sur des échantillons issus de deux objets du corpus, s'est appuyée sur la caractérisation du système poreux des couches de corrosion et sur l'observation de la migration de marqueurs chimiques et isotopiques à l'intérieur de ces couches après leur immersion dans des solutions aqueuses pendant des temps donnés. Le premier résultat de cette investigation est la localisation des réactions anodique et cathodique à l'interface M/CPD. Cette hypothèse, qui a été proposée dans des travaux récents pour expliquer certains faciès de corrosion, semble par conséquent être vérifiée par nos expériences. Le corollaire important de ce résultat est le contrôle possible de la cinétique de corrosion par le transport de l'oxygène dans le système poreux de la couche d'oxyde.

D'autre part, la cinétique de la corrosion a été estimée via le calcul de vitesses instantanées par plusieurs méthodes. Même si globalement les valeurs obtenues restent comparables, des variations ont été observées, notamment entre la vitesse issue de l'évaluation des paramètres de tortuosité et de porosité par porosimétrie mercure (19 µm/an), et les vitesses issues des différents essais d'immersion

(entre 0,1 et 0,6 µm/an). La difficulté pour obtenir une évaluation fiable de la tortuosité, prête à la valeur supérieure un caractère quelque peu incertain. Les valeurs de vitesses les plus significatives sont donc vraisemblablement de l'ordre de 1µm/an, ce qui est très proche des valeurs qui caractérisent les aciers passivables. La comparaison des vitesses instantanées obtenues par différentes approches va effectivement dans le sens d'un contrôle des cinétiques de corrosion par la diffusion de l'oxygène dans les pores.

Une partie du travail analytique a eu pour objet la caractérisation fine de chaque composante du système de corrosion, à savoir le métal (M), les couches de produits denses (CPD), le milieu transformé (MT) et le sol. L'établissement de faciès de corrosion conjugué aux analyses de sol qui constituent des données thermodynamiques spécifiques à la chimie du milieu d'enfouissement, ainsi que le résultat de l'étude menée sur les transports, ont pu conduire à proposer des mécanismes.

En ce qui concerne la partie métallique des échantillons, les analyses métallographiques ont mis en évidence une importante diversité de microstructures qui ont pour principale influence l'aspect de la corrosion préférentielle à l'interface M/CPD. Si cette influence comporte sans doute un caractère déterminant dans le premier stade de la corrosion, il semble qu'elle disparaisse à l'échelle de plusieurs siècles.

L'étude des CPD a conduit à établir une typologie pour décrire les différents faciès de corrosion rencontrés. Quatre types ont été mis en évidence. Dans le premier, le composé principal des CPD est la goethite, à laquelle s'ajoute la présence de magnétite et/ou de maghémite. Ces phases apparaissent en forme de marbrures dans la CPD ou en forme de liserés au niveau de l'interface CPD/MT. Pour les premières, un mécanisme de formation a été proposé par D. Neff et semble confirmé ici par le résultat issu de l'étude sur le transport. Ce mécanisme repose sur l'existence de fissures à l'intérieur de la CPD, dans lesquelles les conditions thermodynamiques permettent aux cations Fe^{2+}, qui ont migrés depuis l'interface M/CPD (où ont lieu les réactions anodique et cathodique), de précipiter en magnétite. Pour les deuxièmes (liseré de magnétite à l'interface CPD/MT), les mécanismes n'ont pu être proposés, même si nous pressentons des changements très localisés (puisque ne concernant qu'une partie des échantillons) des conditions d'enfouissement.

Les autres types se caractérisent par la présence de sidérite. Ils se déclinent en fonction de sa localisation dans la CPD : tantôt à l'interface M/CPD, tantôt au niveau de l'interface CPD/MT. Dans deux cas, la couche de sidérite occupe la totalité des CPD. Cette dernière configuration peut être expliquée par les conditions thermodynamiques d'enfouissement (milieu réducteur, pH neutre). Pour ce qui est de la configuration où la sidérite est présente à l'interface CPD/MT, un constat identique à celui évoqué précédemment au sujet d'une variante du premier type (liseré de magnétite à l'interface

CPD/MT) peut être fait, à savoir un changement important dans les conditions d'enfouissement, mais que l'on peut difficilement établir.

En revanche, des hypothèses ont pu être émises au sujet de la présence et de la morphologie de la sidérite à l'interface M/CPD. Les données issues des mesures de sol qui ont été faites *in situ* ont permis d'ajuster les diagrammes d'équilibre E-pH aux conditions d'enfouissement. Les diagrammes montrent qu'il existe un domaine de prédominance de la sidérite aux valeurs de pH mesurées sur le site, à savoir dans une gamme comprise entre 6,8 et 8. Ce constat est en accord avec le fait de trouver la sidérite dans les produits de corrosion des échantillons du corpus. Dans ces échantillons, la sidérite se présente sous forme d'une couche épaisse de quelques dizaines de micromètres au niveau de l'interface M/CPD. Le reste de la CPD est composé principalement de goethite. Les variantes typologiques de ce faciès reposent sur l'aspect de cette couche, qui présente dans certains cas des discontinuités à des degrés d'importance divers. A partir des données thermodynamiques spécifiques au milieu d'enfouissement, et en nous appuyant sur des indices de mécanismes (tel que la présence de la goethite à l'intérieur de la sidérite sous forme de veinules), il apparaît que l'évolution de cette couche de sidérite semble aller dans le sens d'une disparition au profit de la goethite par une augmentation locale du potentiel redox. Or, si la présence de sidérite à l'interface M/CPD s'explique aisément en considérant la diminution du potentiel depuis l'interface MT/CPD jusqu'à l'interface CPD/MT (cette dernière pouvant par conséquent être le siège de potentiels réducteurs), l'augmentation locale du potentiel ne peut être comprise qu'en introduisant le phénomène de fissuration des couches de sidérite. En effet, les courts-circuits de transport de l'oxygène ainsi créés à l'intérieur de la sidérite ont pour conséquence la dissolution de cette phase en faveur de la précipitation de la goethite qui, de proche en proche, devient le composé principal. A long terme, c'est la disparition totale de la couche de sidérite au profit d'un faciès de type plus « classique » constitué de goethite et de magnétite et/ou de maghémite qui est suggérée. A ce premier mécanisme, dans lequel la fissuration des oxydes joue un rôle déterminant, succède donc le mécanisme évoqué précédemment et s'appuyant, quant à lui, sur le phénomène de fissuration dans la goethite générant les marbrures de magnétite et/ou de maghémite.

Plusieurs perspectives émanent de ce travail de recherche. Nous pouvons évoquer, en premier lieu, l'intérêt de poursuivre les expériences qui s'appuient sur les traceurs isotopiques, notamment en essayant d'obtenir un profil de la migration de l'oxygène à l'intérieur de la couche pour accéder directement à un coefficient de diffusion apparent de l'oxygène dans les produits de corrosion. En ce qui concerne l'influence de la microstructure des substrats métalliques sur la corrosion à très long terme, il reste à préciser l'échelle de temps au-delà de laquelle elle n'est plus effective. Cette influence est-elle limitée au premier stade de la corrosion ? Dans quelle mesure ? Pour ce qui est des mécanismes proposés, nous avons vu que le rôle des fissures à l'intérieur des couches d'oxyde est primordial. Même s'il existe de bons indices qui prouvent le contraire, il serait souhaitable

d'entreprendre des analyses spécifiques pour bien s'assurer que ces fissures ne proviennent pas des contraintes mécaniques auxquelles sont sujets les échantillons au cours de leur préparation.

Enfin, l'ensemble de cette étude fait apparaître en filigrane le rôle déterminant de l'emploi de techniques expérimentales adéquates et complémentaires, dans le cadre de l'étude des analogues archéologiques. Nous disposons désormais d'un vaste choix constitué notamment, en plus des moyens classiques, de deux moyens d'analyses structurales complémentaires que sont la microdiffraction sous rayonnement synchrotron et la microspectroscopie Raman. Cette technique a bénéficié ces dernières années d'une attention particulière, avec la mise en place d'un protocole d'utilisation spécifique à nos problématiques, en particulier par la constitution d'une base de références. A cela on peut ajouter l'utilisation de la microsonde nucléaire qui a démontré sont utilité au niveau de l'étude des transports avec des marqueurs isotopiques. Pour finir, il est souhaitable de compléter cet arsenal avec des techniques d'analyses plus spécifiques au gré des investigations envisagées. C'est le cas pour le µXANES qu'il serait judicieux d'employer au sujet de la présence éventuelle des sulfures dans nos échantillons.

Annexes

ANNEXE A

METALLURGIE DU FER ET EVOLUTION HISTORIQUE DES PROCEDES DE REDUCTION

1. Quelques rappels sur la métallurgie du fer

Le fer, l'acier et la fonte

Le fer est un matériau constitué à l'état solide de cristaux, monophasés ou polyphasés. Il acquiert sa structure cristalline par croissance des germes dans l'état liquide formant à terme un ensemble de grains délimités entre eux par des joints de grains. Un recuit à température suffisante ou le passage à l'état liquide du métal provoque une recristallisation générale.
Le fer existe sous deux formes cristallines : cubique centrée et cubique faces centrées. La première de ces phases cristallines est stable à la température et à la pression ambiante (jusqu'à 900°C pour le fer pur), c'est le fer α ou ferrite. Cette même phase réapparaît vers 1400°C et constitue le fer δ (jusqu'à 1535°C, température de fusion du fer). Entre 910°C et 1400°C, le fer est sous la forme cubique faces centrées et est appelé fer γ ou austénite. Ces changements de forme successifs en fonction de la température constituent les transformations allotropiques du fer [1]. Les diagrammes d'équilibre (Fe-C, Fe-P…) permettent de connaître les phases cristallines en présence, en fonction de la température et des proportions relatives des constituants.
Le carbone est en solution solide d'insertion dans le fer jusqu'à une certaine teneur (il demeure alors invisible en microscopie optique). Au-delà d'une teneur critique et en fonction de la vitesse de refroidissement, le carbone forme des précipités avec le fer, ce sont les carbures de fer ou cémentite. L'agrégat cémentite-ferrite est appelé perlite.
L'alliage fer-carbone est appelé acier. Lorsque la teneur en carbone du matériau dépasse 2 $\%_{mas}$, cet alliage constitue la fonte.

Le minerai de fer

Le fer est un des éléments les plus répandus dans la nature. On distingue le fer terrestre du fer météoritique. Ce dernier étant présent dans toutes les météorites dans des proportions variables. C'est un fer à l'état natif d'origine cosmique. Le fer terrestre n'existe que très rarement dans son état natif (état thermodynamiquement instable). Il est combiné à l'oxygène sous forme d'oxydes anhydres ou hydratés. Les oxydes de fer quant à eux existent sous 3 formes :

- L'oxyde ferrique ou hématite Fe_2O_3
- L'oxyde spinelle ou magnétite Fe_3O_4
- L'oxyde ferreux ou wüstite FeO

Le fer existe aussi à l'état de carbonates, de sulfures et de silicates. Un minerai de fer est une roche dont la teneur en fer permet son exploitation de manière économiquement viable. Cette teneur en fer est un facteur de qualité important du gisement (associé aux conditions géographiques, à l'abondance…). La gangue, formée des impuretés mélangées au minerai, de part la nature et les proportions relatives de ses divers constituants, influe nécessairement sur ce facteur de qualité. Les différents gisements de minerai de fer se distinguent ainsi par la composition des minerais et de la gangue associée. Le minerai Lorrain par exemple se caractérise par une gangue siliceuse ou argilo-

calcaire avec du phosphore alors que le minerai de Normandie est associé à une gangue essentiellement siliceuse.

La métallurgie extractive

La réduction du minerai est une opération qui consiste d'une part à apporter de l'énergie sous forme de chaleur afin de rompre les liaisons Fe-O et d'autre part à combiner l'oxygène ainsi libéré à un élément plus réducteur que le fer. Le but de la réduction est donc d'obtenir du métal via une transformation de la matière. Les gaz réducteurs les plus communément utilisés dans l'industrie sont l'hydrogène et le monoxyde de carbone. Le carbone et le monoxyde de carbone combinent les avantages d'être d'excellents réducteurs et de permettre une évacuation aisée de l'oxygène sous forme de gaz. La réduction des oxydes de fer s'exprime alors de la manière suivante :

$$3Fe_2O_3 + CO \rightarrow 2Fe_3O_4 + CO_2$$
$$Fe_3O_4 + CO \rightarrow 3FeO + CO_2$$
$$FeO + CO \rightarrow Fe + CO_2$$
$$2Fe_2O_3 + 3C \rightarrow 4Fe + 3CO_2$$

Suivant les conditions de la réduction (température, pression, durée), les divers éléments contenus dans le minerai sous forme d'oxydes sont plus ou moins réduits dans le métal. Ainsi, même à très haute température, l'alumine et la chaux ne sont pas réduits tandis que la réduction des oxydes de phosphore, de manganèse et de silicium augmente avec la température et la pression. Les conditions thermodynamiques de réduction (inhérentes en particulier à la structure du four de réduction) jouent un rôle au niveau de la répartition des éléments chimiques qui vont se trouver à l'état réduit dans le fer.
La réduction du minerai de fer peut se faire en bas fourneau. Cette structure ne permet pas de dépasser 1400°C et la température de fusion du métal n'est donc pas atteinte. La réduction se fait à l'état solide et le produit obtenu est une loupe que l'on martèle énergiquement (cinglage) afin d'éliminer les scories constituées des éléments non réduits. C'est le procédé direct.
Lorsque la réduction est effectuée dans des hauts fourneaux, l'opération se fait en phase liquide et le produit obtenu est de la fonte. En effet, la vitesse de diffusion du carbone dans le fer augmente avec la température. La structure des hauts fourneaux, ainsi que leur mode d'utilisation, permet d'accéder à des températures de réduction élevées et le fer obtenu est saturé en carbone. Les éléments non réduits forment un laitier qui se sépare facilement du fer à l'état liquide du fait de sa faible densité. L'étape suivante consiste alors à affiner la fonte qui sous forme de gueuse est mise en contact avec des scories d'affinage. L'affinage est une opération nécessaire pour rendre le matériau forgeable car elle permet d'éliminer le carbone ainsi que les impuretés provenant du minerai (silicium, phosphore, manganèse…) au moyen de scories et d'atmosphère oxydantes. Ce procédé d'élaboration articulé autour de deux étapes (la réduction et l'affinage), constitue le procédé indirect. L'étape correspondant à l'affinage est réalisée en phase solide ou en phase liquide. De nombreux systèmes de réduction et d'affinage jalonnent l'histoire des techniques. Ces systèmes de réduction déterminent la nature du matériau élaboré et par conséquent son utilisation.
Quel que soit le système d'élaboration dont est issu le fer, des impuretés subsistent sous forme d'inclusions dans la matrice métallique avec des variations en ce qui concerne la taille et le nombre. Ces inclusions témoignent de l'origine du minerai ainsi que des différentes étapes de l'élaboration puis de la transformation du matériau.

La métallurgie de transformation

Les techniques mises en œuvre dépendent des propriétés chimiques, physiques et mécaniques du matériau auquel on veut faire subir des transformations en vue d'obtenir un objet à fonction déterminée. Ainsi, la fonte est un matériau qui ne peut pas être exploité en forgeage car sa forte teneur

en carbone lui confère une faible aptitude à être déformée qui la rend incompatible au travail mécanique. D'autre part, ces techniques contribuent dans une large mesure à la modification de l'aspect de la microstructure, et donc à la modification des propriétés mécaniques, et influent sur ses constituants chimiques.
Dans le cas où la température de fusion n'est pas atteinte au cours de la réduction du minerai de fer, la matière première est mise sous forme de lingot par martelage (épuration). Pour le métal à l'état liquide, les lingots sont réalisés en faisant couler le matériau dans des lingotières à formes prédéfinies. Le lingot est la forme requise pour le transport de la matière première et se situe à l'origine de la métallurgie de transformation. Pour la fonte on ne parle pas de lingot mais de gueuse.
La coulée est un processus de transformation associé à la fabrication des pièces de fonderies à base de divers procédés utilisant le moulage (fonte à la cire perdue, fonte au sable..). Les pièces peuvent être coulées dans leur forme définitive ou bien sous forme d'ébauche que l'on doit faire suivre d'une mise en forme par déformation plastique.
La transformation du matériau par déformation plastique correspond au martelage, au tréfilage, à l'étirage, au laminage etc... Au-delà de la limite de déformation élastique, le métal est écroui. Sa microstructure est altérée et ses propriétés ne sont plus les mêmes, le matériau acquièrant une très grande dureté. Ceci s'explique en terme de dislocations (ou défauts linéaires) dans le réseau cristallin du fer. Les déplacements de ces dislocations sont à l'origine de la déformation plastique qui atteint sa valeur limite lorsqu'elles deviennent trop nombreuses. Il y a alors blocage du mouvement des dislocations et le métal ne peut plus subir de contrainte mécanique sans casser [1].
Le recuit du métal à une température suffisante permet entre autre sa recristallisation et ainsi la formation d'une nouvelle microstructure non altérée apte à subir à nouveau le martelage. Par conséquent, une mise en forme nécessite souvent une succession de recuits.
L'observation en microscopie optique (conjointement aux attaques métallographiques), fournit des informations sur les divers traitements subit par le métal. La présence de grains équiaxes traduit l'effet d'un recuit final tandis que des grains écrasés suggèrent un martelage dont on peut aussi définir la direction. Remarquons que l'information sur le martelage n'est pas perdue lors d'un recuit si le métal comporte des inclusions. Ces dernières subissent la contrainte du martelage et s'orientent en conséquence. Elles conservent leur forme allongée après le recuit.

2. Evolution historique des procédés de réduction

En Europe, jusqu'au 12ème siècle, la réduction du minerai de fer est opérée dans un bas foyer creusé dans le sol, puis en bas fourneau. La mise en forme des objets se fait par forgeage puisque le métal ne peut être fondu. Le combustible utilisé est le bois dans les premiers temps, puis le charbon de bois. Après une période de transition, l'évolution technique liée à l'apparition de la force hydraulique (roues hydrauliques à aubes ou à augets) permet des cadences de production plus importantes dans des hauts fourneaux dont la taille augmente avec la consommation. Ces derniers sont alimentés en minerais et en combustibles de manière continue. La réduction se fait en phase liquide, car la température de fusion est alors systématiquement atteinte, et le produit obtenu est de la fonte. Pour l'affinage, la fonte élaborée sous forme de gueuse est mise en contact avec des scories d'affinage [2]. Ces scories d'affinages, qu'il faut différencier des scories de réduction, sont utilisées afin de réoxyder la fonte et ainsi procéder à la décarburation du fer. L'affineur avance la gueuse au-dessus du foyer d'affinage contenant les scories chauffées par du charbon de bois, le métal se détache de la gueuse et tombe dans le foyer en passant par un jet d'air qui l'oxyde partiellement. Ces deux étapes constituent le procédé indirect avec affinage en phase solide. C'est l'affinage Wallon qui est le plus répandu dans l'Europe du 16ème siècle, époque à laquelle l'utilisation du procédé indirect est généralisée. Cependant, des incertitudes subsistent quant à ses premières apparitions et son expansion. De récentes recherches ont permit de découvrir un haut fourneau en Suède (Lappythan) daté vraisemblablement du 12ème siècle [3], tandis que des activités de sidérurgie indirecte ont été datées du 13ème siècle en Allemagne [2]. Une variante de l'affinage apparaît en 1784 : le puddlage. Il consiste à séparer le métal du combustible pendant l'affinage, ce qui permet d'utiliser la houille riche en soufre sans risquer de contaminer l'acier [4].

A partir de 1709, l'apparition du coke (combustion lente de la houille) permet de substituer le charbon de bois à un combustible doté de meilleures propriétés tout en épargnant les domaines forestiers de la surexploitation. En Moselle, le premier haut fourneau français au coke est construit en 1822. Au 19ème siècle l'affinage se déroule en phase liquide. La mise au point en 1856 du convertisseur Bessemer permet d'obtenir de l'acier à bon marché. L'étape de l'affinage consiste à orienter un souffle d'air comprimé sur de la fonte liquide en utilisant un garnissage acide mais qui est incompatible avec l'élimination effective du phosphore. Ce n'est qu'en 1877-1882 que l'exploitation industrielle du minerai lorrain riche en phosphore devient possible grâce à de nouvelles techniques d'affinage. Le procédé Thomas, en utilisant un garnissage basique du convertisseur, permet l'élimination du phosphore en phosphates de calcium stables. De nos jours, les procédés de réduction directe ne sont pas employés dans l'industrie moderne car la rentabilité d'un tel système nécessite des conditions locales très favorables (minerais riches en fer, combustible à disposition sur les lieux d'extraction afin de pouvoir procéder à la réduction sur place…).
Il ne peut être légitime de s'accommoder d'une vision linéaire de l'évolution des techniques que suggère ce court aperçu de l'histoire de la sidérurgie. La période de transition entre les deux procédés de réduction couvre plusieurs siècles (du 10ème siècle au 16ème siècle dans le nord de l'Europe) et implique nécessairement la cohabitation des deux procédés pendant le Moyen-âge [5]. Bien que le procédé Thomas ne soit élaboré que dans la deuxième moitié du 19ème siècle, les hypothèses sur l'existence de l'affinage de fontes phosphoreuses dès le 16ème siècle convergent [6]. En Chine, la fonte aurait été connue dés le 6ème siècle.

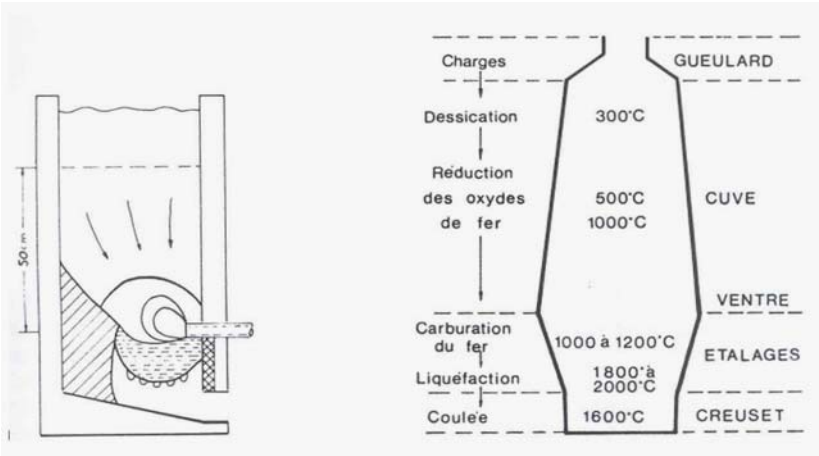


Figure 1 : Principes comparés du bas fourneau (à gauche) et du haut fourneau (à droite)- d'après Tylecote [4] et Fluzin [7].

Références :

[1] Philibert J., et al., *Métallurgie du minerai au matériau*. 1998, Paris: Masson. 1107.

[2] Knau H.L., Horstmann D., Sonnecken M., *La production de fonte dans la haute vallée de la Volme : contribution à l'histoire de la sidérurgie en westphalie occidentale*. in *L 'innovation technique au Moyen Age, VIème congrès international de la société d'archéologie médiévale*. 1996: ERRANCE.

[3] Magnusson G. *Lapphyttan. An example of medieval iron production*. in *Medieval Iron in Society*. 1985. Stockholm: Jernkontoret and Riksantikvarieämbetet.

[4] Tylecote R.F., *A history of metallurgy*. 1979, London: The Metal Society. 179.

[5] Dillmann P., Fuzin P., Benoît P., *Du fer à la fonte, Nouvelles approches archéométriques*, in *L 'innovation technique au Moyen Age, VIème congrès international de la société d'archéologie médiévale - 1997*, P. BECK, Editeur. 1998, ERRANCE: Dijon. p. 160-168.

[6] Lechevallier G., *L'affinage des fontes du XVIe au XIXe siècle : approche historique et expérimentale*, in *Mémoire de Maîtrise*. 1999, Paris I: Paris. p. 143.

[7] Fluzin P., *Notions élémentaires de sidérurgie*, in *Métallurgies africaines. Nouvelles contributions*, N. ECHARD, Editeur. 1983, Musée de l'Homme: Paris. p. 13-44.

ANNEXE B

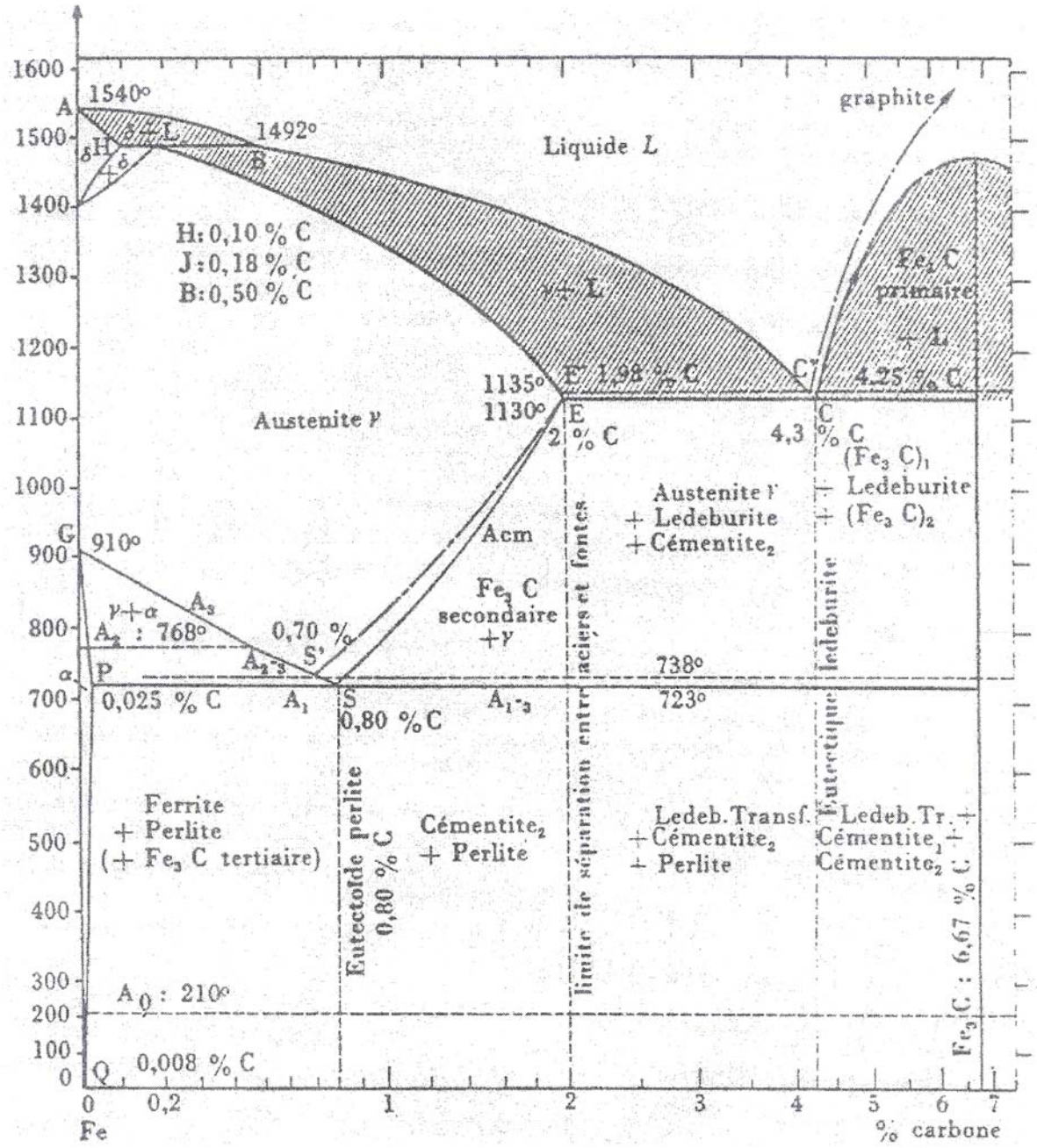


Diagramme d'équilibre Fer-Carbone - d'après Arvieu C. et Guillot I., 1997
Atlas de Métallographie, UTC.

Trait plein : diagramme à cémentite ou métastable.
Trait pointillé : diagramme à graphite ou stable.

ANNEXE C

DONNEES THERMODYNAMIQUES

		$Fe^{2+} + x\ H_2O \leftrightarrow Fe(OH)_x^{2-x} + x\ H^+$	$\log \beta^{II}_{1,x}$
Fe(II)	$FeOH^+$	$Fe^{2+} + H_2O \leftrightarrow Fe(OH)^+ + H^+$	9.4998
	$Fe(OH)_2$	$Fe^{2+} + 2\ H_2O \leftrightarrow Fe(OH)_2 + 2\ H^+$	20,5999
	$Fe(OH)_3^-$	$Fe^{2+} + 3\ H_2O \leftrightarrow Fe(OH)_3^- + 3\ H^+$	31,8998
	$Fe(OH)_4^{2-}$	$Fe^{2+} + 4\ H_2O \leftrightarrow Fe(OH)_4^{2-} + 4\ H^+$	46.1139
		$Fe^{3+} + x\ H_2O \leftrightarrow Fe(OH)_x^{3-x} + x\ H^+$	$\log \beta^{III}_{1,x}$
Fe(III)	$FeOH_2^+$	$Fe^{3+} + H_2O \leftrightarrow FeOH_2^+ + H^+$	2.1598
	$Fe(OH)_2^+$	$Fe^{3+} + 2\ H_2O \leftrightarrow Fe(OH)_2^+ + 2H^+$	5.6708
	$Fe(OH)_3$	$Fe^{3+} + 3\ H_2O \leftrightarrow Fe(OH)_3 + 3H^+$	12,5583
	$Fe(OH)_4^-$	$Fe^{3+} + 4\ H_2O \leftrightarrow Fe(OH)_4^- + 4H^+$	21.6018

Tableau 1 : Constantes de stabilités des complexes hydroxyde du fer (II) et fer (III).

Espèce	Equilibre	lg K
H_2O	$H_2O \leftrightarrow H^+ + OH^-$	-13.99
HCO_3^-	$H_2CO_3 \leftrightarrow HCO_3^- + H^+$	-6,35
CO_3^{2-}	$HCO_3^- \leftrightarrow CO_3^{2-} + H^+$	-10,33
H_2CO_3	$CO_2 + H_2O \leftrightarrow H_2CO_3$	-1,46
PO_4^{3-}	$HPO4^{2-} \leftrightarrow PO_4^{3-} + H^+$	-12,3812
$H_2PO_4^-$	$HPO_4^{2-} + H^+ \leftrightarrow H_2PO_4^-$	7,2054
H_3PO_4	$HPO4^{2-} + 2\ H^+ \leftrightarrow H_3PO_4$	9,3751
HSO_4^-	$SO_4^{2-} + H^+ \leftrightarrow HSO_4^-$	1,9791
H_2SO_4	$SO_4^{2-} + 2\ H^+ \leftrightarrow H_2SO_4$	-1,0209

Tableau 2 : Constantes de stabilité des différents couples acido-basiques.

	Phase minérale	Formule	Equilibre	Lg K_s
Fe(II)	Sidérite	$FeCO_{3(s)}$	$Fe^{2+} + HCO_3^- \leftrightarrow FeCO_{3(s)} + H^+$	0,4695
	Hydroxyde ferreux	$Fe(OH)_{2(s)}$	$Fe^{2+} + 2\ H_2O \leftrightarrow Fe(OH)_{2(s)} + 2\ H^+$	-12,7592
	Fayalite	Fe_2SiO_4	$2\ Fe^{2+} + SiO_{2(aq)} + 2\ H_2O \leftrightarrow Fe_2SiO_4 + 4\ H^+$	-19.1113
Fe(III)	Gœthite	α-FeOOH	$Fe^{3+} + 2\ H_2O \leftrightarrow \alpha$–FeOOH $+ 3\ H^+$	0,2698
	Lépidocrocite	γ-FeOOH	$Fe^{3+} + 2\ H_2O \leftrightarrow \gamma$–FeOOH $+ 3\ H^+$	-0.7463
	Hydroxyde ferrique	$Fe(OH)_{3(s)}$	$Fe^{3+} + 3\ H_2O \leftrightarrow Fe(OH)_{3(s)} + 3\ H^+$	-3,9260
Fe(II) + Fe(III)	Magnétite	Fe_3O_4	$Fe^{2+} + 2\ Fe^{3+} + 4\ H_2O \leftrightarrow Fe_3O_4 + 8\ H^+$	10.014

Tableau 3 : Constantes de solubilité des phases de fer.

D'après : Neff D., Descostes M., Dillmann P., *Mécanismes de corrosion à long terme des aciers non alliés - Apport des calculs de solubilité des produits de corrosion du fer à l'études des analogues archéologiques*. 2004, CEA: Saclay. p. 157.

	Complexant	Espèce	Equilibre	lg K
Fe(II)	HCO_3^-	$FeCO_3$	$Fe^{2+} + HCO_3^- \leftrightarrow FeCO_3 + H^+$	-4.6373
		$FeHCO_3^+$	$Fe^{2+} + HCO_3^- \leftrightarrow FeHCO_3^+$	1.4401
		$Fe(CO_3)_2^{2-}$	$Fe^{2+} + 2\ HCO_3^- \leftrightarrow Fe(CO_3)_2^{2-} + 2\ H^+$	-13.2042
		$FeOHCO_3^-$	$Fe^{2+} + HCO_3^- + H_2O \leftrightarrow FeOHCO_3^-$	-14.3587
	Cl^-	$FeCl^+$	$Fe^{2+} + Cl^- \leftrightarrow FeCl^+$	-0.1605
		$FeCl_2$	$Fe^{2+} + 2\ Cl^- \leftrightarrow FeCl_2$	-2.4541
		$FeCl_4^{2-}$	$Fe^{2+} + 4\ Cl^- \leftrightarrow FeCl_4^{2-}$	-1.9
	PO_4^{3-}	$FeH_2PO_4^+$	$Fe^{2+} + HPO_4^{2-} + H^+ \leftrightarrow FeH_2PO_4^+$	2.7
		$FeHPO_4$	$Fe^{2+} + HPO_4^{2-} \leftrightarrow FeHPO_4$	3.6
		$FePO_4^-$	$Fe^{2+} + HPO_4^{2-} \leftrightarrow FePO_4^- + H^+$	-4.3918
	SO_4^{2-}	$FeSO_4$	$Fe^{2+} + SO_4^{2-} \leftrightarrow FeSO_4$	2.2
Fe(III)	HCO_3^-	$FeCO_3^+$	$Fe^{3+} + HCO_3^- \leftrightarrow FeCO_3^+ + H^+$	-0,6044
		$Fe(CO_3)_2^-$	$Fe^{3+} + 2\ HCO_3^- \leftrightarrow Fe(CO_3)_2^- + 2\ H^+$	-13,2515
		$FeOHCO_3$	$Fe^{3+} + H_2O + HCO_3^- \leftrightarrow FeOHCO_3 + 2\ H^+$	-14,1537
	Cl^-	$FeCl^{2+}$	$Fe^{3+} + Cl^- \leftrightarrow FeCl^{2+}$	-0,8108
		$FeCl_2^+$	$Fe^{3+} + 2\ Cl^- \leftrightarrow FeCl_2^+$	2,13
		$FeCl_4^-$	$Fe^{3+} + 4\ Cl^- \leftrightarrow FeCl_4^-$	-0,79
	PO_4^{3-}	$FeH_2PO_4^{2+}$	$Fe^{3+} + HPO_4^{2-} + H^+ \leftrightarrow FeH_2PO_4^{2+}$	4,17
		$FeHPO_4^+$	$Fe^{3+} + HPO_4^{2-} \leftrightarrow FeHPO_4^+$	10,18
	SO_4^{2-}	$FeSO_4^+$	$Fe^{3+} + SO_4^{2-} \leftrightarrow FeSO_4^+$	1,9276
		$Fe(SO_4)_2^-$	$Fe^{3+} + 2\ SO_4^{2-} \leftrightarrow Fe(SO_4)_2^-$	3,2137
	NO_3^-	$FeNO_3^{2+}$	$Fe^{3+} + NO_3^- \leftrightarrow Fe(NO_3)^{2+}$	1

Tableau 4 : Constantes de stabilité des complexes du fer (II) et fer (III).

D'après : Neff D., Descostes M., Dillmann P., *Mécanismes de corrosion à long terme des aciers non alliés - Apport des calculs de solubilité des produits de corrosion du fer à l'études des analogues archéologiques*. 2004, CEA: Saclay. p. 157.