



**HAL**  
open science

# 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

Delphine D. Neff

## ► To cite this version:

Delphine D. Neff. 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. Matériaux. Université de Technologie de Compiègne, 2003. Français. NNT: . tel-00008604

**HAL Id: tel-00008604**

**<https://theses.hal.science/tel-00008604>**

Submitted on 1 Mar 2005

**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.

**Thèse**

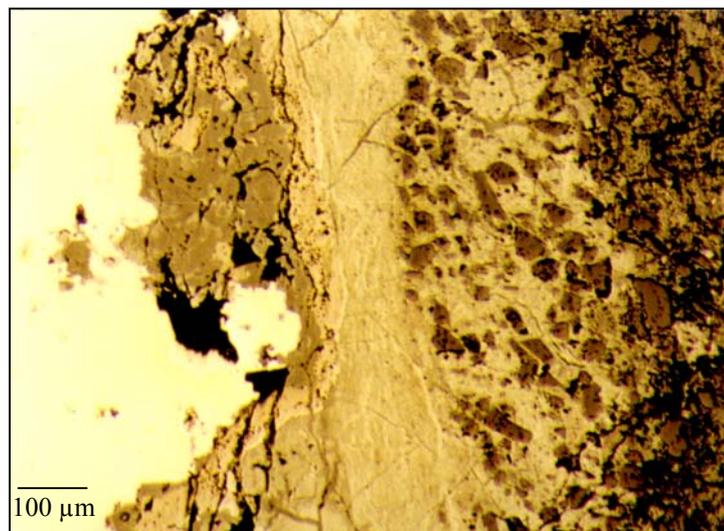
Présentée pour obtenir le titre de

**Docteur de l'Université de Technologie de Compiègne**

**Par**

**Delphine NEFF**

**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.**



Soutenue le 20 novembre 2003 devant le jury composé de

Marc Aucouturier  
Gérard Béranger  
Didier Crusset  
Philippe Dillmann  
Jean-Marie Gras  
Gérard Moulin  
Antoine Pourbaix  
Philippe Refait  
Gérard Santarini

Rapporteur  
Directeur de thèse  
Invité  
Codirecteur de thèse  
Invité  
Président  
Invité  
Examineur  
Rapporteur

## Avant-propos

Ce travail a été le fruit de collaborations sans lesquelles il n'aurait pas pris la même orientation.

La première personne que je tiens à remercier est Philippe Dillmann, codirecteur de cette thèse, sans qui ce sujet n'aurait pas vu le jour. Je le remercie de la confiance qu'il m'a témoigné pour mener à bien ce travail et toutes les heures qu'il m'a consacré. J'ai beaucoup appris grâce à lui.

Je remercie Gérard Béranger d'avoir dirigé cette thèse et d'avoir toujours agrémenté nos réunions d'anecdotes amusantes.

Ce travail n'aurait eu lieu sans un toit pour abriter toutes les heures de manip et de réflexion. Je remercie Stéphane Lequien de m'avoir accueilli au Laboratoire Pierre Süe du CEA (Commissariat à l'Energie Atomique), ainsi que toutes les personnes du laboratoire que j'ai sollicitées au cours de ce travail.

Je remercie spécialement Didier Crusset et par son intermédiaire l'ANDRA (Agence Nationale des Déchets Radioactifs) qui a cofinancé cette étude avec le CEA.

Gérard Moulin a présidé mon jury de thèse : qu'il en soit remercié, ainsi que pour ses remarques intéressantes sur les perspectives qu'il nous a suggérées pour ce travail.

Je tiens à remercier tout particulièrement mes deux rapporteurs Gérard Santarini (CEA) et Marc Aucouturier du C2RMF (Centre de Recherche et de Restauration des Musées de France) pour leurs débats toujours passionnés autour de mon travail. Leur conseils et remarques ont compté beaucoup pour la discussion issue de ces résultats.

Cette thèse a été suivie de très près par un comité rassemblant des personnes spécialisées dans le domaine de la corrosion et de la métallurgie : Daniel David et Christian Lemaître de l'Université de Technologie de Compiègne pour leur présence, Damien Féron, Céline Musy, Christian Bataillon du CEA pour leurs conseils avisés, et Emmanuelle Pons, avec qui les échanges ont été fructueux.

Les archéologues ont eu la gentillesse de me confier des objets pour cette étude. Grâce à eux, j'ai appris quelques rudiments d'archéologie : D. Arribet-Deroin, M. E. Gardel, A. Querrien, B. Le Cain, C. Colliou (autogyres SA).

Un grand merci bien appuyé aux Buffon Ludovic Bellot-Gurlet du LADIR (Laboratoire de Dynamique Interactions et Réactivité) et Régis Bertholon (Université Paris I Panthéon-

Sorbonne) pour toutes les heures que nous avons passées autour du spectromètre Raman dans une ambiance studieusement chahutée. Ludovic a été d'une aide précieuse pour nous faire aborder les manip Raman en évitant les écueils inhérents à cette technique. Dans le domaine des calculs et de la thermodynamique j'ai trouvé la perle en la personne de Mickaël Descostes (CEA DEN/DPC/SECR/L3MR), sans qui mes réflexions se seraient heurtées à la complexité de cette discipline. Je le remercie d'avoir consacré une partie de son temps à mon travail et de m'avoir encouragé dans les instants de rédaction du manuscrit.

L'équipe Archéomatériaux du laboratoire Pierre Süe (Philippe, Lamine, Enrique, Solenn, Leslie, Eddy et Walter) a été un cadre de travail extrêmement appréciable, que ce soit pour les coups de main ou les coups de gueule, les discussions ont toujours été animées et enrichissantes. J'ai tellement appris avec vous !

Enfin j'exprime ma gratitude à toutes les personnes dont l'apport est impossible à estimer mais qui néanmoins ont contribué par leur soutien à ce travail : Noëlle et Bernard, Jérôme, Aurélien, ainsi que Loic, Brice, Sonia et Emmanuelle.

# SOMMAIRE

<b>INTRODUCTION</b>	<b>1</b>
---------------------	----------

## CHAPITRE 1 : ETUDE BIBLIOGRAPHIQUE

<b>1. Contexte De L'étude</b>	<b>5</b>
1.1 Le stockage des déchets radioactifs	5
1.1.1 Concept des multi- barrières	6
1.1.2 Choix des matériaux du conteneur et du surconteneur	7
1.2 Les analogues archéologiques	8
1.2.1 Notion sur les matériaux anciens	9
1.2.2 Milieu d'enfouissement	11
1.2.3 Comparaison des analogues archéologiques et des surconteneurs de déchets	11
<b>2. La Corrosion Du Fer Dans Les Sols</b>	<b>12</b>
2.1 La corrosion du fer en milieu aqueux	13
2.2 Approche thermodynamique	15
2.3 Formation et évolution des produits de corrosion du fer en milieu aqueux	19
2.4 Les sols	24
2.4.1 Caractérisation d'un sol	24
2.4.2 Corrosion particulière liée aux milieux aqueux : la corrosion bactérienne	27
<b>3. La Corrosion À Très Long Terme Du Fer</b>	<b>28</b>
3.1 Terminologie employée pour la description des phénomènes de corrosion sur les objets archéologiques ferreux	29
3.2 Etudes technologiques de la corrosion de l'acier dans les sols argileux	30
3.3 Les objets archéologiques ferreux et leur corrosion dans les sols	32
<b>4. Synthèse De La Bibliographie</b>	<b>43</b>

## CHAPITRE 2 : TECHNIQUES EXPERIMENTALES

<b>1. Méthodologie</b>	<b>47</b>
------------------------	-----------

<b>1.1 Terminologie adoptée pour la description d'une coupe transversale</b>	<b>47</b>
<b>1.2 Protocole expérimental</b>	<b>49</b>
1.2.1 Morphologie et caractérisation du système de corrosion	49
1.2.2 Estimation des vitesses	50
<b>2. Prélèvement Et Préparation Des Échantillons</b>	<b>53</b>
2.1 Prélèvement et découpe	53
2.2 Préparation des échantillons pour les analyses	54
<b>3. Les Techniques Expérimentales</b>	<b>55</b>
3.1 Analyses des sols	55
3.1.1 Mesures de pH	55
3.1.2 Mesure du potentiel du milieu	56
3.1.3 Analyses de prélèvements de sol	57
3.2 Observations et analyses	58
3.2.1 Microscopie optique	58
3.2.2 Microscope Electronique à Balayage et Spectroscopie en Dispersion d'Energie	59
3.2.3 Microsonde électronique	60
3.3 Analyses microstructurales	61
3.3.1 Microdiffraction sous rayonnement synchrotron ( $\mu$ XRD)	62
a/ <u>Principe de la diffraction des rayons X</u>	62
b/ <u>Ligne de lumière D15 (DCI, LURE)</u>	63
c/ <u>Limites de la <math>\mu</math>XRD</u>	66
3.3.2 Microspectroscopie Raman ( $\mu$ Raman)	67
a/ <u>Principe</u>	67
b/ <u>Appareillage utilisé</u>	68
c/ <u>Identification de phases des produits de corrosion</u>	70
d/ <u>Précautions d'utilisation de la spectroscopie Raman</u>	78
3.3.3 <u>Approches complémentaires des deux techniques d'analyses de la microstructure</u>	83

## CHAPITRE 3 : RESULTATS

<b>1. Présentation Des Sites Et Du Corpus</b>	<b>85</b>
1.1 Présentation des sites	86
1.2 Corpus	88
<b>2. Description Du Système De Corrosion</b>	<b>90</b>
2.1 Le substrat métallique – Notion de comparabilité	90
2.1.1 Composition du substrat métallique	91
2.1.2 Structure	93
2.1.3 Synthèse sur le substrat métallique : notion de comparabilité	95
2.2 Morphologie, composition et structure des produits de corrosion	96
2.2.1 Corrosion localisée	96

a/ <u>Corrosion localisée liée à une hétérogénéité de structure</u>	97
b/ <u>Corrosion intergranulaire</u>	98
c/ <u>Autres formes de corrosion</u>	101
d/ <u>Synthèse</u>	101
<b>2.2.2 Corrosion généralisée</b>	102
a/ <u>Montreuil en Caux (Annexe 4 A 1 à 3)</u>	102
b/ <u>Las Tours, village castrale de Cabaret (Annexes 4 C 1. à 15.)</u>	106
c/ <u>Montbaron (Annexe 4 D. 1 à 6)</u>	110
d/ <u>Avrilly (Annexes 4 D 1 à 8)</u>	114
e/ <u>Glinet (Annexe 4 E 1 à 8)</u>	119
<b>2.2.3 Synthèse</b>	123
a/ <u>Corrosion localisée</u>	123
b/ <u>Corrosion généralisée</u>	123
<b>3. Solubilité Des Produits De Corrosion Du Fer en milieu aqueux</b>	<b>125</b>
<b>3.1 Formalisme des calculs de solubilité des phases oxydées</b>	<b>125</b>
<b>3.2 Résultats</b>	<b>127</b>
3.2.1 Solubilité de la goëthite	127
3.2.2 Solubilité de la magnétite	129
3.2.3 Solubilité de la sidérite	131
3.2.4 Solubilité de la lépidocrocite	133
3.2.5 Solubilité de l'hydroxyde ferreux	134
3.2.6 Solubilité de l'hydroxyde ferrique	135
3.2.7 Synthèse sur les calculs de solubilité	136
<b>4. Estimation Des Vitesses De Corrosion</b>	<b>138</b>
<b>4.1 Approche analytique</b>	<b>138</b>
4.1.1 Mesure de l'épaisseur des produits de corrosion (CPD et MT)	138
a/ <u>CPD</u>	138
b/ <u>MT</u>	140
4.1.2 Méthode d'estimation des vitesses de corrosion par calcul d'une épaisseur équivalente de métal	144
a/ <u>Méthode de calcul</u>	144
b/ <u>Erreurs de l'approche analytique de calcul des vitesses</u>	145
c/ <u>Vitesses</u>	147
<b>4.2 Application des calculs de solubilité à des évaluations de perte de fer dans le milieu</b>	<b>149</b>

## CHAPITRE 4 : DISCUSSION

<b>1. Vitesses Moyennes De Corrosion Des Analogues Archéologiques</b>	<b>153</b>
1.1 Méthode analytique	153
1.2 Evaluation des bornes maximales des vitesses de corrosion	154
1.3 Synthèse	157
<b>2. Mécanismes De La Corrosion Du Fer À Long Terme Dans Les Sols</b>	<b>159</b>
2.1 Recensement des indices de mécanismes	159

---

2.1.1 Indices morphologiques de croissance vers l'intérieur	160
2.1.2 Migration d'ions	162
2.1.3 Degrés d'oxydation du fer dans les produits de corrosion	166
2.2 Mécanismes de la formation des produits de corrosion	168
2.2.1 Le MT	168
2.2.2 Les CPD	170
a/ <u>Produits de corrosion des objets de Glinet</u>	170
b/ <u>Cas général</u>	173
<b>CONCLUSION</b>	<b>181</b>
<b>BIBLIOGRAPHIE</b>	<b>187</b>
<b>Liste des abréviations</b>	<b>195</b>
<b>Liste Des Principaux Produits De Corrosion</b>	<b>195</b>
<b>ANNEXES</b>	

## INTRODUCTION

Dans la majorité des cas, l'étude de la corrosion des objets archéologiques ferreux a jusqu'à présent été abordée dans un but de conservation/restauration. Dans un autre contexte, ces objets ont été employés comme analogues pour des études de prévision du comportement à long terme de ces matériaux.

Les premières études de la corrosion des objets archéologiques ont été entreprises dans le domaine de la restauration et de la conservation des objets anciens à partir du milieu du 19<sup>ème</sup> siècle (Bertholon, 2000). Cette nouvelle discipline se basait sur l'observation des strates de rouille formées sur ces objets, grâce à des décapages minutieux de celles-ci. Quelques études ont été initiées par des scientifiques dans des laboratoires européens et américains. Le but de celles-ci était la recherche de la forme d'origine de l'objet. Elles ont mis plus d'une cinquantaine d'années à aboutir au concept de surface originelle : celui-ci repose sur le fait que des informations éventuelles sur la surface de l'objet avant enfouissement sont localisées dans les strates des produits de corrosion. La plupart de ces études traitent des effets et de l'efficacité de traitements des objets altérés ou s'intéressent à l'influence que peut avoir le milieu d'enfouissement ou de conservation sur l'état d'altération de l'objet. Cependant peu d'hypothèses sont formulées sur les mécanismes de la corrosion, la magnétite étant communément présentée comme le principal produit de corrosion des alliages ferreux.

A cette période, peu d'études industrielles et universitaires sur la corrosion à très long terme ont été menées. En effet, le fer, ainsi que les aciers et les fontes sont des matériaux qui sont devenus progressivement courants et à partir du 19<sup>ème</sup> siècle, la mise en place de nouveaux procédés de réduction du minerai et d'affinage des produits de cette réduction en ont fait des matériaux très communs. Dès lors, il est compréhensible que les études de la corrosion ne se limitent qu'à des mesures préventives de tenue en service d'une pièce. Les outils de prévision ne s'intéressent qu'à des durées d'une cinquantaine d'années.

Il est difficile d'établir un lien entre les travaux sur la corrosion effectués dans le domaine de la conservation et ceux issus du monde de l'industrie et de l'université. En effet, ces deux approches dans des contextes très différents n'ont pas le même objectif dans la connaissance des causes de l'altération des alliages ferreux. Ceci est lié, comme nous l'avons évoqué précédemment à une différence de perception du long terme, qui dans le cadre de la conservation se mesure en milliers d'années, alors que dans l'industrie la référence commune est de l'ordre de la cinquantaine d'année.

Ce n'est que récemment, depuis le début des années 1980, que l'industrie du nucléaire, et les contraintes engendrées par le stockage des déchets qu'elle produit, a constitué le trait d'union entre ces deux approches de la corrosion des alliages ferreux (Franco et al., 1996), (Miller et Chapman, 1995). Cela a été renforcé par la promulgation de la loi du 30 décembre 1991 de laquelle découle la création de l'Agence Nationale de gestion des Déchets Radioactifs (ANDRA). Cette agence est chargée de mettre au point le stockage des déchets nucléaires. Le concept retenu, celui des multi-barrières dans lesquelles doivent être confinés les déchets, intègre un milieu, une barrière en argile, et des matériaux métalliques, les conteneurs et surconteneurs de déchets. Les matériaux envisagés pour ces derniers sont les aciers non ou faiblement alliés. Le stockage doit être stable sur des durées de plusieurs millénaires et dans ce contexte, il est nécessaire d'aborder la corrosion par une approche phénoménologique. Des données sont collectées à partir de simulations en laboratoire et de modélisations. Cependant, il est difficile de pallier le manque de recul de ces études sur l'influence du facteur temps sur le comportement en corrosion. C'est pourquoi il a été fait appel aux objets archéologiques, afin de servir d'analogues de corrosion à très long terme pour les alliages ferreux. Dans ce contexte, les premières données mesurées ont été celles de vitesses de corrosion moyennes (Accary et Haijink, 1983). De plus quelques études analytiques d'objets corrodés ont été recensées (David, 2002). Cependant celles-ci ne présentent pas une unité de méthode

suffisante pour permettre de les comparer entre elles. De plus, l'aspect franchement anecdotique de certaines données établies à partir de sites célèbres masque l'intérêt primordial des analogues archéologiques. Ainsi jusqu'aux dernières années du 20<sup>ème</sup> siècle peu de moyens ont été mis en œuvre dans le but d'obtenir des résultats à caractère statistique sur les types de produits de corrosion formés sur le long terme en fonction du matériau et du milieu d'enfouissement. De plus, peu d'études phénoménologiques de la corrosion ont été entreprises sur ces matériaux.

Pour pallier ce manque, l'ANDRA a financé une première étude sur l'analyse d'une dizaine d'objets archéologiques effectuée (Pons, 2002). Elle a concerné la caractérisation des composantes du système de corrosion à long terme (métal/produits de corrosion/milieu) sur des objets provenant de trois sites, de trois datations différentes. Ceci constitue un précédent dans l'étude de ces mécanismes de corrosion, notamment à l'aide d'expérimentations en électrochimie, et cela a été l'occasion de poser quelques notions de base sur les propriétés des produits de corrosion.

C'est dans ce contexte que l'Agence Nationale de gestion des Déchets Radioactifs et le Commissariat à l'Energie Atomique ont initié le présent travail de thèse qui porte sur ***l'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***. L'objectif est double : la compréhension des mécanismes de corrosion à long terme des aciers non alliés dans différents sols et l'estimation de vitesses moyennes de corrosion.

Ce mémoire s'articulera autour de quatre chapitres.

Nous présenterons dans le premier l'état des connaissances sur la corrosion du fer, de manière générale, et plus particulièrement sur la corrosion d'objets archéologiques, qui intègrent la notion de durée. De cette revue établie sur les études préalablement réalisées, seront dégagées les idées essentielles, et pointées les lacunes concernant l'étude des analogues archéologiques ferreux, ce qui permettra de poser la problématique de la présente étude.

Dans le deuxième chapitre seront exposés le protocole expérimental mis en place pour répondre aux questions suscitées par le sujet, ainsi que les techniques analytiques employées. L'accent sera mis sur les deux techniques d'analyses structurales employées : la microdiffraction des rayons X sous rayonnement synchrotron et la microspectroscopie Raman. L'originalité de ces deux méthodes repose sur le fait qu'elles permettent l'une et

l'autre une analyse locale des produits de corrosion dans la couche, et leur complémentarité autorise une identification formelle de ces phases dans un grand nombre de cas.

Les résultats des analyses seront présentés dans le troisième chapitre. Ceux-ci seront axés autour de quatre grandes parties. La première justifiera le choix des objets et des sites qui a été effectué. La deuxième indiquera les caractéristiques des formes de corrosion analysées sur l'ensemble des objets du corpus. Afin de compléter ces données expérimentales, une approche thermodynamique présentée dans la troisième partie a été employée. Enfin la dernière traitera de la méthode qui a été mise en place pour l'estimation des vitesses de corrosion.

Toutes ces données feront l'objet de la discussion du chapitre 4. Elle sera axée d'une part sur la validité des estimations de vitesses de corrosion effectuées et d'autre part sur les mécanismes de corrosion à long terme du fer dans les sols.

# CHAPITRE 1

## ÉTUDE BIBLIOGRAPHIQUE

Cette étude bibliographique s'articule autour de deux grands points. Le premier définit le contexte général qui a conduit à définir ce sujet. Le second recense dans deux parties séparées d'une part ce qui est établi sur la corrosion des aciers d'un point de vue très général et d'autre part ce qui concerne plus particulièrement la corrosion des objets archéologiques ferreux. L'abondance des études recensées, ainsi que leur disparité nous a conduit à présenter les résultats de façon délibérément neutre. La critique de ceux-ci apparaît dans la synthèse placée à la fin de ce chapitre.

### 1. Contexte de l'étude

#### 1.1 Le stockage des déchets radioactifs

Le stockage des déchets radioactifs est l'une des grandes questions technologiques générées par les industries productrices de ce type de déchets, dont la principale est l'industrie nucléaire. Sur 23000 m<sup>3</sup> de déchets produits chaque année, 200 m<sup>3</sup> sont des déchets de haute activité et à vie longue, nécessitant des traitements particuliers (Franco et al., 1996). Leur stockage doit permettre de protéger la biosphère sur des périodes allant de 1000 à plus de 100 000 ans, suivant les nucléides.

La loi n°91-1381 a été votée le 30 décembre 1991 afin de mettre en place une gestion à long terme de ces déchets radioactifs. L'article 4 stipule un programme de recherche selon trois axes complémentaires :

- **Axe 1** : la recherche de solutions permettant la séparation et la transmutation des éléments radioactifs à vie longue présents dans ces déchets ;

- **Axe 2** : l'étude des possibilités de stockage réversible ou irréversible dans les formations géologiques profondes, notamment grâce à la réalisation de laboratoires souterrains ;
- **Axe 3** : l'étude de procédés de conditionnement et d'entreposage de longue durée en surface de ces déchets.

Elle affirme également que « à l'issue d'une période qui ne pourra excéder quinze ans à compter de sa promulgation, le Gouvernement adressera au Parlement un rapport global d'évaluation de ces recherches accompagné d'un projet de loi autorisant, le cas échéant, la création d'un centre de stockage des déchets radioactifs à haute activité et à vie longue. ».

Ainsi, l'ANDRA chargée de coordonner l'ensemble des recherches concernant l'axe 2 de la loi du 30 décembre 1991, étudie la faisabilité d'un stockage en couche géologique profonde.

Différents choix ont été adoptés par les pays producteurs de déchets, néanmoins tous retiennent un système de stockage en profondeur dans divers milieux de confinement : milieux stables comme les argiles, les granites ou les sels. En France, les recherches se sont orientées principalement sur les argiles et les granites (Franco et al., 1996 ; Andra, 2001), et, à l'heure actuelle, le concept choisi est celui du confinement des déchets dans un système multi-barrières.

### **1.1.1 Concept des multi- barrières**

Le principe des multi-barrières schématisé sur la Figure 1 consiste à mettre en place des couches successives entre les radionucléides et l'environnement. Ainsi, dans le système arrêté à ce jour, les déchets radioactifs peuvent être dans un premier temps inclus dans une matrice en verre, ce qui constitue le colis de déchet. Puis ils pourront être placés dans un conteneur métallique. L'ensemble sera ensuite introduit dans un surconteneur, également en métal, qui sera lui-même déposé dans la barrière ouvragée qui englobe le site de stockage profond. Cette barrière est constituée d'argile gonflante, peu perméable à l'eau, et qui retient les cations, provenant entre autres de la corrosion des conteneurs métalliques. La dernière barrière sera le milieu géologique choisi pour l'enfouissement des déchets. Il est important de préciser que les déchets seront déposés dans le site de stockage lorsque leur température sera descendue en dessous de 100°C.

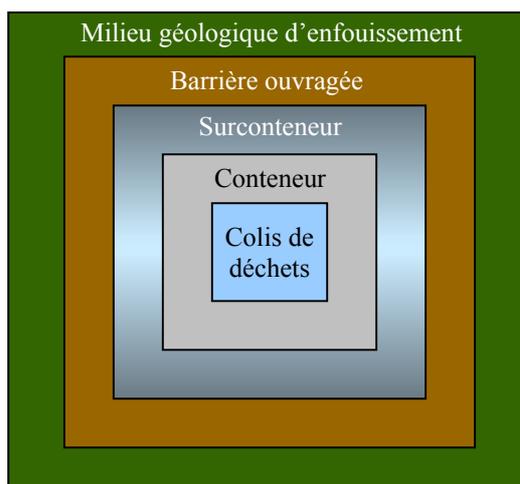


Figure 1 : Principe des multi-barrières pour le stockage des déchets radioactifs

Le choix des matériaux est très important dans le stockage des déchets radioactifs car ils doivent, par leur tenue successive à l'altération, pouvoir retarder au maximum la migration des éléments radioactifs vers la biosphère.

### 1.1.2 Choix des matériaux du conteneur et du surconteneur

Le conteneur peut jouer un rôle important au niveau de l'entreposage alors que le surconteneur servira exclusivement pour le stockage des déchets radioactifs.

Le rôle premier du conteneur va être d'assurer la sûreté de la manutention des colis lors de leur entreposage. Celui du surconteneur est de compléter les performances en empêchant l'eau d'accéder aux colis sur des périodes de 1000 à 10 000 ans. Nous distinguons alors deux catégories de matériaux candidats : les matériaux passivables pour le conteneur et les matériaux consommables choisis pour le surconteneur.

- **Les matériaux passivables** (Andra, 2001) :

Le matériau envisagé pour le conteneur est un acier inoxydable. L'intérêt de ce type de matériaux dans le cadre de l'entreposage et du stockage des déchets radioactifs vient de leur vitesse de corrosion très faible (quelques dixièmes de  $\mu\text{m}$  par an). En revanche, ils se corrodent en formant des piqûres et des crevasses. Il est de ce fait, plus difficile de prévoir des vitesses de corrosion.

- **Les matériaux consommables** (Andra, 2001) :

A l'opposé des matériaux passivables, les matériaux envisagés pour le surconteneur sont des aciers non ou faiblement alliés. Ils s'altèrent plus rapidement que les alliages passivables mais ont l'avantage de se corroder de façon uniforme. D'après les études effectuées sur quelques dizaines d'années, leur vitesse de corrosion est de l'ordre de quelques  $\mu\text{m}$  par an (en milieu géologique profond), si tant est que l'on puisse prévoir cette vitesse de manière fiable. Pour des durées aussi longues, on ne peut se contenter d'une approche empirique qui permet de prévoir la corrosion généralisée sur une cinquantaine d'années. Il est alors nécessaire de procéder à une approche phénoménologique basée sur la compréhension fine des mécanismes de corrosion.

Dans le contexte du confinement des déchets dans des structures métalliques, il est donc important de prévoir le comportement à long terme (quelques milliers d'années) de ces matériaux face à la corrosion. Des simulations réalisées en laboratoire sur les matériaux candidats apportent des indications sur les tendances de comportement de ces matériaux (Foct et Gras, 2003). Cependant, celles-ci sont représentatives de comportement sur de brèves échéances à l'échelle de temps du stockage. Des expérimentations de vieillissement accéléré sont également assurées, mais il est difficile d'apprécier la représentativité vis à vis des conditions d'enfouissement à longue échéance. Le seul moyen de disposer de retours d'expériences sur le long terme est d'étudier des analogues archéologiques précisément datés et dont le milieu d'altération est connu.

## **1.2 Les analogues archéologiques**

La première interrogation relative aux analogues archéologiques est celle de leur validité dans le cadre de cette étude. En effet nous pouvons nous demander quelles sont les caractéristiques des matériaux ferreux anciens, et si elles sont comparables à ceux des matériaux contemporains, puis dans un second temps, si les milieux d'enfouissement des matériaux sont équivalents à la barrière ouvragée.

### 1.2.1 Notion sur les matériaux anciens

Un bref aperçu de l'histoire des procédés sidérurgiques permet de comprendre leur influence sur la structure des objets ferreux qui ont été produits avant le 19<sup>ème</sup> siècle.

En Europe avant le 12<sup>ème</sup> siècle la réduction du minerai de fer était réalisée en bas fourneau (Figure 2). Aux températures atteintes dans ces types de fourneaux (1200-1300°C) par la combustion de bois, puis de charbon, la réduction des oxydes de fer a lieu entièrement en phase solide pour le métal, puisque la température de fusion de celui-ci n'est pas atteinte. Le métal ainsi obtenu est un acier ou un fer qui contient encore beaucoup d'impuretés provenant de la gangue du minerai. Le métal est épuré lors des opérations de martelage et de forgeage mais une partie de ces impuretés reste sous forme d'inclusions dans le métal (Tylecote, 1979). On obtient donc un produit hétérogène, tant du point de vue de la teneur en carbone que de la propreté inclusionnaire.

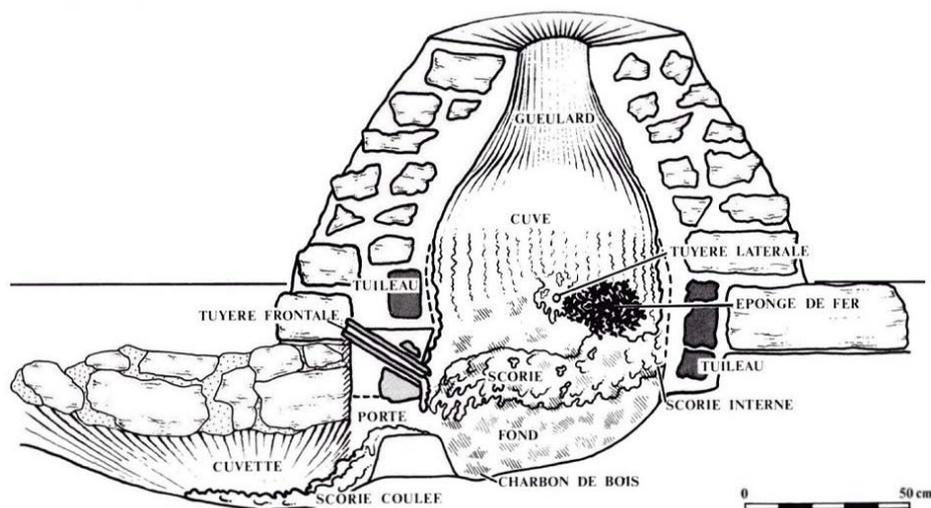


Figure 2 : Reconstitution idéale d'un bas fourneau du site des Boulies, Jura suisse, la ligne horizontale délimite la reconstitution archéologique (en dessous) et la reconstitution hypothétique (au-dessus) (Serneels, 1993)

A partir du 12<sup>ème</sup> siècle apparaît la force hydraulique. Celle-ci a permis la mise au point d'une ventilation mécanique grâce à la mécanisation des mouvements des soufflets. Ainsi, la température des fourneaux augmente et la taille de ces derniers peut être agrandie : la réduction du minerai de fer a désormais lieu en haut fourneau (Figure 3). Cette transformation a pour conséquence sur le plan économique d'une part que la quantité de minerai réduite peut être plus importante, et d'autre part un gain de productivité puisque la charge est continue. De

plus, sur le plan physico-chimique, aux températures atteintes dans le haut fourneau, le métal passe à l'état liquide et la diffusion dans celui-ci d'éléments tels que le carbone, le silicium, le phosphore et le manganèse est augmentée. Le produit coulé à la sortie du haut fourneau est de la fonte dans laquelle ces éléments se retrouvent à l'état réduit. Pour décarburer cette fonte et obtenir de l'acier, il est nécessaire de passer par une étape d'affinage du métal. Cette opération a lieu dans un foyer, appelé foyer d'affinage jusqu'à l'apparition des procédés modernes sidérurgiques au 19<sup>ème</sup> siècle (procédés Bessemer, Thomas et Martin) : la fonte est oxydée par l'oxygène de l'air ainsi que par des scories destinées à réoxyder le carbone et les autres éléments tels que le silicium et le phosphore. Au cours de cette opération le métal est à l'état visqueux comme lors de la réduction du minerai du procédé direct. C'est pourquoi il se charge aussi en impuretés qui restent sous forme d'inclusions dans le matériau (Tylecote, 1979 ; Dillmann, 1998 ; Fluzin, 1983). On retrouve ici encore l'hétérogénéité du matériau.

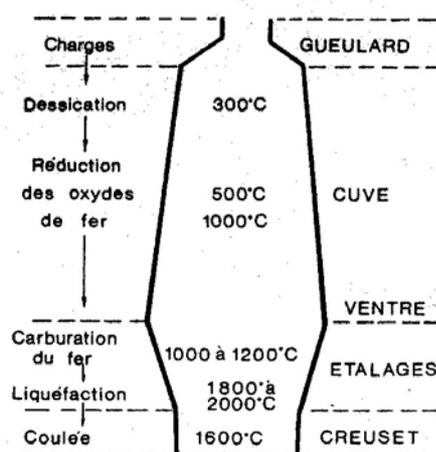


Figure 3 : Schéma de principe du haut fourneau - D'après Fluzin , (Fluzin, 1983)

Ces précisions sur les procédés de sidérurgie anciens sont d'importance pour comprendre la structure des métaux archéologiques ferreux. Qu'ils soient issus du procédé direct ou indirect, ceux-ci comportent des impuretés présentes dans le métal, en plus ou moins grand nombre suivant la qualité de l'objet. Elles apparaissent sous forme d'inclusions visibles au microscope optique. Ces inclusions sont alignées suivant le sens de travail de l'objet, si celui-ci a été mis en forme. Les teneurs en carbone de ces objets sont généralement inférieures ou égales à 0,8%<sub>mas</sub> comme l'a montré un grand nombre d'analyses d'objets archéologiques (Pleiner, 1987 ; Guillot et al., 1995 ; Dillmann, 1998 ; Neff et Dillmann, 2001 ; Vega et al., 2003). Ces procédés anciens entraînent également la présence d'éléments mineurs peu courants en sidérurgie contemporaine tels que le phosphore, qui peut être présent jusqu'à des teneurs de

0,5%<sub>mas</sub> dans ces objets (Neff et Dillmann, 2001 ; Vega et al., 2003), mais aussi le manganèse ou le silicium, qui eux, sont des éléments usuels dans les aciers actuels.

### **1.2.2 Milieu d'enfouissement**

Lors de la première période d'enfouissement après fermeture du site de stockage, il est prévu quelques années pendant lesquelles les conditions du milieu, et principalement la teneur en oxygène dissous des eaux de la barrière ouvragée, pourraient se rapprocher de celles d'objets enfouis proches de la surface. La barrière ouvragée envisagée pour le stockage est une argile gonflante artificielle, spécialement conçue pour sa faible perméabilité à l'eau (Andra, 1991). Ainsi, à l'issue des cent premières années, le milieu doit devenir complètement réducteur. De plus, ce stockage sera effectué à une profondeur de plus de 400 m, ce qui rend les propriétés des éventuels fluides du milieu (pressions partielles des gaz, pression lithostatique du milieu, potentiel redox, pH, nature des complexants, flux...) différentes de celles du milieu de surface dans lequel sont enfouis les objets archéologiques, puisque ceux-ci sont prélevés à moins de 10 mètres de profondeur.

### **1.2.3 Comparaison des analogues archéologiques et des surconteneurs de déchets**

D'après ce qui vient d'être dit dans les paragraphes précédents, nous voyons que les objets archéologiques ne sont pas dans des conditions rigoureusement identiques à celles du stockage :

- Les matériaux anciens sont différents des matériaux contemporains car ils sont hétérogènes. Ces hétérogénéités sont dues à la présence d'inclusions, d'éléments mineurs tels que le phosphore et à la répartition hétérogène du carbone dans le métal et proviennent principalement de leur mode d'élaboration.
- Les déchets seront stockés avec une température de 90°C ce qui n'a pas été le cas de nos objets. De plus, le sol dans lequel sont enfouis les objets archéologiques peut difficilement avoir les caractéristiques de la barrière ouvragée, qui est quant à elle composée d'argile spécialement étudiée pour le stockage. Enfin, les objets archéologiques n'ont pas été exposés à la radioactivité comme le seront les surconteneurs de déchets.

Cependant, malgré ces différences liées au matériau et au milieu, les analogues constituent les seuls échantillons d'acier doux qui intègrent la notion d'altération sur le long terme. C'est pourquoi leur étude peut apporter des informations complémentaires aux études actuelles de la corrosion d'aciers contemporains, en particulier sur le comportement protecteur des produits de corrosion. De plus l'hétérogénéité de ces matériaux peut être un avantage pour déterminer l'influence de la nuance de l'acier sur le comportement en corrosion dans un même milieu d'enfouissement.

## **2. La corrosion du fer dans les sols**

La norme ISO 8044 (1999) définit la corrosion d'un métal comme « une interaction physico-chimique entre un métal et son environnement entraînant des modifications dans les propriétés du métal et souvent une dégradation fonctionnelle du métal lui-même, de son environnement ou du système technique constitué par les deux facteurs. Note : cette interaction est généralement de nature électrochimique ».

Une terminologie précise est également définie dans la norme afin de décrire la morphologie des produits de corrosion. Le premier terme, qui sera largement utilisé dans la suite de cette étude est celui de corrosion généralisée et correspond à « la corrosion progressant sur l'ensemble de la surface du métal exposé au milieu corrosif ». Le second, celui de corrosion uniforme correspond à « la corrosion généralisée progressant approximativement à la même vitesse sur l'ensemble de la surface ». Enfin d'après cette norme, le terme de corrosion localisée désigne une « corrosion se concentrant préférentiellement sur des sites discrets de la surface d'un métal exposé à un milieu corrosif ». Il existe plusieurs origines à la formation de la corrosion localisée. L'origine et les phénomènes provoquant l'apparition de ce type de corrosion sont présentés dans un tableau extrait des normes ISO99 et LAN93 (Andra, 2001).

**Tableau 1 : Exemples de piles de corrosion et de corrosion localisée**

<b>Origine</b>	<b>Phénomène</b>	<b>Corrosion localisée pouvant être associée</b>
Hétérogénéité du matériau et de l'environnement	Pile de corrosion	Corrosion galvanique
Contact entre deux matériaux différents	Pile galvanique	Corrosion bimétallique
Précipitations aux joints de grains	Pile galvanique	Corrosion intergranulaire

A cette distinction entre corrosion généralisée et corrosion localisée, Santarini (Santarini, 1998) ajoute quelques précisions : la corrosion localisée est engendrée par des causes locales (inclusions, joints de grain...) alors que les évolutions morphologiques produites par la corrosion généralisée est due à des causes globales tels que des gradients des paramètres responsables de la corrosion (concentration, température, potentiel électrique...). Dans le cas des causes globales, la forme plane de l'interface est toujours une solution stationnaire possible, que cette forme soit stable (elle tend à s'aplanir) ou instable (elle tend à devenir rugueuse), contrairement aux causes locales pour lesquelles cette forme plane n'est pas stationnaire.

Les mécanismes de corrosion du fer à court terme sont connus lorsque les paramètres du milieu sont parfaitement définis. Le paragraphe suivant résume les grandes étapes liées à l'oxydation du fer métallique en milieux aqueux, dans des conditions proches de celles de l'enfouissement d'objets archéologiques. Des travaux ont permis également de caractériser les phases formées lors des processus de corrosion du fer et de suivre leur évolution suivant les conditions d'oxydation, en identifiant in situ les phases formées au cours de l'altération du métal en milieu aqueux.

## **2.1 La corrosion du fer en milieu aqueux**

Les données présentées dans cette partie sont très générales ; elles sont issues de différents ouvrages (Philibert et al., 1998 ; Landolt, 1993 ; Béranger et al., 1994). La corrosion du fer est due à des réactions d'oxydo-réduction. Il se produit deux réactions électrochimiques :

Une réaction anodique (ou réaction d'oxydation) :  $\text{Fe} \rightarrow \text{Fe}^{2+} + 2\text{e}^-$

Une réaction cathodique (ou réaction de réduction) :  $\text{H}_2\text{O} + \frac{1}{2} \text{O}_2 + 2\text{e}^- \rightarrow 2 \text{OH}^-$

La réaction cathodique donnée en exemple ci-dessus correspond à la réduction de  $\text{O}_2$ , caractéristique des milieux aérés. Les deux réactions anodiques et cathodiques impliquent des transferts de charges entre un conducteur électronique (le métal) et un conducteur ionique (la solution aqueuse, l'eau des sols dans le cas de l'enfouissement).

L'étude des phénomènes de corrosion implique d'une part la connaissance des équilibres chimiques mis en jeu, ainsi que celles des cinétiques de ces réactions. Outre les réactions électrochimiques, la corrosion aqueuse met en jeu des réactions de surface (adsorption), ainsi que des réactions acido-basiques, en particulier l'hydrolyse des cations métalliques ( $\text{Fe}^{2+}$  en  $\text{Fe}(\text{OH})_2$  par exemple).

L'eau est un solvant qui peut contenir de nombreuses espèces ioniques dissoutes. Les charges qu'elle contient se déplacent sous l'effet de gradients (concentrations des espèces, températures, potentiel, pH...) par convection ou diffusion. C'est pourquoi l'équation de transport des espèces dissoutes régie par l'équation 1 comprend un terme de convection et un terme de diffusion.

$$J_i = C_i v - D_i \text{grad} C_i \quad \text{Équation 1}$$

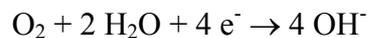
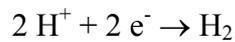
Où  $J_i$  est le flux de l'espèce  $i$ ,  $C_i$  sa concentration,  $D_i$  son coefficient de diffusion et  $v$  la vitesse du fluide.

L'adsorption des ions solvatés à l'interface métal/solution ou oxyde/solution forme une double ou triple couche électriquement neutre, grâce à la mobilité des électrons du métal. Cette structure d'interface peut être assimilée à des condensateurs en série qui entraînent une différence de potentiel entre le métal et la solution, appelé potentiel absolu. La mesure de ce potentiel n'est en réalité possible que par rapport à une électrode de référence telle que l'électrode à hydrogène. Cette électrode a un potentiel fixé arbitrairement à 0 (pour une température de 25°C).

En solution aqueuse, des transferts de charges et de matière ont lieu à travers la double couche. Les réactions d'oxydation et de réduction entraînent le passage de courant électrique à travers l'interface :

- Les réactions d'oxydation présentent un courant du métal vers la solution, appelé courant anodique, et de signe positif, qui laisse un excès d'électrons dans le métal.
- Les réactions de réduction entraînent un courant dans le sens inverse appelé courant cathodique et négatif qui laisse un déficit d'électrons dans le métal.

La corrosion est un phénomène d'oxydation du métal qui correspond soit à un passage de cations métalliques en solution, soit à la formation d'un film d'oxydes métalliques. Le maintien de la neutralité électrique d'un système n'est possible que si une réaction cathodique autre que celle ayant lieu sur l'électrode métallique est possible. Les réactions les plus courantes rencontrées sont la réduction de l'eau et celle de l'oxygène dissous :



Quand le phénomène de corrosion est spontané, les réactions anodique et cathodique se produisent simultanément et ont des vitesses égales.

## 2.2 Approche thermodynamique

Les réactions chimiques et électrochimiques sont les principaux phénomènes qui se produisent lors de la corrosion. La prévision des réactions électrochimiques possibles peut s'appuyer sur les diagrammes potentiel-pH (ou diagrammes de Pourbaix) (Pourbaix, 1975) qui permettent de déterminer les espèces dissoutes et solides stables majoritaires dans des conditions de potentiel et de pH données. Dans ces diagrammes thermodynamiques, on représente trois types d'équilibres :

- les équilibres entre deux espèces solides : les activités des solides étant supposées égales à un, ces équilibres sont représentés par des droites,
- les équilibres entre deux espèces en solution : l'équilibre dépend de la concentration des espèces en solution, en général, c'est la droite correspondant à l'égalité des concentrations qui est tracée,
- Les équilibres entre une espèce en solution et une espèce solide : ces équilibres dépendent de la concentration en espèce dissoute ; en général un faisceau de droite correspondant à différentes concentrations est tracé.

Les Figure 4 et Figure 5 illustrent les spéciations différentes du fer dans l'eau pure que lui confèrent ces deux états d'oxydation (II) et (III) (Descostes, 2001). Le fer ferreux est principalement sous forme  $\text{Fe}^{2+}$  entre  $\text{pH}=0$  et  $\text{pH}=9$ . Pour des milieux plus alcalins, il aura tendance à former des complexes hydroxylés dont les deux principaux sont  $\text{FeOH}^+$  et  $\text{Fe}(\text{OH})_3^-$ . Lorsque la teneur en fer augmente, la répartition du fer (II) demeure peu changée avec une diminution du domaine de l'ion  $\text{Fe}^{2+}$  vers des pH plus faibles au profit de la précipitation du composé  $\text{Fe}(\text{OH})_{2(s)}$  (Figure 4 b/).

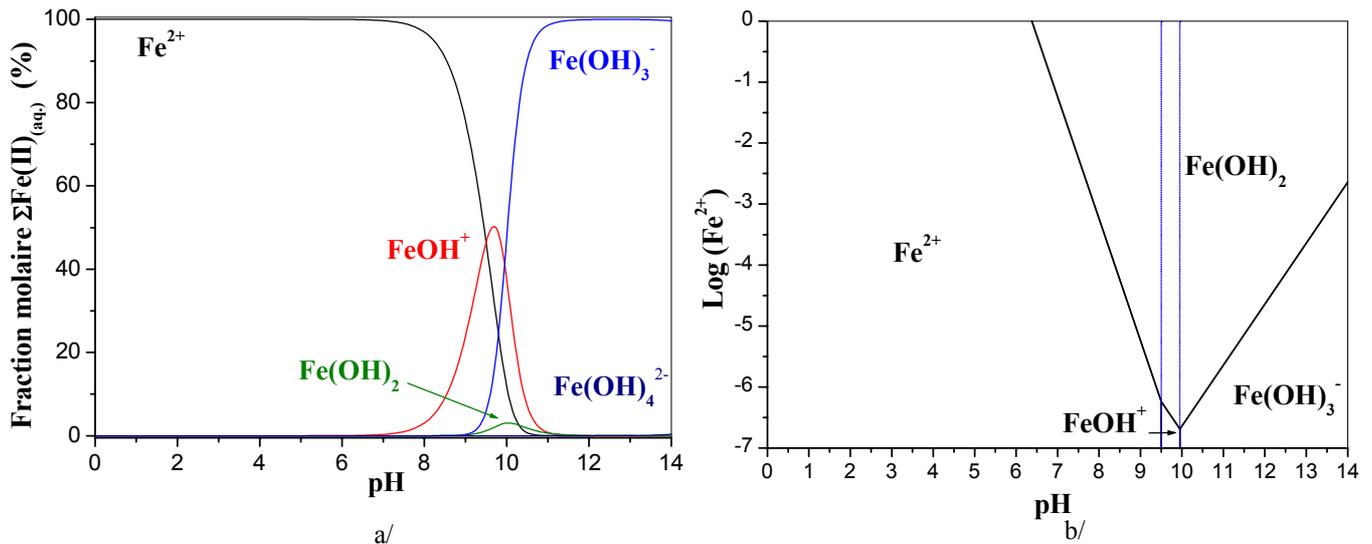


Figure 4 : Répartition molaire du fer (II) en fonction du pH (a/), et de la concentration en fer(II) total (b/) en eau pure et en conditions standards. Les traits fins indiquent les espèces aqueuses. (Descostes, 2001)

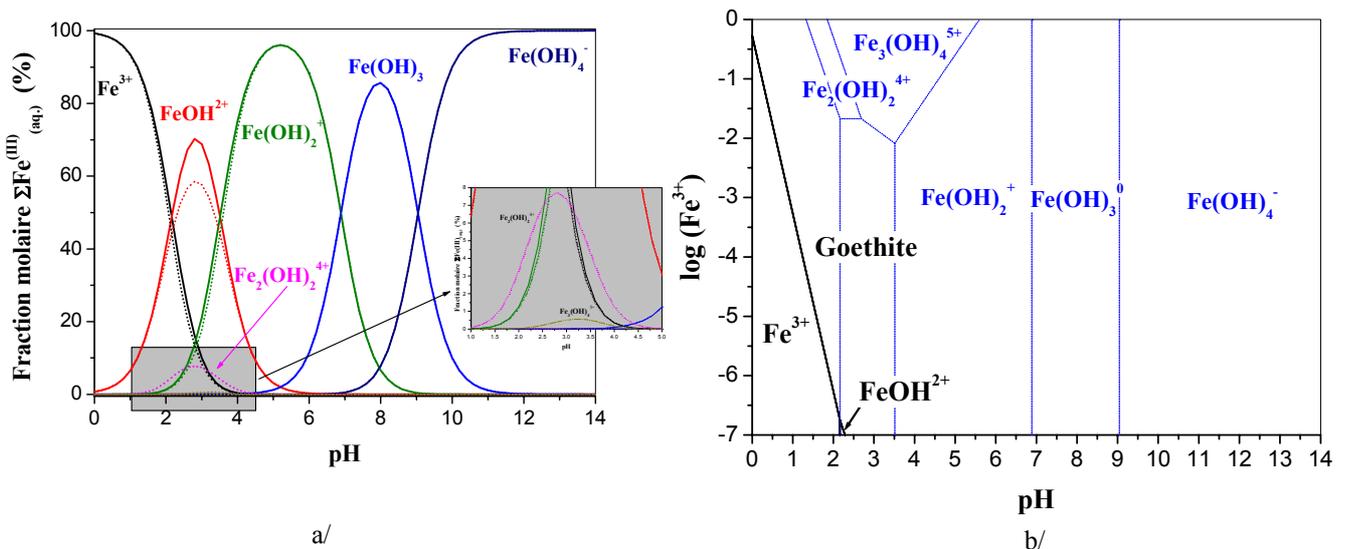


Figure 5 : Répartition molaire du fer (III) en fonction du pH (a/ ;  $\Sigma\text{Fe}=10^{-2}$  en traits fins ;  $\Sigma\text{Fe}=10^{-5}$  mol/L en trait plein), et de la concentration en fer(III) total (b/ ; les traits fins indiquent les espèces aqueuses), en eau pure et en conditions standards. Seule l'espèce polynucléaire  $\text{Fe}_3(\text{OH})_4^{5+}$  apparaît mais demeure cependant à une teneur inférieure à 8%. (Descostes, 2001)

Le fer ferrique dans l'eau pure connaît une spéciation plus riche avec 6 espèces au total. Les complexes hydroxylés deviennent prédominants dès pH=2 (Figure 5 a/). Les espèces polynucléaires du fer n'existent que pour le fer (III). Elles sont au nombre de deux :  $\text{Fe}_2(\text{OH})_2^{4+}$  et  $\text{Fe}_3(\text{OH})_4^{5+}$ . Elles ne sont détectables que lorsque la concentration totale en fer (III) en solution est suffisamment importante ( $\Sigma\text{Fe} > 10^{-2}$  mol/L, Cf. Figure 5b/) et en conditions modérément acides (entre pH=1 et pH=5). Néanmoins, le fer ferrique est très peu soluble en solution et devient minoritaire au profit de la goëthite<sup>1</sup> dès que le pH est supérieur à 2.

Les diagrammes de Pourbaix présentés sur la Figure 6 ont été établis par Descostes (2001) à partir des données de Chivot (Chivot, 1998, 1999a, b). Les potentiels sont exprimés par rapport à l'électrode standard à hydrogène (ESH) et les équilibres ont été calculés pour une température de 25°C. Les diagrammes Eh-pH suivent le formalisme suivant :

- Domaine de stabilité de l'eau : lignes en pointillé en rouge qui expriment respectivement sous une pression d'hydrogène ou d'oxygène de 1 bar, les équilibres de réduction de l'eau et de son oxydation suivant :



- Domaine de stabilité des composés solides : tracé marqué noir.
- Domaine de prédominance des espèces aqueuses du fer : tracé en pointillé bleu.

Ce diagramme montre que le fer n'est soluble qu'en milieu acide. Le fer ferrique est moins soluble et n'est prédominant qu'en conditions suffisamment oxydantes ( $E_h \geq 0,77$  V) et très acides ( $\text{pH} \leq 2$ ). Quant à l'ion  $\text{Fe}^{2+}$ , il n'est plus présent en conditions oxydantes au-delà de  $\text{pH} = 6$  au profit de phases hydroxylées telles que la goëthite. En conditions réductrices ( $E_h \leq -0,34$  V), les deux degrés d'oxydation du fer coexistent sous forme solide dans la magnétite ( $\text{Fe}_3\text{O}_4$ ). La présence de carbonate (prise arbitrairement à titre d'illustration ici à  $[\text{HCO}_3^-] = 1,12 \cdot 10^{-2}$  mol/L) diminue sensiblement le domaine de l'ion  $\text{Fe}^{2+}$  alors que la magnétite devient plus instable (Figure 6 b/). En conditions oxydantes, la goëthite est la principale phase

<sup>1</sup> Pour les composés solides du fer, voir la liste des principaux produits de corrosion du fer en fin de manuscrit.

contrôlant le fer. En conditions réductrices ( $Eh \leq -0,1$  V) la sidérite apparaît entre  $pH=6,5$  et  $pH=9,5$ . En conditions plus réductrices et plus alcalines, le fer est complexé par les ions carbonate et hydroxyle ( $FeOHCO_3^-$ ,  $Fe(OH)_3^-$ ), augmentant ainsi sa solubilité.

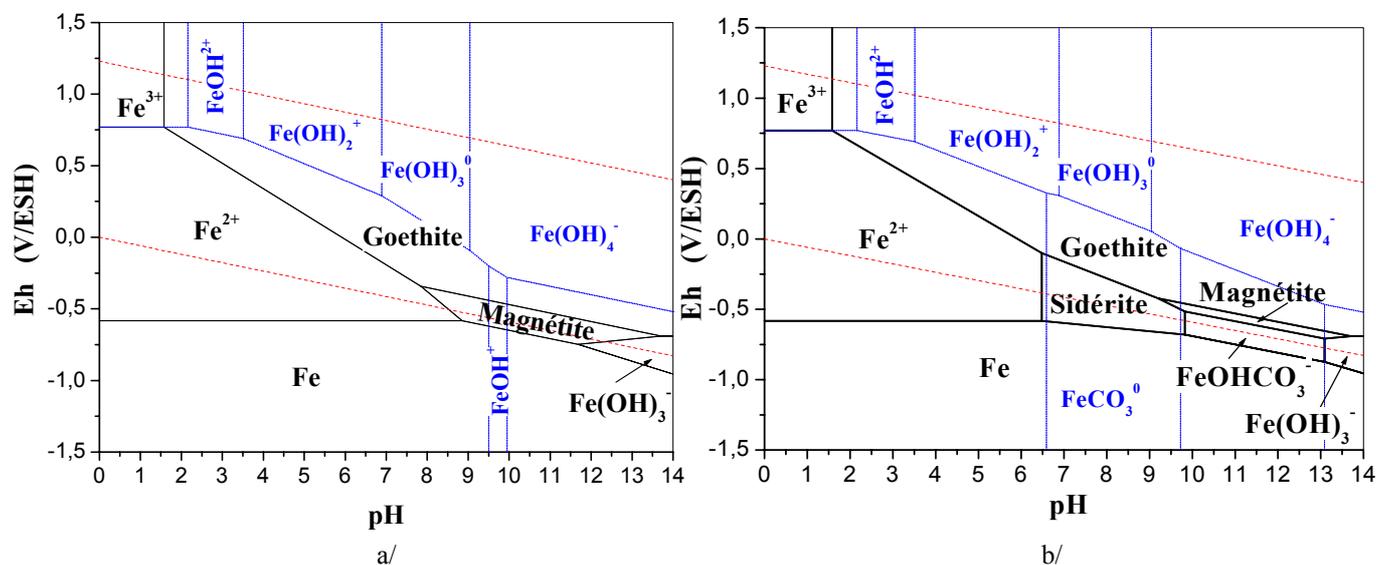


Figure 6 : Diagrammes Eh-pH pour les systèmes fer – eau – oxygène (a/ :  $\Sigma Fe=10^{-5}$  mol/L) et fer – eau - oxygène - carbone (b/ :  $[Fe]=10^{-5}$  mol/L,  $[HCO_3^-]=1.12.10^{-2}$  mol/L) (Descostes, 2001)

Enfin il est important de souligner dans le cadre de la construction de diagrammes potentiel/pH, que les domaines de stabilité de toutes les espèces représentées peuvent varier suivant les espèces solides considérées (les oxydes, hydroxydes ou oxy-hydroxydes). Il est également possible d'établir ces diagrammes pour différentes teneurs des solutions en ions complexants (ions chlorure, carbonate, sulfate, nitrate, phosphate...).

Les diagrammes de Pourbaix renseignent sur les réactions possibles si les conditions d'équilibre sont réalisées, mais ils ne donnent aucune indication de cinétique de réaction, ce qui rend leur utilisation délicate puisqu'il n'est pas possible de conclure directement sur la chimie des réactions de corrosion par leur lecture. Ils indiquent cependant la localisation des trois domaines de corrosion, d'immunité et de passivation en fonction du pH et du potentiel. Les domaines de corrosion sont liés aux régions où les espèces métalliques solubles sont stables. Le domaine d'immunité correspond à la zone où le métal conserve son intégrité et les domaines de passivité sont les régions pour lesquelles la forme solide stable n'est pas le métal mais un oxyde ou un oxy-hydroxyde ou un sel formant sur le métal une couche solide plus ou moins protectrice.

## 2.3 Formation et évolution des produits de corrosion du fer en milieu aqueux

Des études de laboratoire sur la formation des principales espèces du fer en solution aqueuse, ont été menées à température ambiante par Misawa et al. (Misawa et al., 1974). Le produit de départ de ces expériences est l'hydroxyde ferreux  $\text{Fe}(\text{OH})_{2(s)}$ .

Les auteurs montrent que les premières espèces fréquemment formées lorsque l'hydroxyde ferreux est mis en solution à des pH proches de la neutralité sont les rouilles vertes et les complexes intermédiaires, appelés complexes verts. Ces espèces sont des composés contenant le fer à l'état Fe(II) et Fe(III), le rapport Fe(II)/Fe(III) dépendant du types d'anions mis en solutions (chlorure ou sulfate dans leur cas). Les rouilles vertes précipitent suite à l'oxydation de solutions de fer(II), pour de fortes concentrations en fer (0,4 mol/L), en passant par les espèces de complexes verts. Elles peuvent également être produites par transformation à l'état solide de  $\text{Fe}(\text{OH})_2$  sous oxydation aérée.

La magnétite ( $\text{Fe}_3\text{O}_4$ ) est le résultat d'une transformation à l'état solide de rouilles vertes par oxydation aérée lente. Cependant, cette transformation nécessite une forte énergie d'activation. C'est pourquoi les auteurs proposent un deuxième mécanisme d'obtention de la magnétite qui met en jeu la précipitation de celle-ci suite à une oxydation aérée lente de complexes verts. Il est intéressant de considérer comme l'ont fait les auteurs, la structure cristalline des différents composés. L'hydroxyde ferreux  $\text{Fe}(\text{OH})_2$  est hexagonal alors que la magnétite a une structure cubique. Le passage par un intermédiaire vert dont la structure est un mélange hexagonal/cubique semble donc plus simple.

L'obtention de la lépidocrocite ( $\gamma\text{-FeOOH}$ ) se fait à partir des mêmes schémas réactionnels que ceux de la magnétite mais dans des conditions d'aération violente. L'obtention de la lépidocrocite peut être due à une transformation à l'état solide de rouille verte par oxydation en conditions aérées violente ou par précipitations de complexes verts dans les mêmes conditions. Cette phase peut être également obtenue à partir de solutions de fer(II) légèrement acides, sans passer par les complexes verts selon un processus de polymérisation puis déprotonation des espèces de fer(II).

Misawa et al. distinguent deux mécanismes de formation de la goethite suivant le pH de la solution. En milieu très alcalin, les espèces de fer (II) dissoutes sont transformées en milieu

aéré en espèces de fer(III) ( $\text{Fe}(\text{OH})_{3\text{aq}}$ ). Ces dernières précipitent dans les premiers temps en hydroxyde ferrique amorphe, qui se transforme en quelques heures en goethite à température ambiante. En milieu acide, les espèces intermédiaires avant la formation de l'hydroxyde ferrique amorphe sont les complexes verts ou les espèces de fer(II) et fer(III) dissoutes ( $\text{FeOH}^+$  et  $\text{Fe}(\text{OH})_2^+$ ). La transformation de l'hydroxyde ferrique amorphe en goethite en milieu acide est très lente à l'échelle de l'expérimentation en laboratoire puisque Misawa et al. précisent que celle-ci s'est effectuée en une année. L'hypothèse de cette transformation est renforcée par le fait que les deux phases ont la même structure hexagonale qui tend à faciliter celle-ci.

Enfin d'après Misawa et al., la formation de l'akaganéite ( $\beta\text{-FeOOH}$ ) est due à l'oxydation sèche d'un composé  $\beta\text{-Fe}_2(\text{OH})_3\text{Cl}$  obtenu lui-même par précipitation en milieu légèrement acide de chlorures de fer. Ce mécanisme est étudié précisément par Refait et al. (Refait et Genin, 1997) qui assurent que suivant la teneur en chlore ajoutée à une solution initiale de  $\text{Fe}(\text{OH})_2$ , ce composé se transforme en akaganéite si la teneur en chlore est élevée, ou en goethite dans le cas contraire.

Les principales phases formées lors de la corrosion du fer en milieu aqueux sont donc les oxydes et les oxy-hydroxydes de fer. Les propriétés de ces phases susceptibles d'intéresser l'étude de la corrosion du fer dans les sols sont rassemblées dans le tableau suivant. Elles sont issues des ouvrages de Pascal (Pascal, 1967) et de Schwertmann et al. (Schwertmann et Cornell, 2000 ; Cornell et Schwertmann, 2003) qui ont rassemblé un grand nombre de données sur les oxydes et oxy-hydroxydes de fer, ainsi que de la publication de Misawa et al. précédemment cité.

**Tableau 2 : Données sur les oxydes de fer principaux**

Phase	Structure	Masse volumique ( $\text{g}/\text{cm}^3$ )	Résistivité ( $\Omega\cdot\text{cm}$ )
Magnétite	Cubique	5,18	$5,62 \cdot 10^{-3}$
Maghémite	Cubique	4,87	0,5
Hématite	Rhomboédrique	5,23	0,3
Goethite	Orthorhombique	4,30	$1,37 \cdot 10^7$
Lépidocrocite	Orthorhombique	3,0	$3 \cdot 10^5$
Akaganéite	Tétragonal ?	3,56	-

L'oxyde le plus dense (en volume) est la magnétite, c'est pourquoi la formation de magnétite est susceptible d'induire les moins fortes contraintes mécaniques dans la couche lors de sa formation (Andra, 2001). La magnétite est aussi le meilleur conducteur électrique parmi l'ensemble des produits de corrosion du fer, ce qui implique des transports possibles d'électrons dans les produits de corrosion. Ceci n'est pas le cas des oxy-hydroxydes de fer telles que la goethite et la lépidocrocite, qui sont peu conductrices.

Cette revue des mécanismes d'obtention des phases oxydées du fer en milieu aqueux montre l'étendue des composés intermédiaires qui peuvent apparaître au cours de premiers stades de la corrosion du fer en milieu aqueux. Cependant, ils ne concernent pas l'évolution du système de corrosion modifié suite à l'apparition de produits de corrosion, à savoir la protection.

Crolet et al. (Crolet et al., 1996) résument ce qu'ils nomment les mécanismes de la protectivité dans le cas où le système est le métal sous un dépôt de corrosion. Les phénomènes de corrosion sont régis par les deux réactions électrochimiques décrites précédemment (réactions anodique et cathodique, cf. §2.1 de ce chapitre), ainsi que par les cinétiques de trois types de transport :

- L'apport des réactifs de la réaction cathodique,
- L'évacuation des produits de la réactions cathodique,
- L'évacuation des produits de la réaction anodique.

Ces évacuations sont effectuées pour l'essentiel, ou pour partie, par diffusion de la phase liquide dans les porosités du dépôt, ou par croissance permanente du dépôt au contact du métal et redissolution permanente dans le milieu extérieur. Si la précipitation – redissolution du dépôt est majoritaire, le dépôt est soluble. En revanche, si la diffusion en phase liquide est le phénomène majoritaire ou limitant, le dépôt est insoluble. Dans ce cas, les flux de diffusion correspondent naturellement à des gradients de concentration des espèces diffusantes (anions et cations). Les auteurs ajoutent que les équilibres locaux de solubilité diffèrent entre l'intérieur du dépôt et le milieu extérieur. Ainsi par exemple, une diffusion majoritaire des anions précipitables dans le dépôt entraîne l'appauvrissement de certaines zones en ces anions, ce qui augmente la solubilité locale du métal et donc autorise des gradients et des flux de cations métalliques plus importants.

Jean Bernard Memet (Memet, 2000) a étudié la formation et la croissance de produits de corrosion sur des aciers bas carbone en milieu marin. Dans ce milieu, la teneur en oxygène dissous varie entre 5,2 et 7,5 mg/L. Lors de son étude, des méthodes de caractérisation telles que la spectroscopie Raman ont été employées afin de déterminer les structures des produits de corrosion formés sur les échantillons immergés dans le port de La Rochelle. De plus, des mesures par spectroscopie d'impédance, ainsi que par polarisation sur ses échantillons lui ont permis de déterminer l'évolution de la localisation de la réaction cathodique dans le système de corrosion. Ses conclusions donnent un éclairage intéressant sur les mécanismes de corrosion de l'acier en milieu marin. Dans la première semaine, la couche d'oxy-hydroxydes de fer formée augmente en épaisseur mais reste poreuse. La réduction de l'oxygène dissous dans le milieu se fait encore majoritairement sur la surface de l'acier. Après trois mois d'immersion, une couche de magnétite ( $\text{Fe}_3\text{O}_4$ ) se forme entre le métal et la couche d'oxy-hydroxydes de fer. Cette couche de magnétite étant plus compacte et plus conductrice, la réduction de l'oxygène dissous peut avoir lieu au sein de celle-ci, et notamment à l'interface  $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{FeOOH}$ . Par la suite, au-delà de 6 mois d'immersion, les courbes de polarisation permettent de déduire une décohésion des couches de produits de corrosion qui entraîne une invasion d'oxygène. Cet apport conséquent d'oxydant induit des réoxydations locales de la magnétite en oxy-hydroxyde de fer. Les produits de corrosion observés alors pour ces temps plus longs d'immersion ne sont plus stratifiés, mais forment soit des amas de  $\text{FeOOH}$  dans la magnétite, soit à l'inverse, des amas de magnétite subsistant dans les oxy-hydroxydes de fer. Enfin il a montré par la méthode des impédances à 4 électrodes que ces couches de corrosion ont une conductivité électronique qui varie de quelques  $\Omega\cdot\text{cm}$  à quelques  $\text{k}\Omega\cdot\text{cm}$ , ce qui confirme la fait que la réaction cathodique peut se localiser dans la couche de produits de corrosion. Bien que cette étude a été conduite en milieu marin, milieu très agressif par rapport à un sol moyen du fait d'une plus forte teneur en oxygène dissous régulièrement renouvelée et de la présence d'anions en quantité importante dans le milieu, elle apporte un complément à l'étude de Misawa et al. (Misawa et al., 1974) puisqu'elle nous montre l'évolution des phénomènes de corrosion en rapport avec l'évolution des couches de produits de corrosion. Elle est significative sur le fait que le système de corrosion, déjà dans les premiers instants de son évolution, comporte trois composantes : le matériau, les produits de corrosion et le milieu.

Cette étude de la corrosion d'éprouvettes d'acier en milieu marin semble indiquer que la formation des produits de corrosion est gouvernée par les phénomènes de transport des espèces -notamment de l'oxygène- dans les couches. Dans d'autres conditions

expérimentales, des études évoquent le rôle d'une couche barrière de corrosion dans les mécanismes.

Oblonsky et al. (Oblonsky et al., 1997) ont étudié l'évolution de produits de corrosion formés sur des films minces de fer en solution tamponnée de borate à température ambiante. Lors d'expériences in-situ l'échantillon est maintenu à un certain potentiel, jusqu'à 0,4 V/ESH, pendant 30 minutes. Des mesures d'absorption des rayons X (XANES pour X-ray Absorption Near Edge Structure) sont effectuées au cours de l'expérience. Les auteurs détectent la formation d'un film d'oxyde passif à la surface de l'échantillon, ainsi que la présence d'ions fer en solution. La détermination de la valence du fer dans le film d'une part et dans la solution d'autre part, leur permet de conclure que les ions fer ne peuvent pas avoir traversé la couche de produits de corrosion et proviennent de la dissolution du film formé.

Bataillon et al. (Bataillon et al., 2001) évoquent également la présence d'une couche barrière qui pourrait avoir un rôle prépondérant dans les mécanismes de corrosion. Les auteurs ont réalisés des mesures d'impédancemétrie sur des éprouvettes d'acier XC 38 afin de mesurer, par une méthode indirecte, l'évolution de la densité de courant au cours de l'essai. Les échantillons sont maintenus en autoclave sous une pression de 5 MPa, dans de l'argile compactée en milieu carbonaté à 50, 90 et 150°C pendant 350 heures. Ils observent aux temps courts (après 50 heures) à 50°C la formation d'une couche submicronique. Ils affirment que la vitesse d'avance de l'interface produits de corrosion/argile dépend de la vitesse de dissolution de cette couche. Sur la partie externe de cette couche se forme une couche de sidérite qui abaisse la solubilité de la couche fine. Ainsi, celle-ci peut s'accroître et former une couche barrière protectrice qui entraîne la diminution de la densité de courant mesurée. Les auteurs mentionnent toutefois que le transport des défauts ponctuels est rapide dans cette couche, ce qui autorise les mécanismes de corrosion basés sur ce phénomène.

Ces mécanismes reposent sur le contrôle de la corrosion par une couche formée en contact avec le métal. Ils sont cependant observés en milieux tamponnés, et pour la dernière étude, à des températures supérieures à celles des sols naturels.

## 2.4 Les sols

### 2.4.1 Caractérisation d'un sol

L'étude d'un sol requiert de nombreuses connaissances qui ne peuvent pas être développées ici. Il est néanmoins nécessaire d'évoquer quelques propriétés du milieu pouvant influencer les processus de corrosion. Les données de ce chapitre sont issues de l'ouvrage de Duchaufour intitulé « Précis de pédologie » (Duchaufour, 1970).

Le sol est composé d'éléments minéraux et d'éléments organiques, en général minoritaires. Les éléments minéraux se subdivisent en deux parts :

- la première est composée des minéraux non altérés, abondants dans la partie grossière du sol (granulométrie comprise entre 2  $\mu\text{m}$  et 2 mm),
- la deuxième est formée par les produits d'altération de minéraux primitifs qui constituent la fraction fine du sol (granulométrie inférieure à 2  $\mu\text{m}$ ). C'est dans cette fraction fine que peuvent se trouver les argiles minéralogiques. La fraction fine présente des propriétés électriques particulières qui conditionnent leur état dans le sol : elles peuvent être soit à l'état dispersé, soit à l'état flocculé, ce qui conduit à l'agglomération des molécules la composant, pouvant aller jusqu'à constituer un ciment qui peut souder entre elles les particules plus grosses (limons et même sables).

L'analyse granulométrique de la terre fine d'un sol (éléments inférieurs à 2 mm) conduit à l'établissement de la texture du sol. Cinq subdivisions sont considérées :

- sables grossiers : de 2 mm à 0,2 mm
- sables fins : de 0,2 mm à 50  $\mu\text{m}$
- limons grossiers : de 50 à 20  $\mu\text{m}$
- limons fins : de 20 à 2  $\mu\text{m}$
- fraction fine : éléments inférieurs à 2  $\mu\text{m}$

Les classes de textures sont déterminées d'après un graphique triangulaire représentant la répartition des éléments suivant leur dimension (Figure 7). Ce diagramme est appelé triangle de Jammagne du nom de celui qui a établi les 15 domaines permettant de désigner la texture d'un prélèvement de sol :

1. Sable	S	8. Limon argilo-sableux	LAS
2. Sable limoneux	SL	9. Limon léger	LL

3. Sable argileux	SA	10. Limon moyen	LM
4. Limon léger sableux	LLS	11. Limon argileux	LA
5. Limon sableux	LS	12. Argile sableuse	AS
6. Limon moyen sableux	LMS	13. Argile	A
7. Limon sablo-argileux	LSA	14. Argile limoneuse	AL
		15. Argile lourde	ALO

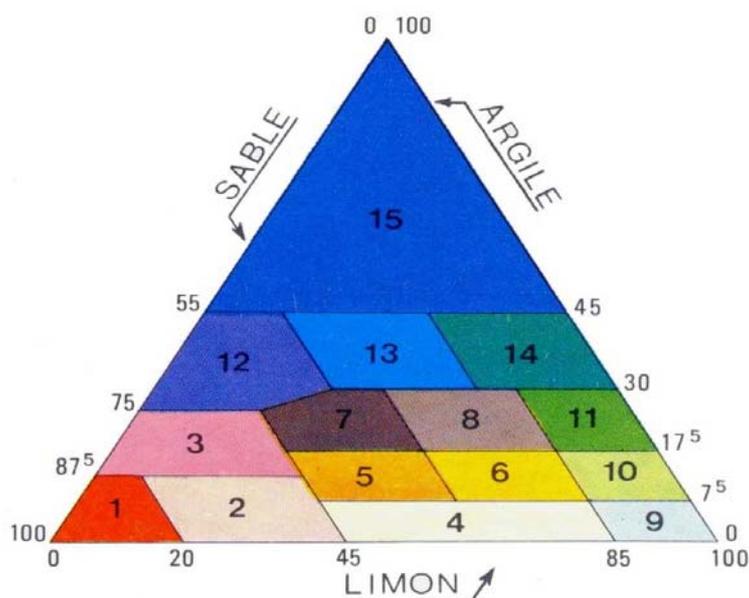
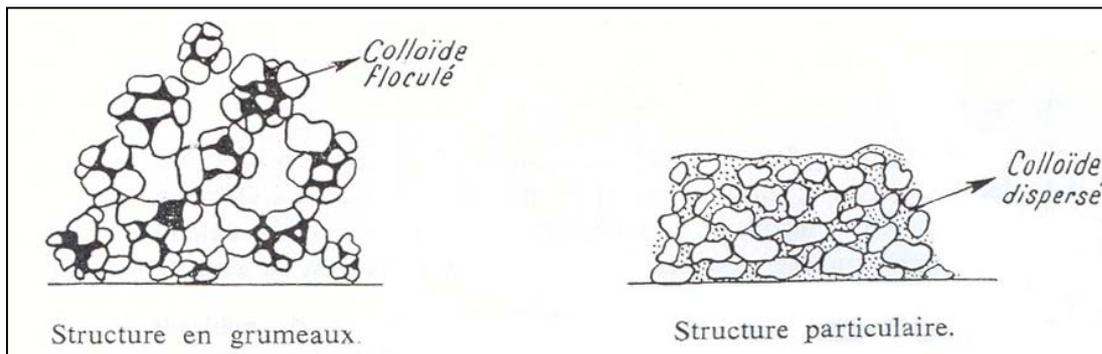


Figure 7 : Diagramme des textures – d'après Duchaufour (Duchaufour, 1970)

La combinaison des différentes tailles de particules confère des propriétés différentes à un sol, en ce qui concerne notamment son aération et sa perméabilité. Un sol sableux a tendance à être plus aéré qu'un sol limoneux puisque les pores entre les particules sont plus gros. Pour un sol limoneux, si la part de particules fines est importante, celles-ci vont colmater les interstices et rendre le sol moins aéré et moins perméable.

La notion de structure complète celle de texture. Elle est liée à l'état des colloïdes (agrégats de particules fines) qui peuvent être soit dispersés (structure particulaire), soit flocculés à l'état d'agrégats élémentaires, ce qui induit une structure en grumeaux du sol (Figure 8).

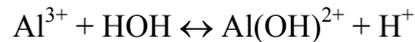


**Figure 8 : Schéma des structures d'un même sol, avant et après destruction des agrégats – d'après Duchaufour**

La structure influence l'aération d'un sol, son lessivage, ainsi que sa perméabilité. Ainsi, les sols à structure grumeleuse stable se lessivent peu mais leur perméabilité est élevée, et ils peuvent conserver des réserves d'eau à l'intérieur des grumeaux. Au contraire, les sols à structure dispersée mais pauvres en éléments fins offrent une perméabilité moyenne, sont sujets au lessivage et manquent de cohésion. Enfin, les sols à structure dispersée mais riches en éléments fins, ont une faible perméabilité et le lessivage est réduit par le gonflement des colloïdes en présence d'eau, l'aération y est faible.

L'atmosphère des sols est due à la présence de gaz, soit à l'état gazeux, soit à l'état dissous dans les solutions des sols. Si le milieu est aéré, le stock d'oxygène est maintenu constant. La circulation de l'oxygène est facilitée par la présence de pores grossiers car ceux-ci retiennent l'eau moins longtemps que les pores fins dans lesquels la diffusion de l'oxygène dissous est lente. En règle générale, la teneur en oxygène d'un sol est légèrement inférieure à celle de l'atmosphère de la surface. Cette teneur baisse lors de périodes de pluies. En revanche la teneur en  $\text{CO}_2$  est beaucoup plus importante que celle de l'atmosphère libre car elle est fonction de l'activité respiratoire des organismes. La teneur en  $\text{CO}_2$  de l'atmosphère du sol, en moyenne de 1%, peut atteindre 5 à 10% en milieu très actif. Les solubilités de l'oxygène et de  $\text{CO}_2$  étant différentes, les solutions sont caractérisées par une concentration en oxygène beaucoup plus faible et une concentration en  $\text{CO}_2$  beaucoup plus élevée que celle de l'atmosphère du sol. A  $20^\circ\text{C}$ , la teneur en oxygène est au maximum de 6 mL par litre de solution, mais elle est plus faible dans le cas d'eaux stagnantes. A l'inverse, les eaux froides, renouvelées régulièrement peuvent avoir des concentrations en oxygène beaucoup plus importantes.

Le pH est la quantité d'ions  $H^{+(2)}$  présents dans les solutions du sol, c'est à dire les ions dissociés au moment de la mesure. L'acidité totale du sol correspond en réalité à la totalité des ions  $H^+$  échangeables, présents dans les solutions et dans le complexe absorbant, c'est à dire, qu'elle n'est pas uniquement due au ions  $H^+$  en solution, mais également aux ions  $Al^{3+}$  et  $Fe^{3+}$  présents et donneurs de protons suivant l'équation (Lozet et Mathieu, 1986) :



Les pH dans les sols varient de manière macroscopique entre 3 et 9,5.

Le potentiel d'oxydo-réduction traduit de manière pratique les propriétés oxydantes ou réductrices du sol, c'est à dire qu'il est régi par les échanges d'électrons. Ainsi le potentiel dépend de la teneur en oxygène dissous dans les solutions du sol ce qui le rend très sensible aux conditions météorologiques, et notamment aux précipitations. Il est également influencé par la profondeur de la zone dans lequel il est mesuré puisque la teneur en oxygène dissous diminue lorsque la profondeur augmente. Généralement dans les sols, le potentiel est compris entre - 300 et 600 mV/ESH (Duchaufour, 1970).

Le comportement du fer dans les sols dépend donc des données précédemment passées en revue. Duchaufour (Duchaufour, 1970) donne quelques indications sur ce comportement dans des sols à caractéristiques bien identifiées :

- En milieu acide et bien aéré, le fer est sous forme d'hydroxydes de fer III et reste lié au complexe argilo-humique. En cas de lessivage, le fer migre avec les particules d'argile
- En milieu acide et mal aéré, une partie du fer est réduite en espèces de fer(II) et se sépare de l'argile. Les composés organiques solubles complexent les ions  $Fe^{2+}$  et les solubilisent à des pH où ils seraient normalement insolubles.

#### **2.4.2 Corrosion particulière liée aux milieux aqueux : la corrosion bactérienne**

Dans la norme citée précédemment (norme ISO 8044 datée de 2000), la corrosion bactérienne est définie comme la « corrosion associée à l'action de microorganismes présents dans le système de corrosion ». Les sols sont des milieux dans lesquels il est possible de rencontrer ce type de corrosion puisque les microorganismes y sont présents. Il convient de rappeler

---

<sup>2</sup> Les ions  $H^+$  en solution sont majoritairement hydratés en ions hydronium  $H_3O^+$ , mais par commodité nous les noterons  $H^+$ .

quelques généralités sur ce phénomène (Féron et Thierry, 1998 ; Andra, 2001). Les micro-organismes et les bactéries ne se nourrissent pas de métal. En effet, ceux-ci ne viennent pas modifier la nature électrochimique de la corrosion aqueuse mais ils peuvent modifier de manière directe ou indirecte les vitesses des réactions partielles ou anodiques. Les paramètres physico-chimiques du milieu jouent un rôle important dans ces processus (température, vitesses d'écoulement, pH, présence d'oxygène ou d'ions agressifs tels que les chlorures ou d'ions inhibiteurs tels que les nitrates). Un paramètre important est la teneur en matière organique du milieu qui fournit du carbone pour les bactéries.

La présence de bactéries entraîne la production de substances qui peuvent être nocives pour le métal, tels que des acides minéraux ou organiques (ex :  $H_2SO_4$ ). La formation d'un biofilm localement induit des cellules d'aération différentielle qui accroissent la corrosion. Plus particulièrement les bactéries sulfato-réductrices agissent en formant des cellules galvaniques Fe/FeS.

### **3. La corrosion à très long terme du fer**

La corrosion du fer à long terme a été étudié à ce jour dans le cadre de deux thématiques distinctes. La première concerne l'étude d'objets archéologiques ferreux qui se dégradent après leur sortie de terre et qui nécessitent une restauration puis un éventuel traitement de conservation en vue de trois objectifs principaux :

- La conservation à long terme
- La révélation d'informations archéologiques dont le support est matériel
- La présentation de l'objet dans le cadre d'expositions.

La seconde est la thématique qui concerne ce travail puisque dans le cadre du stockage des déchets, de précédentes études ont déjà abordées les analogues archéologiques afin d'estimer des vitesses de corrosion.

Avant de décrire précisément ces études de corrosion, les termes employés dans les deux thématiques pour décrire les faciès de corrosion observés ont été recensés.

### 3.1 Terminologie employée pour la description des phénomènes de corrosion sur les objets archéologiques ferreux

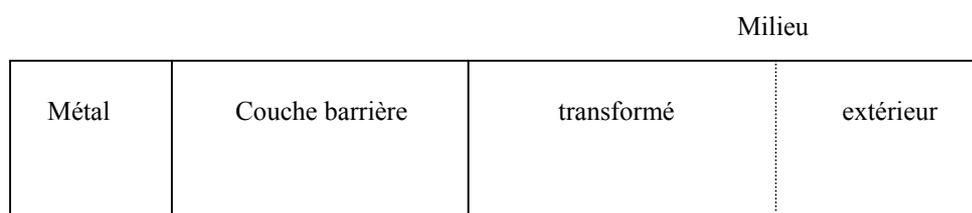
Dans le cadre de la conservation des objets métalliques une certaine terminologie a été définie par les restaurateurs de métaux anciens afin de nommer les différentes parties du système métal/produits de corrosion/sol (Bertholon, 2000, Bertholon et Relier, 1990).

D'après l'auteur, le but de la restauration d'un objet archéologique est de retrouver la surface de cet objet au moment de son abandon. En effet, celle-ci peut renseigner non seulement sur la fonction de l'objet, mais également sur son utilisation et les transformations qu'il a pu subir durant sa « vie historique ». Cette surface est appelée la surface originelle. Elle est la limite entre le métal appartenant à l'objet et le milieu au moment de son abandon. Les produits de corrosion sont dénommés par rapport à cette surface originelle. Les produits de corrosion situés sous la surface originelle sont appelés *produits de corrosion internes* et ceux situés au-dessus de la surface originelle sont appelés *produits de corrosion externes*. Les produits de corrosion internes contiennent des éléments caractéristiques de la matrice métallique, appelés eux-mêmes *marqueurs internes*. Les produits de corrosion externes contiennent des *marqueurs externes* caractéristiques du milieu environnant l'objet (minéraux du milieu d'enfouissement tels que les grains de quartz). Ces marqueurs permettent aux restaurateurs de localiser la surface originelle de l'objet au cours de leur diagnostic car cette surface correspond à la limite entre les produits de corrosion internes et externes. Evidemment elle ne correspond plus nécessairement à celle de l'objet avant son abandon dans le milieu. Par rapport à un repère situé au centre de l'objet, celle-ci s'est déplacée du fait de l'expansion de volume due à la formation des produits de corrosion.

Les études de Pons (Pons, 2002) se situent dans la thématique de l'apport des analogues archéologiques dans le contexte du stockage des déchets nucléaires. Elle a travaillé sur des coupes d'objets qui lui permettent d'observer de manière transversale le système de corrosion : au cœur de l'objet se trouve le métal conservé entouré des produits de corrosion. Un examen visuel permet de distinguer deux types de couches de produits de corrosion : ceux les plus proches du métal et qui ont un aspect sombre plutôt brillant sont appelés produits de corrosion internes et ceux qui ont une couleur brun-orangé situés sur l'extérieur sont appelés produits de corrosion externes. L'examen en microscopie optique montre également que les produits de corrosion externes contiennent des minéraux du sol dont des grains de quartz. Elle

reprend donc la terminologie employée par les restaurateurs pour désigner les produits de corrosion dans le cadre d'une étude de la corrosion à long terme des aciers non ou faiblement alliés. Cependant ces dénominations n'impliquent pas de mécanismes de corrosion particuliers, elles sont seulement dues à l'observation de la morphologie des produits de corrosion.

Enfin, dans le cadre de la modélisation mécaniste de la corrosion d'un conteneur de déchets nucléaires, un schéma synoptique du processus de corrosion reproduit succinctement sur la Figure 10 est proposé par Bataillon (Andra, 2001).



**Figure 9 : Schéma d'une coupe transversale d'après Bataillon**

Sur ce schéma apparaît notamment la dénomination de milieu transformé qui désigne une couche composée de produits de corrosion et que nous allons expliciter par la suite (cf. chapitre 2).

### **3.2 Etudes technologiques de la corrosion de l'acier dans les sols argileux**

Dans le cadre du stockage des déchets radioactifs et de la conception d'un surconteneur de déchets en acier non ou faiblement allié, des études expérimentales ont été entreprises.

Foet et Gras (2003) ont rassemblé des données issues d'expériences réalisées sur des aciers dans différentes conditions environnementales dans plusieurs laboratoires européens, afin de déterminer des tendances générales de comportement de ces matériaux, ainsi que des vitesses moyennes de corrosion. Les premiers essais présentés concernent l'influence des conditions oxydantes/réductrices sur la vitesse de corrosion moyenne du matériau. Les tests ont été réalisés sur des éprouvettes enfouies pendant 5 ans à une température de 90°C. Les résultats montrent que la vitesse de corrosion est à peu près constante en conditions oxydantes et qu'elle oscille entre 22 et 28  $\mu\text{m}/\text{an}$ . En conditions réductrices, celle-ci est plus faible, décroît

au cours de l'essai ; elle est d'environ 5  $\mu\text{m}/\text{an}$ . Au cours d'autres séries d'expérimentations, l'influence de la composition de l'eau a été étudiée. Il en ressort que dans la bentonite compacte à des températures comprises entre 100 et 250°C, la vitesse de corrosion est comprise entre 6 et 11  $\mu\text{m}/\text{an}$  et la présence de chlorures à des concentrations d'environ 2 mol/L ne semble pas avoir d'influence sur la vitesses de corrosion. Des tests de corrosion ont été menés sur des éprouvettes en acier et en fonte : ceux-ci ne montrent pas de différences importantes sur la vitesse moyenne sur 5 ans que ce soit en conditions oxydantes ou réductrices. Enfin dans le cadre du stockage des déchets la température élevée de ceux-ci peut jouer un rôle dans la corrosion du surconteneur. En effet, une série de test montre que plus la température est élevée, plus la vitesse de corrosion moyenne est grande. Pour résumer ces expérimentations, la teneur en carbone n'a pas une influence prépondérante sur les vitesses de corrosion moyennes, en revanche, plus la température augmente, et plus le milieu est oxydant, plus celles-ci sont élevées. Pour l'ensemble de ces expérimentations, les vitesses oscillent entre 5 et 28  $\mu\text{m}/\text{an}$ .

Dans ce même contexte, Papillon et al. (Papillon et al., 2003) ont étudié le comportement d'éprouvettes d'acier dans de l'argile compactée à 25 et 80°C pendant 6 mois. Ils mesurent des vitesses moyennes comprises entre 4 et 5  $\mu\text{m}/\text{an}$ . De plus, ils observent sur les éprouvettes la formation de composés mixtes de carbonates de fer et de calcium, au niveau de l'interface métal/milieu. Ces composés peuvent être soit de la sidérite, et dans ce cas la couche est dense, soit de la calcite, poreuse, qui autorise la diffusion du fer à travers celle-ci, et la formation de produits de corrosion entre la calcite et l'argile. Cette étude illustre la mobilité des ions entre le matériau et le milieu.

Ces études ont le mérite de cerner l'influence des paramètres du milieu et du matériau au plus près des conditions réelles du stockage. Elles se basent sur une approche empirique de l'étude du comportement à long terme des aciers dans les sols. Cependant, elles ne peuvent pas intégrer le facteur temps comme sur les objets archéologiques et il est difficile à partir de tels résultats d'aborder la phénoménologie de la corrosion.

### 3.3 Les objets archéologiques ferreux et leur corrosion dans les sols

Il est intéressant de tenir compte d'une réflexion issue d'un ouvrage sur la conservation et la restauration des objets archéologiques, dont la partie traitant des métaux est écrite par Bertholon (Bertholon, 2000). L'auteur indique qu'avant l'abandon de l'objet, puis son enfouissement, il peut se produire une période, pendant ou après l'utilisation de l'objet, au cours de laquelle celui-ci subit une corrosion atmosphérique. C'est pourquoi une brève revue d'études de la corrosion atmosphérique figure dans cette partie.

Oh et al. (Oh et al., 1999) ont analysé des couches de rouille formées en corrosion atmosphérique sur des aciers patinables (contenant comme éléments mineurs du cuivre (0,3%<sub>mas</sub>) et du chrome (0,5%<sub>mas</sub>) par diffraction des rayons X et spectrométrie Mössbauer. Ils montrent que sur des durées d'exposition de 16 années les couches formées sont composées en interne de goethite et en externe de lépidocrocite, avec présence de magnétite et de maghémite dans la couche.

Dans le cadre de la corrosion atmosphérique se sont développées des études concernant l'influence des éléments mineurs sur la formation des produits de corrosion, notamment le cuivre et le phosphore (Misawa et al., 1971). Comme cela a été montré dans la première partie de ce chapitre, (cf. chapitre 1 § 1.2.1), le phosphore peut être un élément présent en quantité importante dans les matériaux anciens. La présence de cet élément dans une solution aqueuse contenant des espèces de fer (II) conduit selon les auteurs à la formation de phases amorphes à grains fins. D'après ces expérimentations ils émettent une hypothèse de mécanisme de protection des aciers au cuivre ou au phosphore dans le cadre de la corrosion atmosphérique : la croissance de la  $\delta$ -FeOOH conduit à la formation d'une couche compacte protectrice sur le métal. Cette couche évolue ensuite en goethite ou en lépidocrocite suivant les conditions d'oxydation du milieu.

Cette brève revue bibliographique sur les aciers exposés à la corrosion atmosphérique donne un aperçu du type de phases formées dans ces conditions. Pour la conservation des objets archéologiques issus de fouilles, des études récentes ciblées sur les processus de corrosion mis en jeu lors de l'enfouissement ont été menées, en vue d'assurer une meilleure préservation des objets. Ces travaux ont été rassemblés dans des sessions aux colloques Métal 95 et Métal 98

qui ont permis ainsi de rassembler et de comparer un grand nombre d'études réalisées en Europe.

Scharff et Huesmann (Scharff et Huesmann, 1995) ont une approche uniquement descriptive de la corrosion des objets archéologiques. Ils ont observé des objets provenant d'un grand nombre de sites d'Allemagne. Cela leur a permis de comparer, quand cela était possible, l'état de conservation d'objets provenant d'un même site, et sortis de leur enfouissement à un intervalle de 50 à 100 ans. Paradoxalement, ils constatent que ceux prélevés récemment sont relativement plus détériorés que ceux sortis plus tôt. Ils incriminent une augmentation de l'acidité des sols sur les années les plus récentes, due à l'oxydation de certains composants des engrais ( $\text{NH}_3$ ,  $\text{NH}_4^+$ ...) qui entraîne la libération d'acides dans le sol. D'après leurs sources, une diminution de pH induit une adsorption croissante des ions sulfate et chlorure sur un oxy-hydroxyde de fer, la goethite ( $\alpha\text{-FeOOH}$ ). Enfin des séries de mesures indiquent que dans les zones industrielles, un dépôt de soufre important est constaté dans les sols. Ce phénomène est relié par les auteurs à l'identification de sulfates dans les produits de corrosion des objets archéologiques ferreux de ces régions.

Soerensen et al. (Soerensen et Gregory, 1998) tentent de cerner tous les paramètres qui entrent en jeu lors du processus de corrosion dans le sol :

- la géologie (type de sol, résistivité électrique)
- les facteurs hydrogéologiques (flux d'eaux dans le sol)
- composition chimique des eaux du sol (pH,  $\text{O}_2$  dissous, sels tels que  $\text{SO}_4^{2-}$ ,  $\text{S}^{2-}$ ,  $\text{NO}_3^-$ ,  $\text{NO}_2^-$ ,  $\text{NH}_4^+$ ,  $\text{PO}_4^{3-}$ ,  $\text{Cl}^-$ )
- activité bactérienne

Il est souvent difficile de recueillir toutes ces informations sur un sol mais les auteurs expérimentent une méthode de travail sur cette problématique lors de fouilles en Suède. Le site est un ancien lac, dans lequel ont été jetés des objets en fer ou acier, au cours de rites religieux. Ces cérémonies ont eu lieu sur une période s'étendant de 200 à 500 AD, ce qui ne permet pas de dater précisément les objets et leur durée d'enfouissement. Comme Scharff et Huesmann (Scharff et Huesmann, 1995), les auteurs ont constaté sur ce site une accélération de la dégradation des objets récemment prélevés par rapport à ceux issus de fouilles antérieures. Afin de déterminer le comportement des objets sur ce site, dans les années à venir, ils ont décidé d'instrumenter la zone de fouille pour récolter des données sur les paramètres influents sur la corrosion. Le premier paramètre étudié est la teneur en  $\text{O}_2$  dissous

des eaux du site. Cette teneur varie entre 0,1 et 0,4 mg/L en été et augmente en octobre jusqu'à atteindre 2,2 mg/L. Les auteurs expliquent cette augmentation par des pluies abondantes ce mois d'octobre. Le deuxième paramètre mesuré est le potentiel du sol. Il varie sur le site entre -20 et 400 mV/E.S.H., suivant la localisation du point de mesure et la date de celle-ci. Ces valeurs indiquent des conditions plutôt oxydantes, cependant les auteurs émettent des réserves sur leur validité, dues à la difficulté à mesurer un potentiel dans un sol. Le troisième paramètre considéré est le pH, mesuré par un pH-mètre directement sur les eaux prélevées dans des tubes plantés dans le sol. Le pH varie entre 5,7 et 6,4. Enfin les concentrations des chlorures contenus dans les eaux du sol sont de l'ordre de 24 à 87 mg/L, ce qui est selon les auteurs une teneur normale des eaux de rivière. A titre indicatif, une conductivité comprise entre 200 et 1100  $\mu\text{S}/\text{cm}$  a été mesurée sur ce site.

Une deuxième série d'expérimentation a été conduite. Des coupons de fer ont été enterrés dans le sol et instrumentés pour des mesures de potentiel et d'impédancemétrie. Après positionnement des coupons les potentiels sont mesurés : ils se situent entre -723 et -834 mV (Ag/AgCl). Les vitesses instantanées obtenues par ce dispositif varient entre 6 et 40  $\mu\text{m}/\text{an}$ . Les auteurs l'interprètent comme la vitesse de corrosion en début d'enfouissement sur le site actuel et relient cette vitesse élevée à la présence de sulfure.

Les dernières expérimentations ont été réalisées sur les objets archéologiques prélevés. Les variations d'épaisseurs des objets après enfouissement sont mesurées par la technique de la radiographie X. Les vitesses de corrosion estimées ainsi sont comprises entre 0,025 et 1,2  $\mu\text{m}/\text{an}$ . Les auteurs constatent que les vitesses des objets issus de fouilles du 20<sup>ème</sup> siècle sont le double de celles des objets issus des fouilles récentes du 19<sup>ème</sup> siècle, ce qui va dans le sens d'une détérioration accrue des objets lors de leur dernier siècle d'enfouissement. Il est à déplorer que des analyses des produits de corrosion n'aient pu être faites sur ces objets afin de connaître leur composition et leur structure. Néanmoins cette étude apporte quelques renseignements sur les conditions physiques rencontrées sur un sol détrempe.

Des laboratoires en Allemagne ont également étudié la corrosion d'objets archéologiques ferreux. Gerwin et al. (Gerwin et al., 1998) ont travaillé sur des clous issus de fouilles et provenant de cinq sites. Ils ont ainsi pu émettre des hypothèses sur des mécanismes de corrosion en confrontant les résultats obtenus sur la mesure d'un degré de corrosion par radiographie X<sup>3</sup> d'une part, et les analyses menées sur les milieux d'enfouissement d'autre

---

<sup>3</sup> Les auteurs calculent ce qu'ils nomment degré de corrosion : rapport de la surface de produits de corrosion sur celle du métal, mesurées sur radiographies X

part. D'après eux les produits de corrosion tels que la goethite et la magnétite sont susceptibles de se dissoudre en milieu aqueux, principalement dans des conditions acides, anaérobies, et sous l'effet de certaines matières organiques. Les auteurs ont constaté que les milieux phosphatés et surtout les milieux carbonatés et organiques ont des degrés de corrosion plus faibles. Ceci semble à première vue en contradiction avec l'affirmation issue de leur bibliographie, que la matière organique dissout la goethite et la magnétite. Ils émettent l'hypothèse que cela peut être compensé par le fait qu'en milieu carbonaté il se forme une couche protectrice qui ralentit le processus de corrosion. Au contraire, dans les milieux à fortes teneurs en chlorures ou en sulfates, cette éventuelle couche protectrice est détruite ce qui entraîne de plus forts degrés de corrosion. Il est à regretter que ces affirmations sur le rôle protecteur ou corrosif des complexants du sols ne soient pas étayées par des analyses des produits de corrosion.

Certaines études ont également adopté une démarche expérimentale visant à reproduire des processus de corrosion dans des conditions d'enfouissement bien définies. La première menée par Galliano et al. (Galliano et al., 1998) a consisté à enterrer des éprouvettes d'acier (dont la nuance n'est pas précisée) dans deux types de sol : un premier à dominante sableuse et un second composé majoritairement de limons, dans lequel, précisent les auteurs, l'eau est plus faiblement drainée. Ces expérimentations ont été installées de manière à mesurer le potentiel de corrosion sur les éprouvettes, ainsi que le potentiel redox du milieu, à proximité de l'éprouvette. Enfin à deux intervalles de temps successifs au cours de l'expérience, les éprouvettes ont été pesées dans le but d'estimer la perte de masse engendrée par la corrosion. Les résultats de ces expérimentations sont présentés dans le tableau suivant :

**Tableau 3 : Mesures de potentiels et vitesses de corrosion (perte de masse) mesurées par Galliano et al.**

Sol	Profondeur d'enfouissement (cm)	Potentiel de corrosion (mV/SCE)	Potentiel redox Eh (mV)	Perte de masse (g/cm <sup>2</sup> )	Vitesse (µm/an)
Sableux	Laboratoire			32 jours, saturé en eau aéré* : 0,05 non aéré : 0,004	731 59
	40	-400 à -200	300 à 450	220 jours : 0,012 500 jours : 0,016	26 15
	80	-350 à -200	300 à 450	220 jours : 0,010 500 jours : 0,02	21 19
Limoneux	40	-700 à -200	100 à 750	-	-

\* au moyen d'une pompe à air

Le protocole de mesure des potentiels n'est pas détaillé par les auteurs, et il n'est pas précisé quelle est l'électrode de référence par rapport à laquelle le potentiel redox est mesuré. Cependant, d'après ces résultats, il semble que la profondeur n'ait pas beaucoup d'influence sur les potentiels redox et de corrosion dans le sol sableux. Ces valeurs de potentiel sont également beaucoup plus variables dans le sol limoneux puisqu'elles présentent une amplitude de 650 mV pour le potentiel redox contre une amplitude de 150 mV dans le sol sableux.

Les mesures de perte de masse permettent de calculer des vitesses équivalentes en  $\mu\text{m}/\text{an}$ . Ces résultats montrent que dans le sol sableux les vitesses diminuent avec l'augmentation de la durée d'enfouissement. Elles oscillent entre 15 et 19  $\mu\text{m}/\text{an}$  dans ce sol après 500 jours d'enfouissement. En revanche, les vitesses de corrosion sont plus importantes dans ce sol lorsque celui-ci est fortement aérée, puisqu'une aération mécanisée conduit à une vitesses de 731  $\mu\text{m}/\text{an}$  alors que dans les mêmes conditions de laboratoire, sans aération forcée, celle-ci est de 59  $\mu\text{m}/\text{an}$ , ce qui constitue une valeur élevée de vitesse de corrosion en regard de celles obtenus sur site.

Angelini et al. (Angelini et al., 1998) étudient le comportement d'éprouvettes de fer dans deux types de sol à dominante sableuse dans lesquels des pH de 8 à 8,7 ont été mesurés, ainsi que des teneurs en calcaire ( $\text{CaCO}_3$ ) de 21 à 45%<sub>mas</sub>. Les auteurs constatent que l'un des deux sols utilisés contient une forte proportion de matière organique puisque la teneur en carbone est de 7,9%<sub>mas</sub>. Les conditions expérimentales sont présentées dans le Tableau 4 et un diagramme des vitesses mesurées a été tracé sur la Figure 10.

**Tableau 4 : Conditions expérimentales pour les tests de corrosion effectués par Angelini et al.**

Eprouvette	Durée (jours)	Teneur en eau	Vitesses $\mu\text{m}/\text{an}$
A	30	a	37
		b	159
	120	a	47
		b	136
B	30	a	234
		b	337
	120	a	145
		b	374
C	30	a	234
		b	290
	120	a	150
		b	201

A : chambre thermostatique à 25°C ; B : chambre climatique 20-50°C ; C : four de laboratoire à 60°C ; a : 100 g de sol dans lequel est ajouté 60 g d'eau du sol I et 30 g d'eau du sol II ; b : 100 g de sol dans lequel est ajouté 90 g d'eau du sol I et 45 g d'eau du sol II

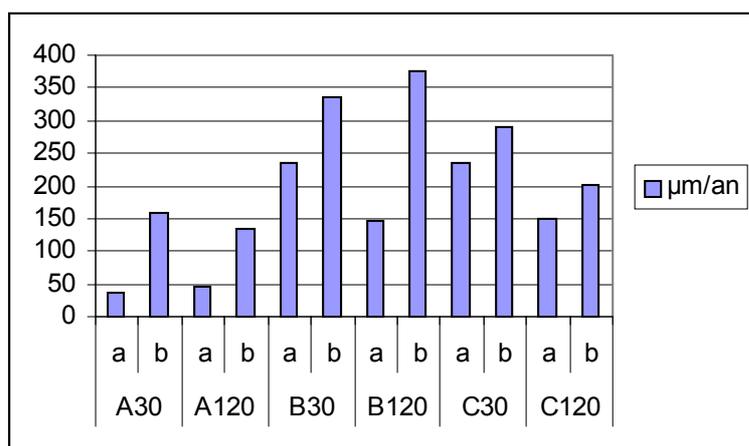


Figure 10 : Vitesses obtenues lors d'expérimentations par Angelini et al.

Les auteurs concluent de cette série d'expérimentations qu'une augmentation de la teneur en eau stimule la formation de produits de corrosion quelles que soient les conditions de vieillissement. De même une hausse de la température conduit à une augmentation de la corrosion. Les conditions cycliques de température favorisent la corrosion par rapport à des conditions statiques (traitements A et B). Enfin ils observent sur les échantillons des différences d'épaisseur des produits de corrosion entre la face supérieure et la face inférieure des éprouvettes qu'ils expliquent par une différence d'apport d'oxygène qui est moindre sur la face du dessous, conduisant à une épaisseur plus faible des produits de corrosion que sur la face supérieure.

En complément de ces informations, les auteurs ont également effectué des prélèvements de produits de corrosion formés sur ces échantillons. Grâce à la diffraction des rayons X et la spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier, ils ont mis en évidence la présence de goethite ( $\alpha$ -FeOOH), d'akaganéite ( $\beta$ -FeOOH, contenant du chlore) et de magnétite ( $\text{Fe}_3\text{O}_4$ ). Ils ne mentionnent pas la présence de sidérite, phase susceptible de se former en milieu carbonaté.

Fell et al. (Fell et Ward, 1998) ont également prélevé des produits de corrosion sur des objets provenant d'un milieu imbibé d'eau par recouvrement saisonnier de terrains archéologiques. Sur ces objets provenant de ces environnements particuliers, ils ont identifié par diffraction des rayons X des agrégats de sulfates, qu'ils précisent être des phases formées préférentiellement en présence d'activité biologique. Il est intéressant de remarquer parmi leurs résultats la présence de sidérite comme composant principal des produits de corrosion

sur certains objets. Cette phase, d'après leur revue bibliographique, est souvent associée à des sulfates lorsque le milieu présente une activité microbologique.

Novakova et al. (Novakova et al., 1997) ont étudié la corrosion d'un clou enfoui depuis le 12<sup>ème</sup> siècle, afin de mieux connaître les mécanismes de corrosion, dans le but d'assurer un traitement de restauration plus adapté. Ils se réfèrent à une étude de Cnaght (Cnaght, 1982) pour décrire les strates rencontrées autour d'un objet archéologique ferreux enfoui. D'après cet auteur, le métal est entouré d'une couche de magnétite claire, puis d'une couche de magnétite plus sombre et enfin du côté du sol, de phases amorphes, mélangées à des minéraux du sol. L'identification des produits de corrosion autour du clou a été réalisée par rapport à cette description : trois couches de produits de corrosion ont été sélectionnées suivant leur couleur différentes et grattées successivement pour être analysées par diffraction des rayons X, spectrométrie Mössbauer et thermomagnétisme. Le schéma suivant reproduit les résultats d'identification des trois couches successives (Figure 11).

$\alpha$ -Fe	$\alpha, \beta, \gamma$ -FeOOH	$\alpha$ -Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	$\alpha$ -Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>
	Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub>	FeCO <sub>3</sub>	FeS <sub>2</sub> FeSO <sub>3</sub> FeSO <sub>4</sub> Fe <sub>3</sub> (PO <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> FeCl <sub>2</sub>

**Figure 11 : Schéma d'identification des produits de corrosion sur un clou du 12ème siècle AD, d'après Novakova et al.**

Malgré le fait que leur méthode de prélèvement n'est pas très sélective, puisque pratiquement tous les produits de corrosion indiqués sur la Figure 11 se retrouvent dans toutes les strates prélevées, cette étude apporte cependant des informations sur deux points. Premièrement, la couche la plus proche du sol contient une majorité de phases contenant du soufre. Il est intéressant de noter que la couche intermédiaire contient de la sidérite FeCO<sub>3</sub> ainsi que la couche la plus proche du métal contient des oxy-hydroxydes de fer et de la magnétite. Deuxièmement, ces phases ont des formes de grains disparates mais ils ont des dimensions fines dans l'ensemble (inférieures à 5 nm). Les auteurs expliquent cette disposition des produits de corrosion par des phénomènes de corrosion bactérienne. Les mécanismes de corrosion se font selon eux en deux temps : la première étape est la formation de produits de corrosion dans un sol aéré, entraînant la formation de  $\alpha$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> et Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>, et la deuxième se produit en conditions désaérées, étape au cours de laquelle les bactéries sulfato-réductrices entrent en jeu et forment des produits sulfurés.

Quelques objets archéologiques ont déjà fait l'objet d'études en vue de la prédiction du comportement à long terme en corrosion de ces métaux.

Les plus anciennes, et celles qui font date en la matière pour les objets en alliages ferreux et cuivreux, sont celles d'Accary (Accary et Haijink, 1983). Les résultats sont présentés sous la forme d'un diagramme en barre présentant des estimations de vitesse de corrosion sur une vingtaine d'objets. Ces estimations ont été calculées à partir de mesures des épaisseurs des produits corrodés mais aucune autre précision n'est apportée sur ce qui est réellement considéré comme produits de corrosion. Il en résulte une fourchette de vitesses de corrosion comprise entre 0,01 et 10  $\mu\text{m}/\text{an}$  pour les alliages ferreux. Ces estimations sont d'autant plus incertaines qu'elles ne font référence à aucune condition précise, que ce soit à propos du milieu d'enfouissement ou des matériaux puisqu'aucune analyse métallographique ne figure dans cette étude.

Un second article de Miller et al. (Miller et Chapman, 1995) reprend les données bibliographiques existantes sur les analogues archéologiques, et notamment celles de Accary (Accary et Haijink, 1983). Les auteurs mentionnent également l'amas de clous d'Inchtuthil, découverte importante pour la corrosion à long terme. En effet des clous ont été enterrés à l'époque romaine en Ecosse, afin d'éviter une récupération de la matière première par l'ennemi. Les clous extérieurs se sont corrodés et ont formé une gangue protectrice qui a préservé ceux de l'intérieur d'un apport extérieur d'oxygène. Ces observations prouvent la possibilité d'établir une protection du métal dans le sol. Cependant ces travaux précurseurs restent très parcellaires et se contentent d'observations simples et d'estimations très générales des vitesses de corrosion.

Les études de Pons (Pons, 2002) sur les analogues archéologiques, précédemment évoquées dans la partie traitant de terminologie, présentent deux approches complémentaires. La première regroupe les caractérisations des produits de corrosion sur des objets archéologiques par des techniques analytiques telles que la microspectroscopie Raman, et la seconde aborde les vitesses de corrosion et le rôle des produits de corrosion dans les phénomènes de corrosion par le biais d'études électrochimiques.

Onze objets ont été étudiés dans cette étude : sept proviennent d'un site de la guerre de 1914-1918, deux d'un site mérovingien (1400 – 1500 ans) et deux d'un site gallo-romain (1725 – 1750 ans). Par l'observation visuelle elle détermine deux grands types de produits de corrosion qu'elle nomme produits de corrosion interne et externe. La couche de produits de corrosion interne est plus foncée que la couche de produits externes qui a un aspect brun-orangé. De plus, les cristaux de quartz sont des marqueurs dont la présence permet de caractériser la couche externe. Les phases identifiées dans ces produits de corrosion sur coupe transversale sont des oxydes et des oxy-hydroxydes de fer. La goethite  $\alpha$ -FeOOH est la phase majoritaire puisqu'elle est observée sur tous les objets, et dans neuf objets sur les onze analysés elle est en contact direct avec le métal. Les produits de corrosion sont composés de fines strates de différentes phases (de l'ordre de la dizaine de micromètres) : goethite, magnétite ( $\text{Fe}_3\text{O}_4$ ), maghémite ( $\gamma$ - $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ) ou ferrihydrite ( $\text{FeOOH} \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$ ). Cependant l'auteure émet un doute sur l'identification formelle de ces deux dernières phases, du fait de la superposition de bandes en spectroscopie Raman, particulièrement dans le cas de mélanges. La présence de lépidocrocite ( $\gamma$ -FeOOH) et d'akaganéite ( $\beta$ -FeOOH) a été très rarement identifiée, dans des zones très localisée. Au sein de la couche de produits de corrosion des composés carbonatés ont été caractérisés : il s'agit d'un hydroxyde carbonaté de fer III amorphe et de calcite, la calcite pouvant former de véritables strates dans les produits de corrosion. Nous nous interrogeons sur le fait que l'auteure n'a pas identifié de sidérite alors que certains milieux semblent contenir des carbonates. Cela peut être dû à une interprétation des spectres Raman sans analyse élémentaire complémentaire qui peut induire une confusion entre la sidérite et la calcite, surtout en cas de mélanges de phases (cf. Chapitre 2 § 3.3). La goethite est également la phase la plus rencontrée à l'extérieur des produits de corrosion internes. Dans la couche externe les produits de corrosion identifiés sont composés essentiellement de goethite mélangée à des cristaux du sol.

L'observation de rouilles vertes carbonatées et chlorurées sur deux objets, ainsi que la présence de ferrihydrite, conduit l'auteure à l'hypothèse de la formation de cette phase intermédiaire dans la formation de magnétite, ajoutant une étape supplémentaire dans le schéma synoptique de Misawa pour l'obtention de la magnétite. Une expérience de Raman in-situ sur la couche interne d'un objet de 1914-1918, met également en évidence la possibilité pour la goethite de se réduire en magnétite, sans parvenir à préciser le mécanisme de cette transformation.

L'auteure résume dans un schéma synoptique (Figure 12) établi à partir de ses observations, ainsi que d'éléments de la littérature, les transformations successives possibles du fer dans les sols à températures ambiantes.

Ces hypothèses restent dans une interprétation classique des faciès de corrosion, notamment en ce qui concerne la succession des degrés d'oxydation du fer lors de la corrosion. Cependant ces transformations ne permettent pas d'expliquer la présence de magnétite dans la goethite, celle de goethite en contact avec le métal, ni celle de phases carbonatées dans les produits de corrosion internes.

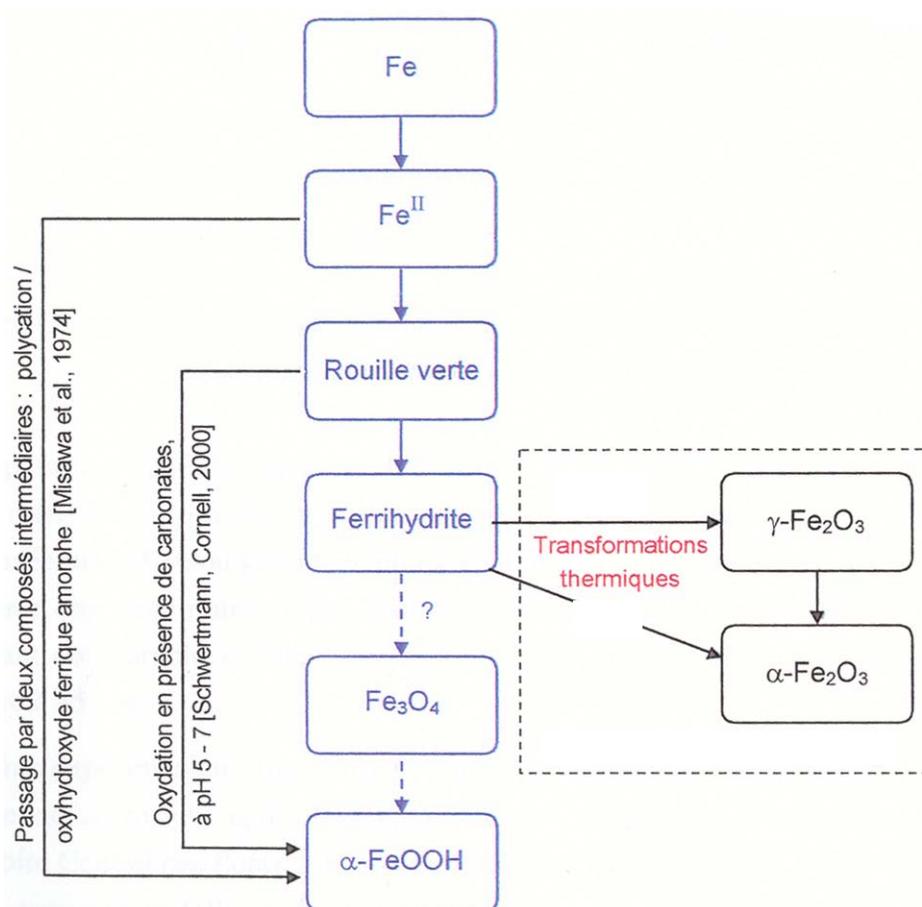


Figure 12 : Evolution des produits de corrosion déduite de l'étude d'objets archéologiques - d'après Pons

Les vitesses moyennes de corrosion ont d'abord été estimées par la mesure d'épaisseur des produits de corrosion internes et externes. Ces vitesses moyennes s'étendent de 0,4 à 22  $\mu\text{m}/\text{an}$ , avec les vitesses les plus grandes pour les objets de 1914 – 1918. L'auteure conclut sur un ralentissement de la vitesses de corrosion, lorsque le système objet-environnement est stabilisé. Afin de déterminer les causes de ce ralentissement de la corrosion, des expériences

en électrochimie sur les objets archéologiques ont été menées. Une première série de tests en chronoampérométrie a permis de déterminer une vitesse instantanée de corrosion d'objets débarrassés de leur couche externe de produits de corrosion, dans de l'eau d'Evian. Pour tous les objets testés, cette valeur de vitesse instantanée est d'environ 30  $\mu\text{m}/\text{an}$ . Selon l'auteure, cette première expérience montre que le ralentissement de la vitesse de corrosion n'est pas dû à la formation de cette couche de produits de corrosion mais plutôt au milieu d'enfouissement. Des expériences de spectroscopie d'impédance électrochimique ont été également mis en place afin de tester la couche de produits de corrosion internes. Celles-ci montrent que cette couche a le comportement d'une électrode poreuse. De plus ce test effectué au potentiel d'abandon dans une solution d'Evian rendue faiblement conductrice par l'ajout de NaCl met en évidence un contrôle de type diffusion pure dans une couche poreuse, tandis que dans une solution d'Evian pure, le transport en phase liquide dans les pores de la couche, ainsi que le transport en phase solide dans les produits de corrosion constituant la couche coexistent. A la vue de ces résultats, il nous semble probable que dans les deux types de solution, ces phénomènes de transport coexistent, cependant la diffusion en phase solide n'est détectable que lorsque le milieu est très résistif, en absence d'ions en solution.

Dillmann et al. (Dillmann et al., accepté) ont étudié les produits de corrosion formés sur des objets archéologiques ayant subi la corrosion atmosphérique sous abri. L'ensemble du corpus rassemblé comprend des objets âgés de 120 à 1600 ans. Des mesures de porosité ont été effectuées par croisement de plusieurs techniques de mesures. Elles montrent que les rouilles de ces objets sont composées de goethite, lépidocrocite et magnétite. Elles sont le plus souvent caractérisées par une part importante (plus de 50 % du volume poreux) de porosité nanométrique ou mésoscopique ( $D < 50 \text{ nm}$ ) tandis que la porosité micrométrique est inférieure à 30 % du volume poreux. La porosité est de l'ordre de 10 % et présente une forte connectivité. Ce sont à ce jour les seules données disponibles sur la porosité de couches de produits de corrosion anciennes.

Le Tableau 5 résume les différentes données sur les vitesses de corrosion extraites de la littérature avec, quand les indications sont données, l'âge des objets et la description du milieu d'enfouissement.

**Tableau 5 : Résumé des données extraites de la littérature sur les vitesses moyennes de corrosion**

Types d'échantillon	Environnement	Datation	Techniques d'estimations de la vitesse de corrosion	Vitesse moyennes de corrosion	Référence
A : lances	Sol détrempe	200 – 500 AD	Radiographie X	0,025 – 1,2 $\mu\text{m}/\text{an}$	(Soerensen et Gregory)
A	3 types de sols : urbain (phosphates, carbonates, chlorures, sulfates) sableux (acide, faible teneur en sels minéraux) loess (neutre ou légèrement alcalin)	NP	Radiographie X	Degré de corrosion : 80 – 100 %  60 – 80 %  40 %	(Gerwin et al.)
A <sup>(a)</sup> et météorites	Non précisé	NP	Mesure d'épaisseur	0,01 – 10 $\mu\text{m}/\text{an}$	(Accary et Haijink)
A <sup>(a)</sup>	Non précisé	NP	Mesure d'épaisseur	0,1 – 10 $\mu\text{m}/\text{an}$	(Miller et Chapman)
E <sup>(b)</sup> (500 jours)	Sableux	-	Perte de masse de métal	32 jours : 59 $\mu\text{m}/\text{an}$ 220 jours : 26 $\mu\text{m}/\text{an}$ 500 jours : 15 $\mu\text{m}/\text{an}$	(Galliano et al.)
A	Limon argileux Limon sableux Limon argilo-sableux	2 <sup>ème</sup> au 19 <sup>ème</sup> siècle AD	Mesures d'épaisseur sur coupes transversales	0,4 – 22 $\mu\text{m}/\text{an}$	(Pons)s
E <sup>(b)</sup> (30 et 120 jours à 25°C)	Sol : matière organique et eaux chlorées	-	Perte de masse de métal	30 jours : 37-159 $\mu\text{m}/\text{an}$ 120 jours : 47-136 $\mu\text{m}/\text{an}$	(Angelini et al.)

(a) A : objets archéologiques, (b) E : échantillons issus d'expérimentations, NP : non précisé

#### 4. Synthèse de la bibliographie

Malgré certaines différences des alliages ferreux anciens avec les aciers contemporains, ceux-ci constituent un intéressant support pour étudier la corrosion à long terme puisqu'ils permettent d'étudier des produits de corrosion anciens. Il est également possible de tirer partie de leur hétérogénéité (inclusions et teneur en éléments mineurs) et observer les évolutions de matériaux différents dans un même milieu. Très peu de publications rapportent la caractérisation du substrat métallique composant les objets étudiés pour la corrosion. Elles ne concluent donc pas sur l'influence que peut avoir la composition ou la structure du métal sur la formation des produits de corrosion. Si l'on confronte tous ces résultats, il en ressort que l'étude de l'influence de la nuance d'acier non ou faiblement allié n'entre en ligne de compte dans aucune d'entre elles.

La comparaison d'études d'approches très différentes sur la corrosion des objets archéologiques nous donne un intéressant état des lieux de ce qui est connu à ce jour sur la corrosion à long terme des alliages ferreux dans les sols. D'après cette revue, il apparaît qu'une première étape du processus de corrosion, avant que l'objet soit enfoui, peut être la corrosion atmosphérique. Il se forme alors une couche de produits de corrosion essentiellement composée de fer III.

De manière générale, la corrosion localisée n'est pas prise en compte sur les études d'objets archéologiques. Il semble sous-entendu que les phénomènes de corrosion sur ces types de nuances sont généralisés, exception faite peut-être de la présence de corrosion bactérienne qui entraîne de la corrosion localement.

Très peu d'études prennent le soin, dans le contexte des objets ou des analogues archéologiques, d'identifier les produits de corrosion formés en fonction du milieu. Les principaux d'entre eux sont la goethite ( $\alpha$ -FeOOH), et la magnétite ( $\text{Fe}_3\text{O}_4$ ), ainsi que dans une moindre mesure la sidérite ( $\text{FeCO}_3$ ). Cette dernière semble associée à des conditions d'enfouissement particulières, notamment celles de la présence de micro-organismes qui occasionnent de plus l'apparition de phases contenant du soufre.

Les études réalisées à partir d'objets archéologiques dans les sols, en vue de mieux cerner les paramètres conduisant à une meilleure conservation de ceux-ci, se sont intéressées au milieu d'enfouissement. Il en ressort que le milieu de corrosion joue un rôle important, et l'influence de son évolution dans le temps a été mise en évidence, particulièrement dans les régions industrielles dont la pollution est néfaste pour la conservation des objets. Mais il est difficile d'établir un profil type des sols passés en revue. En effet, pour chaque étude, des analyses différentes ont été effectuées, et les protocoles expérimentaux ne sont pas toujours détaillés, ce qui rend difficile la comparaison des données. Les mesures les plus courantes sont celles de pH qui varient entre 5 et 7 sur l'ensemble des sols rencontrés. En conclusion sur le rôle du milieu, celui-ci a une influence sur la corrosion mais elle n'est pas quantifiée de manière évidente jusqu'à présent.

Il est difficile, à travers l'ensemble de ces études, de faire le lien entre la corrosion du fer à ses premiers stades (formation des produits de corrosion, stabilité de ceux-ci) et la corrosion à long terme observée sur les objets archéologiques. Le manque d'éléments qui permettent de

faire le lien vient des méconnaissances des sites et de l'évolution de leurs paramètres physico-chimiques qui ont empêché la plupart des auteurs de poser des hypothèses sur les mécanismes de corrosion.

Les études abordant la formation et l'évolution des produits de corrosion du fer dans différents milieux aqueux concluent sur deux types de contrôle de la corrosion. Le premier repose sur les phénomènes de transport dans les couches de corrosion poreuses en milieu aéré. Le deuxième envisage dans les premiers stades de la corrosion la formation d'une couche barrière dense qui limite fortement le transport d'espèces du milieu vers l'interface métal/produits de corrosion. Cependant ces études effectuées sur des durées faibles comparées à l'échelle de temps du stockage des déchets, ne prennent pas en compte l'éventuelle altération des produits de corrosion au cours du temps.

Enfin les études de corrosion sur les objets archéologiques n'associent pas souvent la datation des objets à leur caractérisation, souvent par manque de connaissances sur la durée exacte de l'enfouissement. Quand cela a été possible, des estimations de vitesses de corrosion ont été réalisées, soit sur les objets directement, par mesure d'une perte d'épaisseur, soit à partir des objets par méthodes électrochimiques. La première méthode conduit à l'estimation de vitesses moyennes plus faibles que les secondes, qui conduisent à établir des vitesses instantanées du dernier stade de l'enfouissement. Ces vitesses sont comprises entre 0,1 et 22  $\mu\text{m}/\text{an}$  pour les premières, et 6 et 40  $\mu\text{m}/\text{an}$  pour les secondes. Cette différence provient notamment du système de corrosion testé lors des essais électrochimiques, suivant si celui-ci comprend les produits de corrosion et le sol ou seulement les produits de corrosion. La mesure de perte d'épaisseur a posteriori est difficile et les études qui s'y sont employées n'ont pas utilisé les mêmes méthodes. De plus, des expérimentations d'enfouissement d'éprouvettes d'acier sur site ou en laboratoire par reproduction d'un milieu existant montrent que les vitesses obtenues sur de courtes périodes (500 jours au maximum) sont assez élevées (de 15 à 159  $\mu\text{m}/\text{an}$ ) suivant les conditions établies. Dans l'ensemble, ces vitesses diminuent au cours du temps, dès la première année de test. Mais il ressort également de ces essais que l'estimation de vitesses moyennes de corrosion uniforme ne peut être décorrélée des paramètres concernant le milieu d'enfouissement. Les mesures de vitesses sur le court terme sont plus élevées que celles effectuées en moyenne sur les objets archéologiques. Cependant, les méthodes d'évaluation des vitesses font montre d'une grande disparité d'une étude à l'autre, et bien qu'une fourchette de vitesses de corrosion entre 0,1 et 22  $\mu\text{m}/\text{an}$  a été obtenue de la

compilation des diverses données rassemblées, il est difficile de déterminer si celle-ci est majorante.

En conclusion, cette bibliographie passe en revue les mécanismes d'oxydation du fer du point de vue des réactions électrochimiques, de la formation et de l'évolution des produits de corrosion dans différents milieux connus, ainsi que de l'étude de couches de rouille anciennes, formées sur les objets archéologiques dans des milieux dont l'évolution n'est pas connue.

La grande diversité des résultats ne cache pas le fait qu'aucune étude statistique n'a été réellement entreprise. Il est nécessaire d'effectuer la caractérisation d'un grand nombre d'objets sur plusieurs sites d'enfouissement afin de pouvoir pallier la déficience d'informations sur la nature des produits de corrosion formés, l'influence du milieu et les vitesses de corrosion pour lesquelles il n'existe pas à présent de protocole de mesures.

Dans le cadre du stockage des déchets nucléaires, des tests empiriques ont été menés sur la corrosion de l'acier dans l'argile. Cependant peu d'études des phénomènes de corrosion ont été entreprises. C'est pourquoi le but de cette présente étude est de pallier ce manque en effectuant d'une part une description fine des faciès de corrosion afin d'en tirer des indices sur les mécanismes et d'autre part en déterminant, par des calculs thermodynamiques, la solubilité des phases identifiées dans les produits de corrosion. Le croisement de ces données aboutira à la proposition de mécanismes de corrosion du fer à long terme dans les sols. Une deuxième approche plus technologique visera à établir une méthode d'estimation des vitesses moyennes de corrosion à partir de données analytiques et thermodynamiques.

Pour répondre à ces objectifs, il convient d'utiliser des techniques expérimentales adaptées à l'épaisseur des produits de corrosion formés sur les objets archéologiques. Des outils d'analyse microstructurale seront utilisés de manière complémentaire avec d'autres techniques usuelles d'étude des matériaux. L'ensemble des moyens mis en œuvre devra être intégré dans le cadre d'une méthodologie d'analyse fiable. Ces différents points seront traités dans le chapitre suivant.

## CHAPITRE 2

# MÉTHODES EXPÉRIMENTALES

Le but de ce présent chapitre est double. D'une part il a pour vocation de décrire la terminologie et la méthodologie spécifiques, adaptées aux analogues archéologiques, qui ont été mises en place tout au long de ce travail, et d'autre part, il décrit les techniques analytiques employées dans le cadre de cette méthodologie, leur utilisation et leurs limites. Il a été choisi de les présenter dans cet ordre afin de ne pas surcharger la description de la méthodologie par les considérations sur les techniques d'analyse.

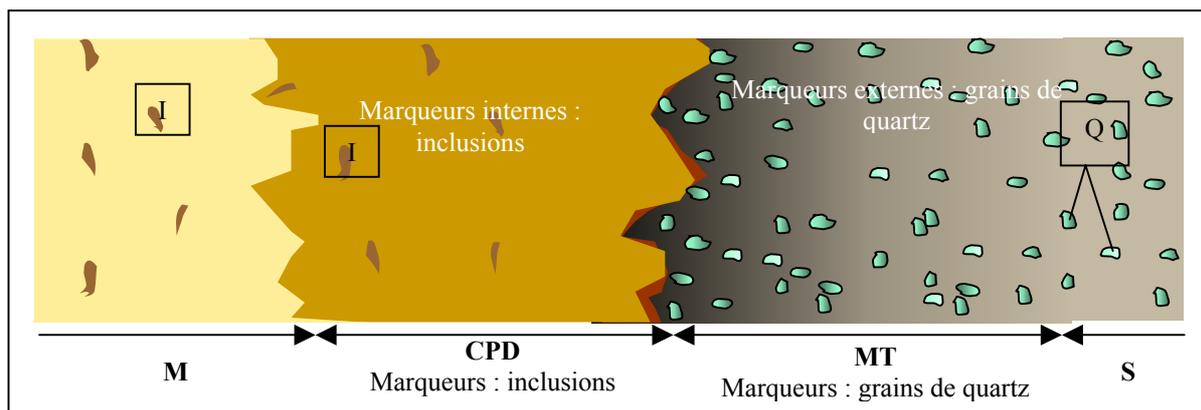
### 1. Méthodologie

Cette partie est subdivisée en deux :

- la première indique la terminologie qui a été adoptée pour les termes spécifiques liées à l'étude de la corrosion, et explicite leur utilisation.
- La deuxième présente en détail le protocole expérimental mis en place pour l'étude.

#### 1.1 Terminologie adoptée pour la description d'une coupe transversale

Le bilan des différents termes employés dans la littérature pour décrire les couches de produits de corrosion (cf. § 3.1 du chapitre 1) montre la diversité du vocabulaire utilisé dans ce domaine. Dans le cadre de cette étude, nous avons utilisé les expressions indiquées sur le schéma de la Figure 1.



**Figure 1 : Représentation schématique d'une coupe transversale d'un objet archéologique en motte**

Le substrat métallique désigné par **M** est formé du métal non corrodé et des inclusions (**I**) qu'il contient. La couche de produits de corrosion directement en contact avec le métal est appelée couche de produits denses (**CPD**), car ce sont les produits de corrosion les plus homogènes, présentant parfois des marqueurs provenant du métal, comme les inclusions. Des grains de quartz (**Q**) sont observés dans la couche suivante. Il a été décidé de la nommer milieu transformé (**MT**) car ceux-ci y sont entourés de phases à forte teneur en fer, plus abondantes que dans le sol (**S**). D'un point de vue macroscopique, les noyaux métalliques sont entourés, d'une part, d'une fine couche sombre correspondant au **CPD**, d'autre part d'un halo couleur brune/orangée, plus étendu, correspondant à ce que nous appelons **MT**. Enfin la coupe peut contenir une partie de sol, c'est à dire le milieu d'enfouissement, qui n'a subi aucune influence de l'objet. Ce modèle basé sur la description d'une coupe transversale sera relié à l'analyse de la distribution élémentaire par profilométrie EDS (cf. paragraphe suivant et chapitre 3), et à la structure des phases cristallines des produits de corrosion par les techniques présentées en début de chapitre.

Ce vocabulaire, introduit par souci de commodité pour la présentation ultérieure des résultats, n'induit aucune connotation de mécanisme de corrosion. Cette sélection de termes a été effectuée après de nombreuses observations réalisées sur les échantillons, et d'après la synthèse des données bibliographiques.

## 1.2 Protocole expérimental

Après préparation et découpe de l'objet, les techniques analytiques sont utilisées en vue de répondre aux deux grandes interrogations posées à l'issue du chapitre 1. La première est liée à la caractérisation du système de corrosion dans le but de rassembler des indices de mécanismes. Elle implique les techniques d'observation, qui renseignent sur la morphologie des différentes parties du système de corrosion, les techniques analytiques élémentaires qui donnent une première idée sur le type de phases en présence, et leur localisation dans l'échantillon, et enfin les techniques d'analyse plus particulièrement destinées à l'étude de la structure des phases cristallines constituant la CPD. La deuxième est liée à la détermination des vitesses moyennes de corrosion des objets archéologiques.

Chaque méthode est explicitée dans les parties 2 et 3 de ce chapitre.

### 1.2.1 Morphologie et caractérisation du système de corrosion

Trois parties du système, à savoir le métal, les CPD et le MT sont caractérisées selon trois approches complémentaires.

Dans une première approche, les coupes transversales sont observées au microscope optique (MO) et au microscope électronique à balayage (MEB) afin de déterminer :

- Pour le **substrat métallique** : propreté inclusionnaire (nombre et répartition), et la présence de phosphore et de carbone après attaque métallographique du métal
- Pour les **CPD et le MT** : morphologie (présence de strates, de liserés, présence et profondeur d'avancées locales au niveau de l'interface métal/produits de corrosion et dans le substrat, épaisseurs des CPD en différents points autour du noyau métallique), repérage de marqueurs internes tels que les inclusions provenant du métal dans les CPD, et de marqueurs externes que sont les grains de quartz.

Le deuxième approche intègre les deux techniques d'analyse élémentaire dont nous disposons (Spectroscopie à dispersion en énergie (abrégée EDS pour Energy Dispersive Spectroscopy) couplée au MEB et la microsonde électronique (abrégée EPMA pour Electron Probe MicroAnalysis)) :

- Dans le **substrat métallique** : dosage des inclusions, repérages des éléments mineurs du métal

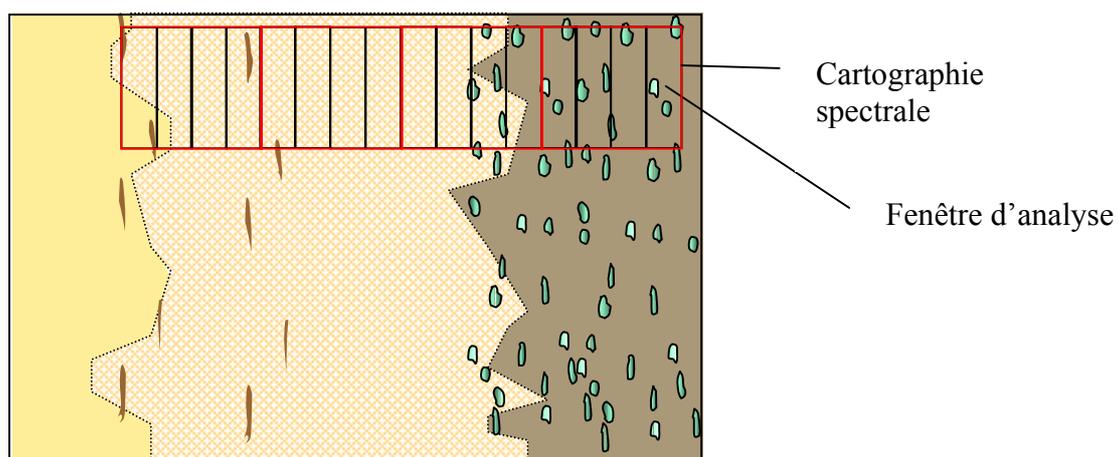
- En ce qui concerne les **CPD** : des pointés sont effectués dans cette zone afin de déterminer les teneurs en fer et en oxygène, du métal vers le sol. L'avantage de l'EPMA dans notre étude est de donner une quantification absolue permettant de doser les éléments autres que le carbone de phases telles que les carbonates (cas de la sidérite,  $\text{FeCO}_3$ ). L'EDS nous a permis d'effectuer des cartographies de répartition élémentaires, très utiles pour localiser les phases composées d'éléments exogènes, tels que le calcium et le soufre, notamment, à l'intérieur des CPD.

La troisième approche s'appuie sur les analyses microstructurales (microdiffraction sous rayonnement synchrotron ( $\mu\text{XRD}$ ) et microspectroscopie Raman ( $\mu\text{Raman}$ )). La complémentarité de ces deux techniques est largement développées dans la partie 3 de ce chapitre, il n'en sera donc pas fait mention dans ce paragraphe. Les outils de caractérisation nous ont permis de déterminer localement, essentiellement dans les CPD, les structures des phases présentes.

Enfin quelques analyses ont été effectuées afin de caractériser le milieu d'enfouissement. Certaines mesures sont réalisées sur le site lors de la fouille (potentiel, pH), alors que d'autres sont faites ultérieurement sur des prélèvements de sol.

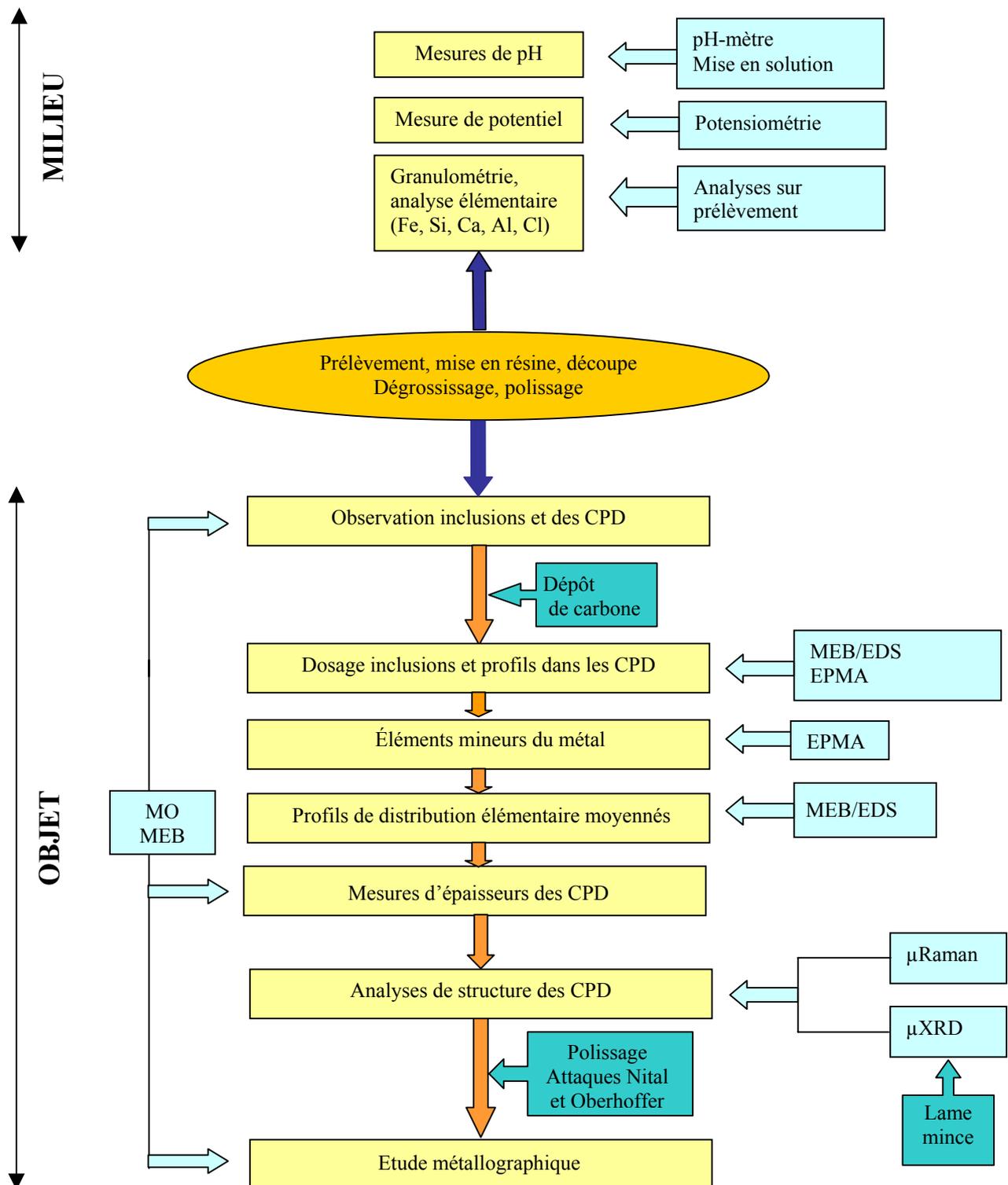
### 1.2.2 Estimation des vitesses

Afin d'estimer les vitesses de corrosion (cf. Chapitre 3), nous avons utilisé l'EDS selon la démarche suivante. Grâce à cette technique, il est en effet possible de réaliser des profils de distribution élémentaire moyens par cartographie spectrale. Sur ce type de cartographie, chaque point d'analyse est réalisé sur une fenêtre d'une centaine de micromètres de large, parallèlement à l'interface métal/oxyde, comme c'est indiqué sur le schéma de la Figure 2. Cette technique analytique particulière permet d'obtenir un profil de distribution moyen qui englobe notamment les grains de quartz. Ainsi, les teneurs de l'ensemble des éléments présents sont moyennées sur un volume choisi.



**Figure 2 : Schéma d'obtention des profils de distribution élémentaire**

Le schéma de la Figure 3 résume le protocole de caractérisation mis en place pour chaque analogue archéologique.



**Figure 3 : Protocole analytique**

Du fait du grand nombre d'échantillons étudiés, il n'était pas possible d'appliquer cette méthodologie de manière systématique sur tout le pourtour de l'objet. Cependant il a été vérifié autant que possible que chaque information recueillie était représentative de l'ensemble de l'objet (Neff et al., 2003 ; Dillmann et al., 2002).

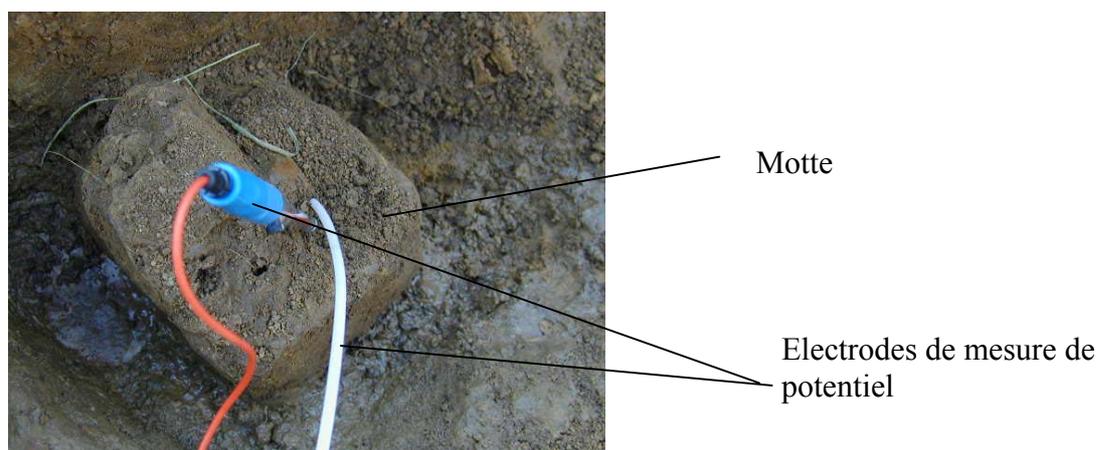
Les deux parties suivantes présentent et discutent d'une part les techniques de prélèvement et de préparation des échantillons et d'autre part, les techniques expérimentales employées lors du suivi du protocole précédemment établi.

## 2. Prélèvement et préparation des échantillons

Les objets sélectionnés proviennent de cinq sites archéologiques différents. La présentation des sites et des objets a été délibérément réservée pour le chapitre suivant car le choix des sites, c'est à dire celui des milieux de corrosion, ainsi que des matériaux constituant les objets, fait partie de la démarche propre à l'étude des analogues archéologiques. Dans cette première partie sont présentées les techniques employées pour le prélèvement et la préparation des échantillons.

### 2.1 Prélèvement et découpe

Comme nous l'avons décrit dans le chapitre 1, la corrosion est associée à un système constitué par le matériau et le milieu. C'est pourquoi chaque objet est prélevé en motte, (Figure 4), et un très grand soin est apporté à ce prélèvement afin de conserver autant que possible le sol autour de l'objet.



**Figure 4 : Prélèvement en motte d'un objet (sur cette photo figure deux électrodes de mesures dont l'utilisation sera décrite dans le paragraphe 2.1 de ce chapitre)**

Au laboratoire, l'objet est ensuite passé à l'étuve à environ 50°C sous vide primaire (10 Pa) pendant deux jours, afin de retirer de l'échantillon l'eau non combinée aux minéraux du milieu. En effet, à cette température, la structure des argiles est conservée, puisque seule l'eau

absorbée entre les feuillets est éliminée (Duchaufour, 1970). Après le séchage, l'objet est moulé à froid en résine de type époxy. Cette opération peut éventuellement être réalisée sous vide afin d'assurer une meilleure pénétration de la résine. Il est ainsi possible d'opérer une découpe de l'objet en motte, afin d'obtenir une section transversale (Figure 5) sur laquelle le métal et les produits de corrosion sont visibles. Dans la mesure du possible, l'objet sera découpé parallèlement au sens de son allongement maximal afin de permettre l'observation de la plus grande surface des inclusions contenues dans le métal non corrodé (cf. chapitre 1 §1.2.1).



**Figure 5 : Macrographie d'une coupe transversale**

Pour compléter les prélèvements sur site, quand cela a été possible, il a été recueilli une certaine quantité de sol, à proximité de l'objet prélevé, mais hors de l'influence de celui-ci. De retour au laboratoire, ces prélèvements sont séchés à l'étuve à 50°C, avant d'être confiés au laboratoire d'analyses de sols de l'INRA<sup>1</sup>, spécialisé dans ce type d'analyses.

## **2.2 Préparation des échantillons pour les analyses**

Les coupes transversales sont préparées, pour toutes les analyses, comme pour des observations métallographiques classiques. La surface des échantillons est dégrossie au papier abrasif carbure de silicium (SiC, grades 80 à 4000) puis polie à la pâte diamantée (3 et 1  $\mu\text{m}$ , lubrifiée à l'éthanol). Il est important, au cours de cette préparation de surveiller, à la loupe binoculaire et au microscope optique, que l'échantillon ne se fissure pas. En effet, celui-ci est composé de matériaux aux propriétés mécaniques différentes (le métal et les produits de corrosion), ce qui induit que l'interface entre ceux-ci est une zone fragile, qu'il convient, si des ruptures apparaissent, de renforcer à l'aide de colle cyanolite au cours de la préparation.

<sup>1</sup> INRA (Institut Nationale de la Recherche Agronomique), Laboratoire d'Analyses de Sols (Arras).

La microdiffraction sous rayonnement synchrotron exige, quant à elle, une préparation spécifique, particulièrement délicate à mettre en œuvre, du fait de la fragilité des échantillons. Des lames minces d'environ 50  $\mu\text{m}$  d'épaisseur sont nécessaires car les analyses sont effectuées en mode transmis (cf. § 2.3.1 chapitre 2). Pour cela, des sections transversales de quelques millimètres d'épaisseur, issus de la découpe d'un objet, sont collées à l'aide de baume du Canada, sur des lames de verre. Elles sont ensuite amincies progressivement sur un papier SiC grade 4000, jusqu'à l'obtention de l'épaisseur requise. La lame mince est ensuite décollée de la lame de verre, par de l'éthanol, afin d'être collée sur du scotch Kapton (film polyamide), transparent aux rayons X.

### **3. Les techniques expérimentales**

Les techniques expérimentales, utilisées pour étudier le substrat métallique des objets et les produits de corrosion formés lors de l'enfouissement, sont présentées selon trois parties. La première concerne les analyses effectuées sur les sols des sites de prélèvement. La deuxième présente les techniques d'observations et d'analyse de composition élémentaires mises en œuvre d'une part pour une approche sur la comparabilité des matériaux, et d'autre part sur la morphologie et la composition des produits de corrosion. Enfin la troisième traite des analyses microstructurales que sont la microdiffraction sous rayonnement synchrotron et la microspectroscopie Raman, techniques utilisées pour déterminer les phases cristallines qui constituent les faciès de corrosion de chaque objet. Cette troisième partie présente en outre une étude comparative de ces deux techniques de caractérisation, qui aboutit à l'utilisation complémentaire de celles-ci, dans le contexte de l'identification de la structure des produits de corrosion des analogues.

#### **3.1 Analyses des sols**

##### **3.1.1 Mesures de pH**

Deux techniques de mesures ont été employées sur les sites. La première consiste à mélanger un volume de sol prélevé à deux volumes d'eau déminéralisée (Duchaufour). Le pH de ce

mélange est mesuré à l'aide d'une électrode de verre, saturée au KCl (3 mol/L) et reliée à un pH-mètre, préalablement étalonné à l'aide de solutions tampon (pH 4, 7 et 10).

La deuxième méthode employée est une méthode de mesure directe : l'électrode de verre est plantée dans le sol, qui est arrosé à l'endroit de la mesure par de l'eau déminéralisée (Figure 6). C'est la méthode qui perturbe le moins la valeur de pH du milieu (Duchaufour).

Une mesure de pH a également été effectuée par laboratoire de l'INRA, selon la norme NF ISO 10390 (1994) après mise en suspension de l'échantillon dans l'eau avec un rapport de 1 à 5 en volume.

Les trois méthodes de mesure de pH décrites ci-dessus ne permettent de mesurer que l'acidité actuelle du sol, comme cela a été précisé dans le chapitre 1 (cf. chapitre 1 § 2.4.1), c'est à dire qu'elles ne prennent en compte que les ions  $H^+$  à l'état libre dans les eaux du sol.

### **3.1.2 Mesure du potentiel du milieu**

Cette mesure n'est valable que si elle est réalisée dans les conditions écologiques du sol (Duchaufour), car la valeur obtenue est fluctuante et dépend des conditions météorologiques et de la température. Elle ne donne des résultats interprétables que dans un sol saturé en eau.

Deux électrodes sont nécessaires pour cette mesure : une électrode de référence, dans notre cas une électrode au calomel saturée (ECS), et une électrode de mesure (en or dans notre cas). Ces deux électrodes sont reliées à un voltmètre sur lequel la valeur de potentiel est lue en millivolts (Figure 6). Les mesures de potentiel ont été effectuées sur un site lors d'une campagne de trois jours, ce qui limite la dérive de l'électrode de référence. Il a été contrôlé que le fritté de l'électrode au calomel n'a pas été altéré par les mesures de potentiel dans le sol.

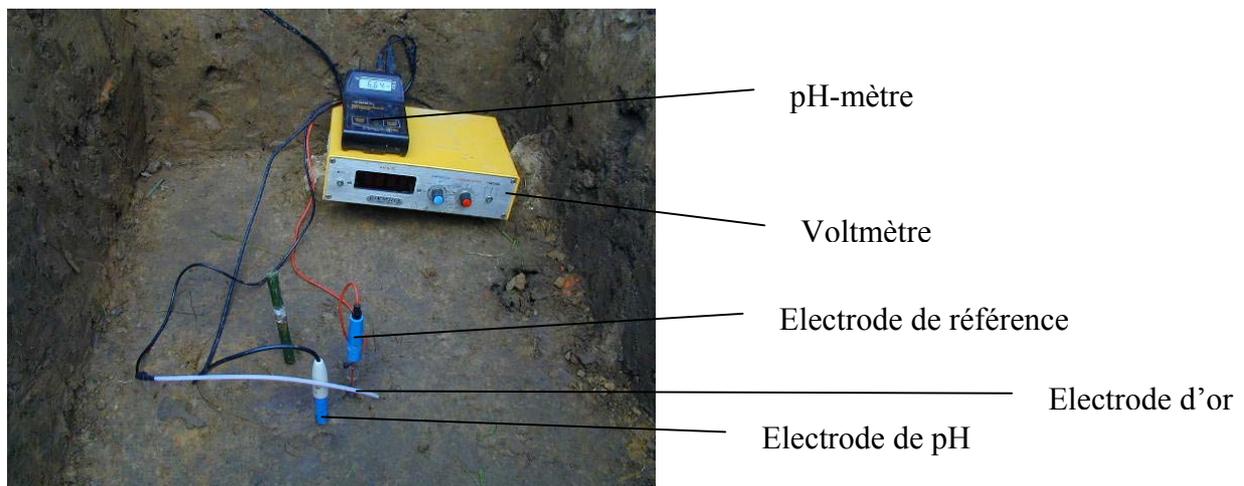


Figure 6 : Appareillage de mesure de potentiel et de pH

### 3.1.3 Analyses de prélèvements de sol

Les analyses de sol, comme nous l'avons mentionné ci-dessus, ont été réalisées par le laboratoire d'analyse de sols de l'INRA. Différents types d'analyses ont été demandés à ce laboratoire :

- Des analyses de la fraction granulométrique, c'est à dire le taux d'éléments grossiers (méthode INRA), ainsi que la granulométrie cinq fractions, du sable grossier à la fraction fine (selon la norme NF X31-107, adaptée par l'INRA)
- Le calcaire total (NF ISO 10693)
- Dans certains cas, les teneurs en certains éléments ont été quantifiées : le fer, le phosphore, le calcium, l'aluminium, le potassium et le magnésium par ICP-AES (après mise en solution à l'aide d'acide fluorhydrique), ainsi que le silicium total par fusion alcaline, et les chlorures solubles dans l'eau par chromatographie ionique (méthodes INRA)

Après cette revue des techniques utilisées pour l'analyse des prélèvements du milieu d'enfouissement, les deux paragraphes suivant s'attachent à présenter celles employées pour l'étude des échantillons proprement dits. Elles sont scindées en deux catégories :

- premièrement, les techniques d'étude de la composition, d'un caractère assez classique,
- deuxièmement, celles liées à la détermination de la structure locale des produits de corrosion à l'échelle du micromètre, point fort de cette étude.

### 3.2 Observations et analyses

Cette partie décrit les deux techniques expérimentales pour l'observation que sont la microscopie optique (MO) et la microscopie électronique à balayage (MEB), et deux techniques d'analyse de composition que sont la spectroscopie à dispersion en énergie (EDS pour Energy Dispersive Spectroscopy) couplée au MEB et la spectroscopie à dispersion en longueur d'onde (WDS pour Wavelength Dispersive Spectroscopy) associée à la microsonde électronique (EPMA pour Electron Probe MicroAnalysis).

#### 3.2.1 Microscopie optique

L'appareil utilisé est un microscope Jenapol avec quatre objectifs à grossissement x3,2, x10, x20 et x50. Les photos ont été réalisées avec un appareil à photos soit argentiques (Olympus), soit numériques (Cool Pix 4500, utilisé avec une résolution de 1600x1200).

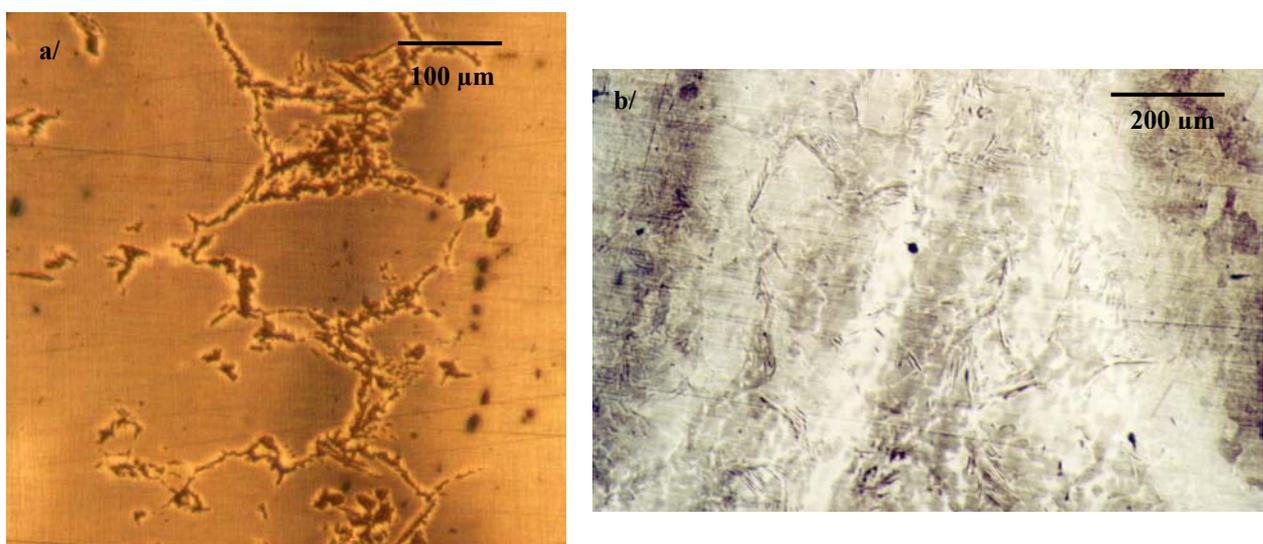
Le microscope optique est l'instrument couramment utilisé en métallographie, notamment après attaque chimique du métal. Deux types d'attaques métallographiques sont réalisées dans notre cas :

- la première, la plus classique, est l'attaque Nital (2 volumes d'acide nitrique concentré pour 100 volumes d'éthanol) ; elle met en évidence la présence et la répartition des carbures dans le métal. Cette attaque permet d'estimer la teneur en carbone de la matrice métallique, par comparaison à un atlas de métallographie (Barralis et Maeder, 1993),
- la seconde, est réalisée à l'aide du réactif d'Oberhoffer dont la composition est donnée dans le Tableau 1.

**Tableau 1 : Composition du réactif d'Oberhoffer (Pokorny et Pokorny, 1994)**

FeCl <sub>3</sub>	30g
CuCl <sub>2</sub>	1g
SnCl <sub>2</sub>	0,5g
HCl	50 cm <sup>3</sup>
C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> OH	500 cm <sup>3</sup>
H <sub>2</sub> O	500 cm <sup>3</sup>

Ce dernier réactif est très utilisé sur les objets ferreux anciens (Stewart et al., 2001, Vega et al., 2003), car il met en évidence la présence de phosphore et/ou d'arsenic, éléments mineurs susceptibles d'être présents dans ce type de matériaux. Il provoque un dépôt de cuivre de façon préférentielle sur les zones de moindre teneur en ces éléments. Il est efficace pour mettre en évidence leurs hétérogénéités de répartition dans la matrice métallique (Figure 7). Cette hétérogénéité de répartition peut être effective à différentes échelles : sur la figure 7 a/, elle apparaît à l'échelle du grain, c'est à dire à une échelle micrométrique, alors que sur la figure 7 b/, se dessinent des bandes d'hétérogénéité de répartition mésoscopique (à l'échelle de la centaine de micromètres).



**Figure 7 : Hétérogénéité de répartition du phosphore, attaque Oberhoffer, micrographies optiques, a/ Echantillon GL 02 05 et b/ Echantillon Caux 02**

Dans cette étude, des analyses élémentaires complémentaires par EPMA permettent de discriminer l'un ou l'autre de ces éléments.

### **3.2.2 Microscope Electronique à Balayage et Spectroscopie en Dispersion d'Energie**

Les principes et fonctionnement de cet appareil sont longuement décrits dans de nombreux ouvrages spécialisés, il ne seront donc pas développés dans ce paragraphe. Pour plus de précisions il est notamment possible de se reporter à l'ouvrage d'Eberhardt (1989).

L'appareil utilisé est un Stereoscan 120 de Cambridge Instruments. Les électrons sont accélérés par une tension de 15 kV. La surface de l'échantillon est rendue conductrice par une

couche de carbone d'environ 15 nm d'épaisseur, afin de permettre l'évacuation des charges qui sinon perturberaient la qualité de l'image. Ces images sont réalisées grâce à un détecteur d'électrons secondaires situé dans la chambre d'analyse.

Le détecteur EDS pour l'analyse de composition, est de type Si-(Li). Ce détecteur est pourvu d'une fenêtre mince en beryllium. Cette configuration du détecteur, ainsi qu'une chaîne d'acquisition numérique performante, autorise des limites de détection basses pour les éléments semi légers. Grâce à ce système les éléments Al, Si, P dans une matrice de fer sont détecté jusqu'à 0,5 %<sub>mas</sub>, avec une erreur d'environ 1% relatif. De plus, il est possible de doser de manière fiable l'oxygène avec une erreur relative de 2% dans les produits de corrosion. Pour la quantification, le détecteur est étalonné sur des échantillons de référence. Afin de se rapprocher au mieux des produits de corrosion ferreux, cet étalonnage est réalisé sur des oxydes de fer : la magnétite ( $\text{Fe}_3\text{O}_4$ ) et l'hématite ( $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ).

Le traitement des observations et analyses est réalisé à l'aide des logiciels IdFix<sup>TM</sup> et Maxview<sup>TM</sup>, conçus par Fondis Electronic.

### 3.2.3 Microsonde électronique

De même que pour le MEB, le fonctionnement de cet appareil n'est pas décrit en détail dans ce paragraphe car beaucoup d'ouvrages y ont été consacrés. En particulier, il peut être utile de se reporter à l'ouvrage d'Eberhardt pour de plus amples précisions.

L'appareil utilisé pour les analyses est une microsonde électronique SX50 de CAMECA du laboratoire de microanalyse CAMPARIS de l'université Pierre et Marie Curie Paris VI. Les mesures ont été effectuées avec une tension d'accélération de 15kV et un courant de sonde de 40 nA. Les dimensions de la fenêtre d'analyse sont de 2x2  $\mu\text{m}^2$  sur l'échantillon. L'appareil est équipé d'un système de détection WDS. Ce type de détecteur est formé plusieurs cristaux monochromateurs, chacun associé à un domaine de longueurs d'ondes spécifique. Le Tableau 2 indique les cristaux analyseurs de la microsonde électronique utilisée.

**Tableau 2 : Cristaux analyseurs du détecteur WDS**

Désignation	Matériau	Domaine énergétique analysé (keV)
LIF	Fluorure de lithium	3,8 <E< 14
TAP	Famille des acides phtaliques	0,59 <E< 2,2
PET	Famille des acides phtaliques	1,7 <E< 6,5
PCI	Cristal multicouche W/Si	0,25 <E< 0,94

Pour chaque élément, il est nécessaire d'effectuer une calibration par rapport à un standard (généralement un oxyde), ce qui permet une quantification absolue de la teneur élémentaire. Une imprécision de l'analyse peut cependant être due à la dérive du courant de sonde, notamment lors de la programmation d'un grand nombre de points en mode automatique.

L'échantillon, placé sur une platine goniométrique doit présenter une surface conductrice, la plus plane possible afin d'augmenter la précision des résultats quantitatifs. Le Tableau 3 indique les limites de détection des éléments contenus dans le métal des objets archéologiques étudiés. Sur ces éléments l'erreur commise sur la mesure est d'environ 4% relatif. Pour la teneur en fer dans les produits de corrosion l'erreur relative est de 1%, et pour l'oxygène de 2%.

**Tableau 3 : Limites de détection dans la matrice métallique**

Elément	Limite de détection (ppm)
Si	120
P	200
S	70
Mn	100

### 3.3 Analyses microstructurales

Le développement des sources de rayonnement synchrotron ces dernières années a autorisé des analyses à des échelles toujours plus petites. Actuellement il est possible de travailler sur des volumes inférieurs au  $\mu\text{m}^3$ . C'est ainsi que des optiques de focalisation comme les capillaires (Engstrom et al., 1995), les miroirs courbes (Newville et al., 1999, Susini, 1995) ou les systèmes Bragg Fresnel (Lai et al., 1995) ont été développés de manière à tirer avantage de

ces nouvelles sources de rayons X. Il est de ce fait possible de caractériser des échantillons de petites dimensions, ou de procéder à des analyses locales, par diffraction X, spectrométrie d'absorption de rayons X ou par fluorescence X.

Les origines de la microanalyse Raman quant à elles datent de 1966 lorsqu'il a été démontré que l'intensité du signal ne diminuait pas avec la taille de l'échantillon comme cela aurait pu être envisagé intuitivement (Barbillat et al., 1999). L'efficacité de ce type de montage est liée d'une part à l'éclairage local plus intense de l'échantillon, et d'autre part au très grand angle solide de l'objectif de collection, si bien que le flux collecté demeure à peu près constant quelle que soit le volume analysé.

Ce développement de l'analyse structurale à l'échelle micrométrique a été mis à profit pour l'étude des produits de corrosion sur les objets archéologiques dont les épaisseurs sont de cet ordre de grandeur. Dans le cadre de cette étude, des analyses en microdiffraction sous rayonnement synchrotron ont été mises en œuvre, de manière complémentaire avec la microspectroscopie Raman. Ces deux approches de l'analyse de structure vont être décrites dans la partie suivante.

### 3.3.1 Microdiffraction sous rayonnement synchrotron ( $\mu$ XRD)

#### a/ Principe de la diffraction des rayons X

Les rayons X incidents envoyés sur un réseau cristallin sont réfléchis par les plans d'atomes le composant (Nenner et al., 1996). L'interférence des ondes cohérentes diffusées par chaque atome suit la direction donnée par la loi de Bragg :

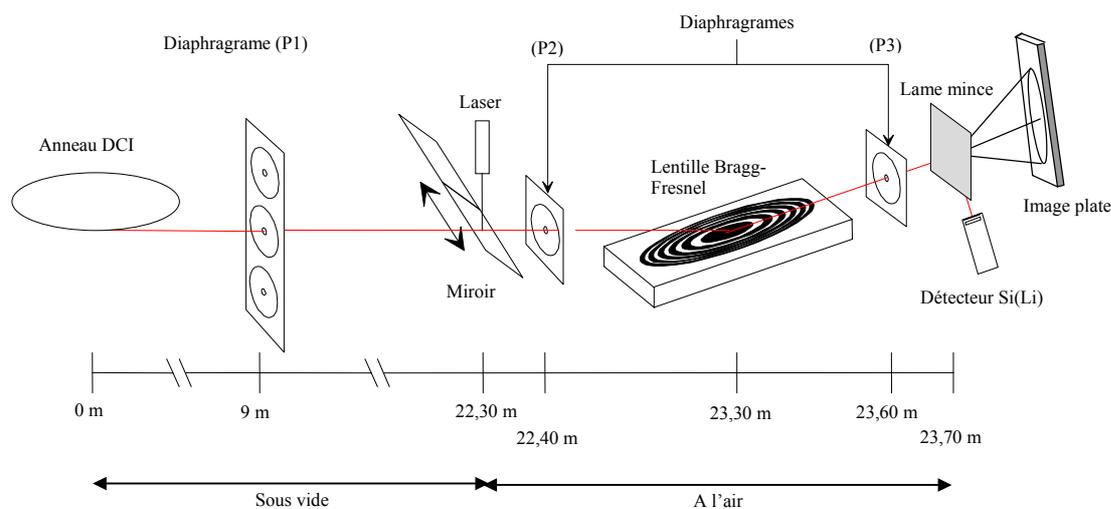
$$n \lambda = 2 d_{hkl} \sin \theta$$

où  $\lambda$  est la longueur d'onde du rayonnement incident,  $\theta$  l'angle entre le rayonnement incident et le plan diffracté (hkl),  $d_{hkl}$  la distance entre deux plans (hkl) et n un facteur de proportion entier positif.

La longueur d'onde des rayons X est du même ordre de grandeur que la distance entre atomes dans la matière (de l'ordre de l'angström), ce qui induit la formation de taches de diffraction sur un détecteur adapté aux rayons X.

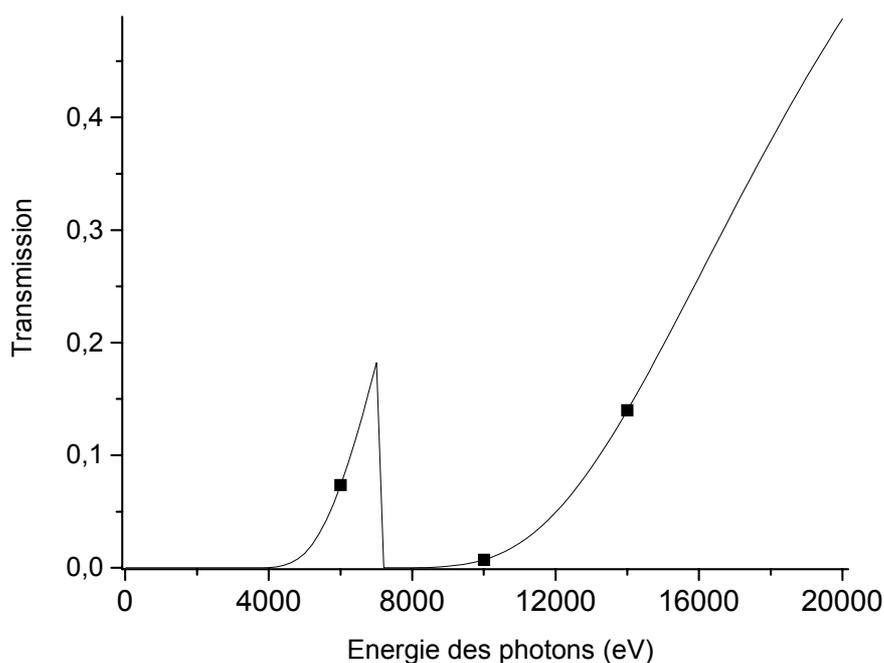
b/ Ligne de lumière D15 (DCI, LURE)

Les manipulations en  $\mu$ XRD ont été réalisées sur la ligne D15 du LURE (Laboratoire pour l'Utilisation du Rayonnement Electromagnétique, Orsay) sur l'anneau DCI (Chevallier et al., 1996). La ligne D15 et le montage expérimental sont représentées sur la Figure 8. Le faisceau délivré par l'élément de courbure de l'anneau DCI est focalisé et monochromatisé par une lentille multicouche de Bragg-Fresnel (BFML) carbone/tungstène (Dillmann et al., 1997). Dans ce type de système optique, la multicouche agit comme un réflecteur de Bragg, et assure la monochromatisation du faisceau polychromatique incident. La zone de Fresnel gravée sur le substrat de la multicouche permet la focalisation du faisceau X réfléchi. Le faisceau de photons obtenus à la sortie de DCI étant trop large, des diaphragmes (P1) ont été ajoutés en amont de la lentille, afin de simuler une source plus petite. Selon le diaphragme utilisé (50, 100, 400  $\mu\text{m}$ ), il est possible d'obtenir un faisceau de 3 à 20  $\mu\text{m}$  de diamètre. Après la fenêtre de béryllium qui isole la partie sous vide du reste du montage qui est à l'air, un second diaphragme (P2, 200  $\mu\text{m}$  de diamètre) est installé avant la lentille. Le rôle de ce diaphragme est d'éliminer une partie des photons diffusés. Enfin pour éliminer complètement le faisceau diffus et couper l'ordre zéro non diffracté de la BFML, un troisième diaphragme de 50  $\mu\text{m}$  de diamètre (P3) est positionné après la lentille.



**Figure 8 : Montage expérimental de la ligne D15**

La collecte des rayons X diffractés par l'échantillon est effectuée en mode transmis. Afin de déterminer l'énergie adaptée aux analyses, ainsi que l'épaisseur des lames minces à préparer, la connaissance de la quantité de rayons X absorbée par la matière est nécessaire. Il est possible d'obtenir sur D15 des énergies de 6, 10 ou 14 keV. La Figure 9 montre la transmission des rayons X à travers 50 micromètres de magnétite en fonction de l'énergie incidente. D'après cette figure, le rendement pour un faisceau incident de 6 keV n'est que de 7%. De plus, du fait de la proximité du seuil d'absorption du fer, le pourcentage de photons transmis pour une énergie incidente de 10 keV, est de moins de 5. Il apparaît donc que l'énergie la plus avantageuse pour l'étude des produits de corrosion du fer est 14 keV pour des lames d'épaisseur de 50 micromètres. Dans ces conditions, le rendement est d'environ 15%. Il est évident que plus les lames sont minces, plus ce rendement augmente. En revanche, la difficulté de préparation augmente d'autant. Cette préparation fait l'objet d'un compromis entre la tenue du matériau et son absorption.



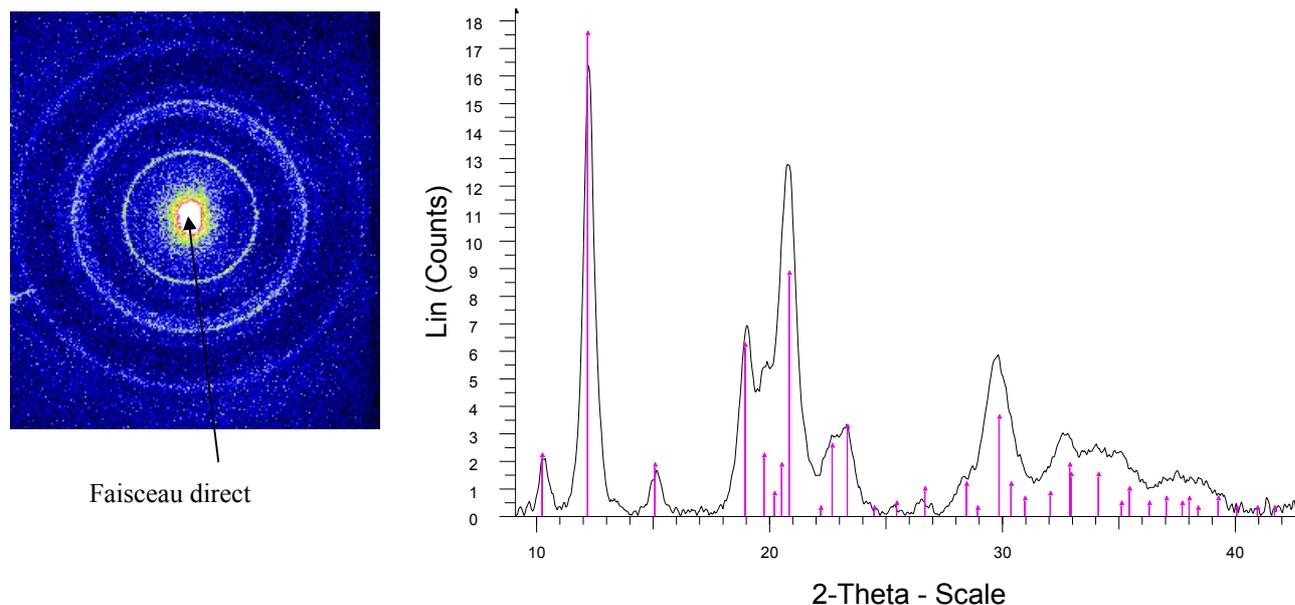
**Figure 9 : Energie transmise à travers un échantillon de magnétite de 50 micromètres d'épaisseur en fonction de l'énergie incidente (les trois points indiquent les énergies de 6, 10 et 14 keV délivrées sur D15)**

Ainsi, des photons centrés autour de 14 keV ( $\lambda = 0,08857$  nm) ont été sélectionnés. La taille du faisceau de  $20 \times 20 \mu\text{m}^2$  est un compromis entre une petite dimension de fenêtre d'analyse et un nombre de photons incidents suffisants pour le rendement de la manipulation, contrôlé par le temps de pose par analyse.

Les repérages sur l'échantillon sont effectués à l'aide d'un microscope optique. Les spectres de diffraction sont recueillis sur un détecteur bidimensionnel de type *image plate* (FUJI), placé derrière l'échantillon. Ce détecteur est positionné à une distance d'environ 10 centimètres de la lame mince, ce qui permet de recueillir tous les photons diffractés suivant les directions correspondant aux valeurs  $2\theta$  des produits de corrosion du fer (oxydes et oxyhydroxydes de fer, ainsi que des phases exogènes telles que les carbonates). Le temps de pose adopté pour chaque point est de 30 minutes. De manière simultanée, il est possible de recueillir le signal de fluorescence X émis par l'échantillon grâce à un détecteur Si-(Li) positionné à  $90^\circ$  par rapport au faisceau incident.

Le signal du détecteur image plate est ensuite numérisé à l'aide d'un scanner MOLECULAR DYNAMIC (taille de pixel :  $100 \times 100 \mu\text{m}^2$ ) et des cercles de diffraction peuvent être visualisés en 2D. On peut y détecter éventuellement des effets de texture des phases identifiées. Les cercles de diffraction sont intégrés circulairement grâce au logiciel FIT2D développé à l'ESRF (European Synchrotron Radiation Facility) (Hammersley et al., 1996). Dans le cadre de cette étude, il convient de préciser que la taille des grains des produits de corrosion analysés est suffisamment petite pour considérer que ceux-ci sont répartis de manière aléatoire dans le volume analysé ( $20 \times 20 \times 50 \mu\text{m}^3$ ) ; ceci équivaut à diffracter une poudre. L'échantillon de référence utilisé pour obtenir la distance échantillon/détecteur entre l'image plate et le point focal de la lentille est une poudre de silicium. Il est également nécessaire à la correction de la non orthogonalité de l'image plate par rapport au faisceau incident.

Après corrections et intégration, des spectres de diffraction  $I = f(2\theta)$  sont obtenus. Ils sont comparés avec des positions de pics de références fournies par la base de données JCPDF consultée grâce au programme Diffract+. La Figure 10 montre un exemple de diagramme de diffraction obtenu sur D15 et le spectre  $I = f(2\theta)$  correspondant.



**Figure 10 : Spectre diffraction 2D et spectre correspondant intégré, 14 keV, 20x20  $\mu\text{m}^2$ , ligne verticale : Goethite (JCPDF 81-464)**

En premier lieu, l'erreur générée sur la mesure de la distance échantillon/détecteur est compensée par une correction de l'origine des angles  $2\theta$ . Quant à l'incertitude sur  $d$ , elle a été calculée par dérivation de la loi de Bragg. Il est obtenu la formule suivante :

$$\Delta d/d = \Delta\lambda/\lambda + \Delta\theta \cdot \cotan\theta$$

La bande passante  $\Delta\lambda/\lambda$  de la multicouche est d'environ 2%. De plus, le programme d'intégration circulaire opère avec un pas de  $0,04^\circ$  pour un détecteur placé à 10 mm de l'échantillon. L'erreur angulaire est donc de 0,01 ( $\Delta\theta$ ). La résolution en  $d$  s'exprime alors de la manière suivante :

$$\Delta d/d = 0,04 + 0,01 \cdot \cotan\theta$$

### c/ Limites de la $\mu\text{XRD}$

Si la diffraction classique des rayons X est une méthode bien éprouvée, son application à des échelles micrométriques revêt certaines limites qui sont au nombre de quatre. Les trois premières sont dues aux caractéristiques de la ligne D15 du LURE, et la dernière est liée à la méthode de caractérisation en elle-même :

1. la préparation des échantillons est délicate, et les temps de pose par point sont élevés (30 minutes)

2. la résolution en  $2\theta$  sur les spectres est plus faible que pour des spectres de diffraction X classique, qui est usuellement de  $0,01^\circ$ , ce qui peut poser des problèmes pour la distinction de certaines phases
3. la taille du faisceau ne peut pas être réduite à moins de  $20 \times 20 \mu\text{m}^2$  sous peine de diminution trop importante de la quantité de photons du faisceau incident
4. la détection des phases amorphes est difficile par cette technique. Il est cependant possible d'observer une raie large sur les spectres de  $\mu\text{XRD}$ , caractéristique de la présence de telles phases

### 3.3.2 Microspectroscopie Raman ( $\mu\text{Raman}$ )

#### a/ Principe

L'effet Raman a été découvert par Raman et Krishnan en 1928 lors de l'étude de la diffusion de la lumière par les liquides (Barbillat et al., 1999). Cet effet est bien connu ; nous allons cependant en rappeler les principes.

Lorsqu'un échantillon est soumis à une excitation monochromatique dont la fréquence est bien supérieure à la fréquence de vibration des liaisons moléculaires, une fraction des photons est absorbée et réfléchi. Une fraction plus faible de ces photons est diffusée dans toutes les directions de l'espace. Parmi ces photons diffusés, la plupart ont la même fréquence que le rayonnement exciteur, il s'agit d'une diffusion élastique (diffusion de Rayleigh). Moins d'un millième des photons sont diffusés à une fréquence différente de celle du faisceau incident : ce phénomène de diffusion inélastique est appelé diffusion Raman.

Si la fréquence  $\nu_d$  des photons diffusés est inférieure à la fréquence  $\nu_0$  du rayonnement exciteur, il s'agit de la diffusion Raman Stokes, et si  $\nu_d$  est supérieure, le phénomène est appelé diffusion Raman anti-Stokes.

Sur un spectre Raman, chaque raie ou bande peut être caractérisée par :

1. sa position dans le spectre, que l'on peut relier à la fréquence d'un mode de vibration
2. son intensité, liée au nombre de molécules diffusantes, ainsi qu'au mode de vibration considéré
3. dans le cas d'un monocristal, son état de polarisation renseigne sur la symétrie du mode correspondant

Sur les spectres Raman, il est d'usage d'utiliser le nombre d'onde (exprimé en  $\text{cm}^{-1}$ ), directement proportionnel à la fréquence  $\nu$  en abscisse. Le spectre est référencé par rapport au nombre d'onde du rayonnement excitateur afin de s'affranchir de celui-ci. Par convention les spectres sont représentés de manière à ce que les décalages des raies Stokes, qui sont les raies les plus intenses, soient positifs.

D'un point de vue pratique, une installation de spectroscopie Raman comprend :

- Une source laser focalisée sur l'échantillon à analyser grâce à un système optique
- Une optique de collection de la lumière diffusée
- Un spectromètre lié à une chaîne d'acquisition et de traitement des données

#### b/ Appareillage utilisé

Les analyses ont été réalisées sur un spectromètre Raman Jobin-Yvon Horiba (LabRam Infinity) appartenant au LADIR/C2RMF<sup>2</sup> dans le cadre du GdR Chimart (Figure 11). Deux sources laser sont intégrées au spectroscopie. Lors de cette étude, un laser Nd : YAG doublé émettant dans le vert à 532 nm a été utilisé. Un microscope Olympus permet de focaliser le faisceau laser sur la zone à analyser. Le spectromètre est constitué d'un réseau 1800 traits et disperse la lumière en intervalles de longueur d'onde. Il est relié à un détecteur multicanal CCD (Charged Coupled Device) qui comptabilise simultanément les photons diffusés pour chacun des intervalles de longueur d'ondes. Ce détecteur CCD amplifie et convertit le signal lumineux en signal électrique. La résolution du spectromètre est d'environ  $2 \text{ cm}^{-1}$ .

Un filtre interférentiel Notch (filtre holographique) est placé dans le montage afin d'éliminer la longueur d'onde de la radiation excitatrice. Pour moduler la puissance de l'excitation, il est possible d'intercaler devant le laser une série de filtres de différentes densités, selon la puissance désirée. L'acquisition est réalisée grâce au logiciel Labspec (Jobin-Yvon Horiba).

---

<sup>2</sup> LADIR : Laboratoire de Dynamique interactions et Réactivité, UMR 7075 CNRS - Université Pierre et Marie Curie Paris VI, 2 rue Henri Dunant, 94320 Thiais.

C2RMF : UMR CNRS 171, 6 rue des Pyramides, 75041 Paris cedex 01

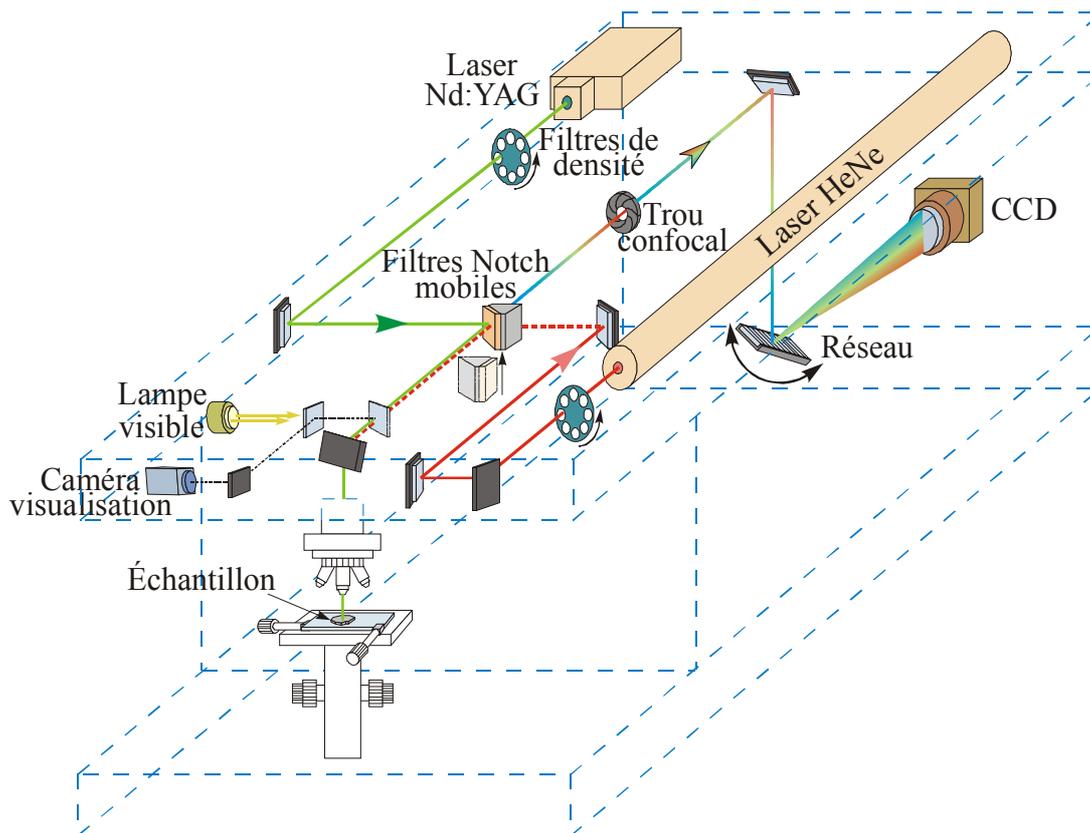


Figure 11 : Schéma de principe de la microsonde Raman Labram infinity (schéma L. Bellot-Gurlet)

Une caméra CCD permet de visualiser les échantillons positionnés sur la platine du montage. Les objectifs utilisés pour les repérages et la focalisation sur l'échantillon ont des grossissements de  $\times 10$ , et  $\times 50$  et  $\times 100$  longue frontale (Leitz). La puissance de l'onde excitatrice dépend d'une part de la focalisation, et d'autre part du filtre de puissance mis en place lors de l'analyse. Pour l'objectif  $\times 100$ , le Tableau 4 regroupe les puissances mesurées au niveau de l'échantillon en fonction du filtre de puissance utilisé. Pour cet objectif, le diamètre de la zone analysée est d'environ  $3 \mu\text{m}$  de diamètre.

Tableau 4 : Puissance mesurée sur l'objet en fonction du filtre de puissance, laser 532 nm, objectif  $\times 100$

Filtre	P (mW)
Sans	5,20
D 0,6	1,4
D 1	0,42
D 1,3	0,21
D 2	0,06
D 3	0,005

Pour cette technique de caractérisation, les échantillons ne nécessitent pas de préparation particulière, nous avons effectué pour ces analyses des préparations de métallographie (cf. § 1.2 du chapitre 2).

c/ Identification de phases des produits de corrosion

- Oxydes et oxy-hydroxydes de fer

Pour la technique Raman, il n'existe pas de base de données de références soumise à des normes de qualité. C'est pourquoi, une étude bibliographique des phases susceptibles d'être identifiées est nécessaire en préambule de toute analyse.

Ces références sont issues de publications pouvant traiter de deux types de sujets. Le premier correspond aux publications spécifiques à l'identification de phases par la technique Raman, et le deuxième à celles traitant de leurs applications.

Dans ce premier type d'études, De Faria et al. (Faria et al., 1997), ont étudiés la caractérisation d'oxydes et oxy-hydroxydes de fer. Ils ont non seulement collectés des spectres de standard préalablement identifiés par diffraction des rayons X, mais aussi étudié l'influence de l'échauffement de l'échantillon dû au laser sur le comportement de ces phases. Beattie et al. (Beattie I. R. et Gilson T. R., 1970) ont effectué une étude sur un monocristal d'hématite, ce qui leur a permis d'identifier le spectre de ce composé, mais également de déterminer les modes de vibration associés à chaque pic.

Le deuxième type de publications comporte les études de produits de corrosion d'alliages ferreux à l'aide de la technique Raman. Afin de rassembler des références d'articles d'applications du Raman, et particulièrement de sujet traitant de la corrosion, nous nous sommes basés sur les travaux de Pons (Pons, 2002) et l'article d'Oblonsky et Devine (Oblonsky et Devine, 1995). Ces publications sont assez nombreuses (Bersani D. et al., 1999 ; Boucherit et al. 1989 ; Boucherit et al., 1991 ; Dünnwald J. et Otto A., 1989 ; Nauer et al., 1985 ; Oh et al., 1998 ; Ohtsuka T. et al., 1986 ; Sousa et al., 2000 ; Thibeau et al., 1978 ; Thierry et al., 1991) et contiennent un grand nombre de données. Parmi celles-ci, Oh et al. et Nauer et al. ont caractérisé des standards dans l'optique d'une étude de la corrosion d'alliages ferreux.

Les références des spectres des oxydes et oxy-hydroxydes principaux, issues de ces études, sont rassemblés dans le Tableau 5.

Tableau 5 : Bandes Raman de la magnétite, maghémite, hématite, goethite, akaganéite, lépidocrocite

Références bibliographiques	Oh et al. (1998)	Boucherit et al. (1989)	Boucherit et al. (1991)	De Faria et al. (1997)	Sousa et al. (2000)	Ohtsuka et al. (1986)	Beattie et al. (1970)	Thibeau et al. (1978)	Thierry et al. (1990)	Bersani et al. (1999)	Nauer et al. (1985)	Dünnwald et al. (1989)
<b>Magnétite, Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub></b>												
Déplacement Raman (cm <sup>-1</sup> )				302	302					311		298
												319
				513	513							418
	532			534	534	540			550	541		550
								613				
	<b>667</b>			<b>663</b>	<b>663</b>	<b>665</b>		<b>663</b>	<b>670</b>	<b>666</b>		<b>676</b>
				1322								
<b>Maghémite, γ-Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub></b>												
Déplacement Raman (cm <sup>-1</sup> )					137							
					157							
					182							
					225							
					255	265			263			
					282	300						
		350	350	350	350	345			350			
	<b>381</b>					395			380			
	486				480							
		505	505	500	500	515			505			
					625							
					653	<b>645</b>			<b>650</b>			
	670	<b>660</b>	<b>660</b>			<b>670</b>						
	<b>718</b>	<b>710</b>	<b>710</b>	<b>700</b>	<b>714</b>	<b>715</b>			<b>740</b>			
					1160							
				1378								
	1425				1440							
				1576								
<b>Hématite, α-Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub></b>												
Déplacement Raman (cm <sup>-1</sup> )	<b>226</b>			<b>225</b>		<b>225</b>	<b>226</b>	227	<b>225</b>	227		
	245			247		245	245	245	247	246		
	<b>292</b>			<b>293</b>		<b>295</b>	<b>293</b>	293	299	294		
				299				298		300		
	411			412		<b>415</b>	<b>413</b>	414	<b>412</b>	413		
	497			498		500	500	501	500	499		
	612			613		615	612	612	613	613		
										659		
										818		
										1049		
										1103		
						1320				1318		

Références bibliographiques	Oh et al. (1998)	Bouchert et al. (1989)	Bouchert et al. (1991)	De Faria et al. (1997)	Sousa et al. (2000)	Ohtsuka et al. (1986)	Beattie et al. (1970)	Thibeu et al. (1978)	Thierry et al. (1990)	Bersani et al. (1999)	Nauer et al. (1985)	Dünwald et al. (1989)
<b>Goethite, <math>\alpha</math>-FeOOH</b>												
Déplacement Raman ( $\text{cm}^{-1}$ )	205											
	247			243		245			250	247		248
	<b>300</b>			<b>299</b>		300		298	300	300	<b>299</b>	303
	<b>386</b>			<b>385</b>		<b>390</b>		<b>397</b>	<b>385</b>	<b>386</b>	<b>397</b>	<b>397</b>
	418					420		414				
	481			479		480		474	470	483	479	485
	549			550		550		550	560	549	550	554
				685		685					685	680
				993							1003	1002
												1120
												1255
<b>Akaganéite, <math>\beta</math>-FeOOH</b>												
Déplacement Raman ( $\text{cm}^{-1}$ )	<b>314</b>	<b>310</b>									330	
	<b>380</b>	<b>386</b>	400								415	
		497										
	549	538										
	722	723	<b>725</b>								<b>745</b>	
<b>Lépidocrocite, <math>\gamma</math>-FeOOH</b>												
Déplacement Raman ( $\text{cm}^{-1}$ )	219											
	<b>252</b>			<b>245</b>				<b>252</b>	<b>252</b>		<b>252</b>	<b>255</b>
	311											
	349											
	<b>379</b>			<b>373</b>				380	380		380	380
				493								
	528			522							526	528
	648			650							650	654
				719					660			
												1054
			1303							1307	<b>1307</b>	

Les caractères gras indiquent les principales bandes ou principaux pics de chaque phase

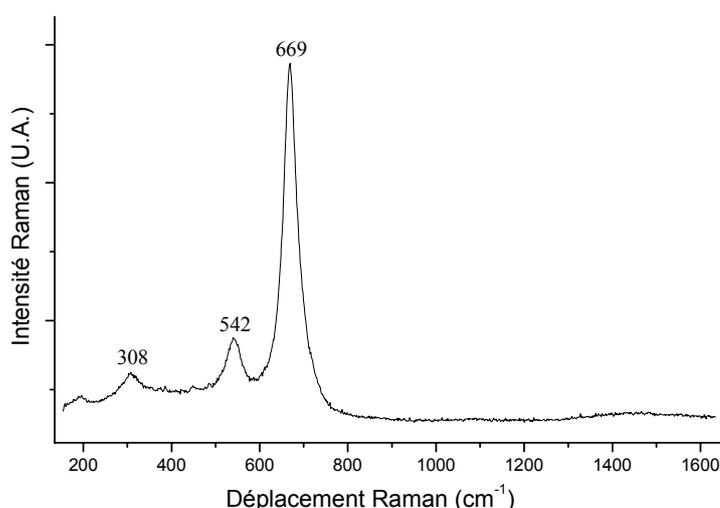
Dans ce tableau, les données recueillies s'étendent sur une période allant de 1970 à 2000, ce qui rend la comparaison des spectres difficiles étant donné la disparité des appareillages utilisés, compte-tenu de la forte évolution des techniques Raman ces dernières années. De plus, la provenance des échantillons identifiés dans ces différents travaux (poudres synthétiques commerciales, poudres synthétisées ou minéraux naturels) peuvent introduire des variations supplémentaires sur les décalages Raman et leur intensité. C'est pourquoi il est intéressant de connaître non seulement les positions des bandes données sous forme de tableaux, mais aussi de visualiser les spectres obtenus. Parmi les publications citées précédemment, celles de Ohtsuka et al. et Thibeu et al. ne comportent pas de spectres mais indiquent les positions des pics sous forme de tableaux, et Thibeu et al. présentent des spectres de faibles résolutions.

Malgré la diversité des sources, l'ensemble de ces données concordent sur un certain nombre de pics explicités pour chaque composé dans les paragraphes ci-après. De plus, afin de compléter ce recueil de références bibliographiques, des spectres références ont été collectés sur notre appareil quand nous disposions des standards des phases correspondantes. Il est important dans ces cas de figures de posséder des échantillons de poudres les plus fines possibles car ceci permet de moyennner les effets d'orientation, et par conséquent, de se

rapprocher de la nature des échantillons archéologiques.

### Magnétite

Pour la magnétite, le pic principal est situé autour de  $666\text{ cm}^{-1}$ . Les pics moins intenses sont aux alentours de  $534$  et  $300\text{ cm}^{-1}$ , avec des valeurs qui diffèrent légèrement suivant les sources, le pic à  $300\text{ cm}^{-1}$  étant le moins souvent identifié. Le spectre que nous avons réalisé sur une poudre de référence Merck puratronic (Figure 12) indique un pic principal à  $669\text{ cm}^{-1}$ , et deux bandes moins intenses à  $542$  et  $308\text{ cm}^{-1}$ , en bon accord avec les données de la littérature.



**Figure 12 : Spectre de magnétite, objectif x100, puissance de 0,06 mW, 1 h**

### Maghémite

D'après la littérature, le spectre de la maghémite a un pic principal situé autour de  $700\text{ cm}^{-1}$ . D'après De Faria et al., dont le spectre est présenté sur la Figure 13 a/, ce pic est en fait une bande large qui présente deux épaulements autour de  $650$  et de  $700\text{ cm}^{-1}$ . Ceci est confirmé par Sousa et al., qui identifient la maghémite par une bande large autour de  $700\text{ cm}^{-1}$  (Figure 13 b/). L'étagement des valeurs de la littérature autour de ce pic à  $700\text{ cm}^{-1}$  va dans le sens de l'émission d'une bande large et structurée pour le spectre de cette phase. Pour De Faria et al., deux autres pics de moindres intensité la caractérisent :  $350$  et  $500\text{ cm}^{-1}$  (Figure 13). Enfin sur ce spectre montré par De Faria et al., apparaît une bande très large et très peu intense vers  $1400\text{ cm}^{-1}$ , et que certains auteurs ont considéré comme une bande caractéristique de la maghémite (cf. Sousa et al. (Sousa et al., 2001) assistés de De Faria).

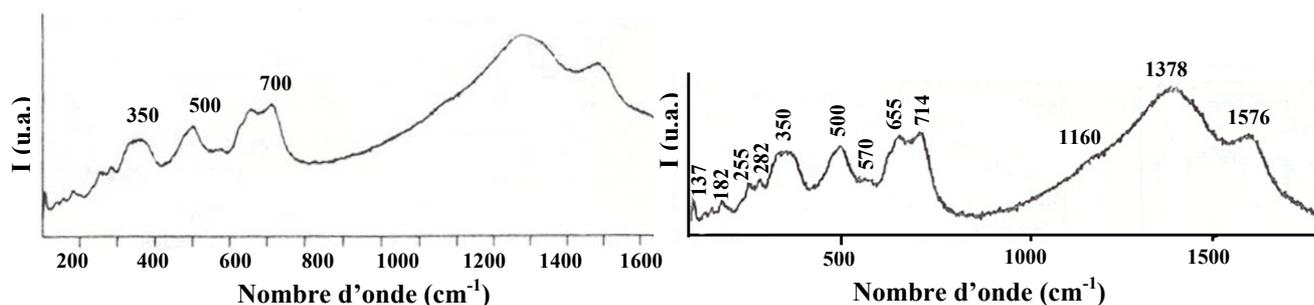


Figure 13 : Spectre de la maghémite a/ d'après De Faria et al. b/ d'après Sousa et al. (2001)

### Hématite

Toutes les références s'accordent pour considérer les pics à 225 et à 295  $\text{cm}^{-1}$  de l'hématite comme les plus intenses. Elles sont moins unanimes sur le pic à 413  $\text{cm}^{-1}$ , présent sur tous les spectres d'hématite, mais pas toujours classé parmi les pics de plus forte intensité. Une explication à ce phénomène est la différence d'intensité relative des pics engendrée par l'orientation des cristaux qui modifie les intensités relatives, comme l'illustre l'étude d'un monocristal d'hématite effectuée par Beattie et al. Notre spectre de référence réalisé sur une poudre Merck puratronic est présenté sur la Figure 14.

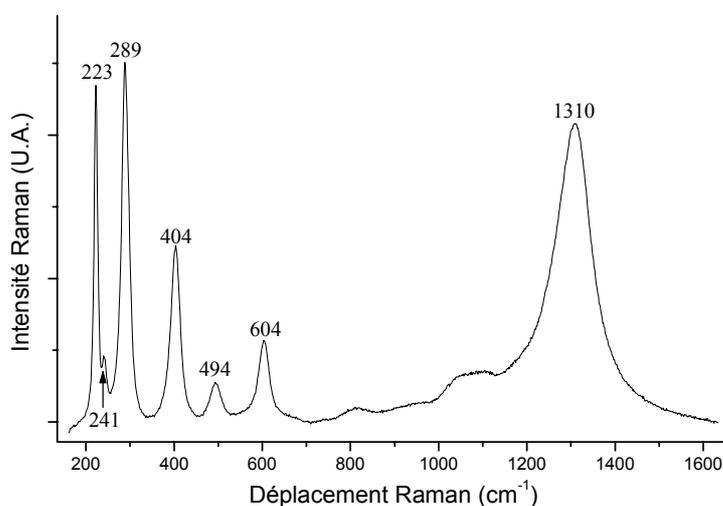


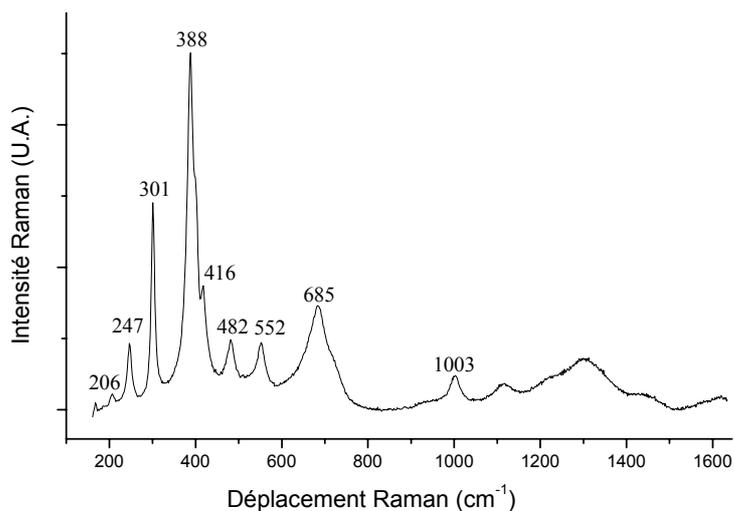
Figure 14 : Spectre d'hématite, objectif x100, puissance 0,42 mW, 900 s x 2 accumultaions

Le pic principal de l'hématite est localisé à 289  $\text{cm}^{-1}$ , et les pics secondaires à 223 et 404  $\text{cm}^{-1}$ . Un pic large dû, d'après De Faria et al. à l'excitation de deux magnons, et caractéristique de l'hématite est également visible à 1310  $\text{cm}^{-1}$  sur ce spectre.

### Goethite

Les différentes sources s'accordent sur les positions des pics de la goethite et sur son pic le plus intense situé à l'intérieur du massif localisé entre 385 et 397  $\text{cm}^{-1}$ .

De la goethite a été synthétisée au laboratoire Pierre Süe par Solenn Reguer selon le protocole indiqué par Schwertmann et al. (Schwertmann et Cornell, 2000). Le spectre de cette goethite est indiqué sur la Figure 15.



**Figure 15 : Spectre de la goethite, objectif x100, puissance de 0,21 mW, 600s x 2accumulations**

Le pic principal de la goethite est situé à 388  $\text{cm}^{-1}$ , et les pics de fortes intensités sont à 301, 685  $\text{cm}^{-1}$ . Il est à noter que par rapport au spectre de De Faria et al., ce pic est plus large sur notre spectre. Ceci est certainement dû à la présence de 1%<sub>mas</sub> de potassium dans notre goethite de synthèse (dosage EDS).

### Lépidocrocite

Pour la lépidocrocite, le pic principal est situé à 252  $\text{cm}^{-1}$  pour toutes les références, sauf celle de De Faria et al., et le pic à 380  $\text{cm}^{-1}$  est visible sur tous les spectres. Le spectre de De Faria et al. est présenté sur la Figure 16.

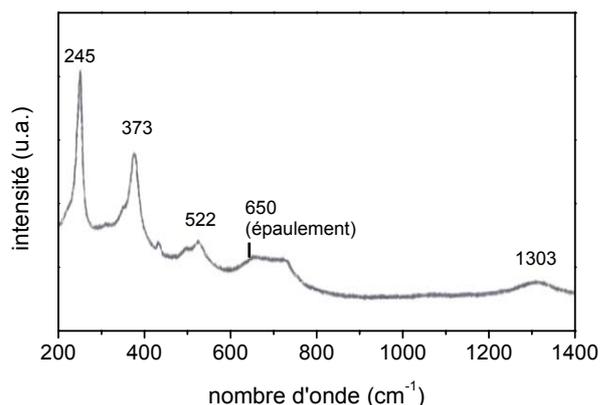


Figure 16 : Spectre de la lépidocrocite (d'après De Faria et al.)

### Akaganéite

Enfin pour l'akaganéite, il existe moins de références, et elles ne s'accordent pas toutes entre elles. Cependant le spectre de Boucherit et al., ainsi que le tableau de références donnés par Oh et al. indiquent deux pics principaux aux alentours de 310 et 386  $\text{cm}^{-1}$ . Le pic à 386  $\text{cm}^{-1}$  est peut-être visible de manière décalée pour Boucherit et al. et Nauer et al. qui identifient un pic à 400 et à 415  $\text{cm}^{-1}$  respectivement. Un pic à 725  $\text{cm}^{-1}$  est également mentionné pour trois références sur les quatre citées.

De l'akaganéite a également été synthétisée au laboratoire Pierre Süe par Solenn Reguer. La Figure 17 présente le spectre établi sur cette poudre. Des bandes larges structurée présentant des maximum à 390 et 722  $\text{cm}^{-1}$  sont visibles sur le spectre, et le maximum en intensité du spectre a un déplacement Raman de 311  $\text{cm}^{-1}$ .

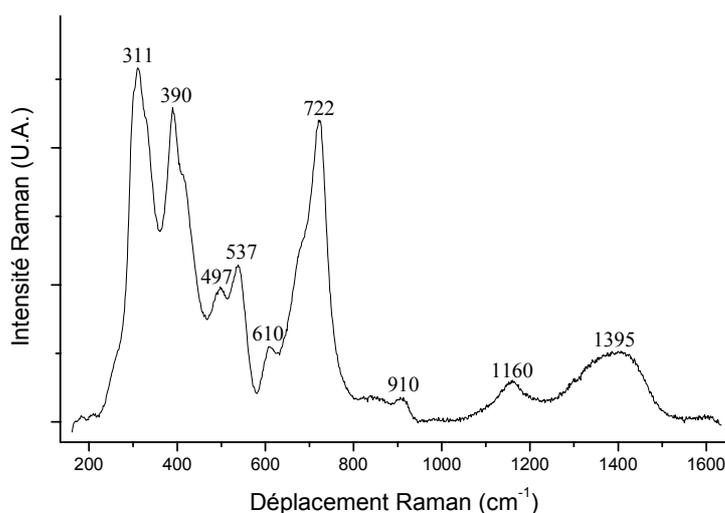


Figure 17 : Spectre d'akaganéite synthétisée, objectif x100, puissance 0,21 mW, 1200 s x 3 accumulations

Ce spectre présente essentiellement des bandes larges correspondant à des massifs de pics mal résolus.

- Les carbonates

Les données bibliographiques recueillies sur les phases carbonatées particulièrement susceptibles d'apparaître dans les produits de corrosion du fer sont rassemblées dans le Tableau 6.

**Tableau 6 : Pics Raman de phases carbonatées (les pics principaux sont indiqués en gras)**

Références bibliographiques	Bernard et al. (2002)	Pons (2002)	Gabrielli et al. (2000)	Savoie et al. (2001)	Legrand et al. (2001)	Simpson et al. (1996)
<b>Sidérite, FeCO<sub>3</sub></b>						
Déplacement Raman (cm <sup>-1</sup> )	282			275		290
	495					
						520
	733					
	<b>1084</b>			<b>1082</b>		<b>1080</b>
	1440					
<b>Calcite, CaCO<sub>3</sub></b>						
Déplacement Raman (cm <sup>-1</sup> )	284	280	284			
	712	712	712			
	<b>1086</b>	<b>1084</b>	<b>1086</b>			
	1434		1434			
			1747			
<b>Fe(OH)<sub>3</sub> carbonaté amorphe</b>						
Déplacement Raman (cm <sup>-1</sup> )	386	385				
	728	723				
	<b>1070</b>	<b>1069</b>				
	1366					
1452						
<b>CaCO<sub>3</sub> – H<sub>2</sub>O</b>						
Décalage Raman (cm <sup>-1</sup> )	239					
	694					
	718					
	<b>1066</b>					
	1403					
1480						
<b>Rouille verte carbonatée</b>						
Déplacement Raman (cm <sup>-1</sup> )					157	
					222	
					260	
					<b>433</b>	
					<b>511</b>	
					670	
					1057	

Bernard et al. (Bernard et al., 2002) ont caractérisé l'hydroxyde de fer III carbonaté amorphe et indiquent un pic principal à 1069 cm<sup>-1</sup>. Savoie et al. (Savoie et al., 2001) ont également synthétisé une phase carbonatée dont le spectre Raman est très proche de cette phase amorphe identifiée par Bernard et al. Ils décrivent celle-ci comme un composé formé d'un ion carbonate ou d'un ion bicarbonate adsorbé sur l'hydroxyde ferrique amorphe Fe(OH)<sub>3</sub>.

D'après Pons (2002), il a été proposé pour cette phase une structure feuilletée, en raison de la distorsion des atomes entourant le fer III. Cette phase peut être nommée hydroxyde carbonaté de fer III.

Il est difficile de trouver des références de carbonates tels que la sidérite notamment. De plus la disparité des positions de pics référencés rend compte de la difficulté à les distinguer les uns des autres.

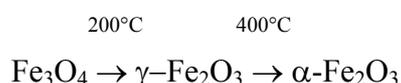
Cependant les carbonates s'identifient par un pic principal situé entre 1069 et 1090  $\text{cm}^{-1}$  et des pics secondaires aux alentours de 300 et de 700  $\text{cm}^{-1}$ .

Cette difficulté d'identification des carbonates en spectroscopie Raman, ainsi que d'autres problématiques liées à la caractérisation des produits de corrosion du fer sont évoqués dans le paragraphe suivant.

#### d/ Précautions d'utilisation de la spectroscopie Raman

Il ne suffit pas d'identifier les pics d'un spectre pour faire une bonne analyse Raman. Il convient également de bien connaître les limites de cette technique afin d'en tirer des informations fiables. Dans ce paragraphe sont présentées les précautions d'utilisation à mettre en œuvre lors de l'identification des produits de corrosion du fer sur les objets archéologiques.

De manière générale, un laser d'une puissance de 8 mW focalisé sur une surface de diamètre 3  $\mu\text{m}$  induit une irradiance sur l'échantillon de l'ordre de  $3.10^8 \text{ W/m}^2$ . Ceci montre qu'il est indispensable de prendre en compte l'échauffement de la surface du matériau sous la puissance du laser. D'après De Faria et al. qui a étudié cet effet sur la wüstite FeO, celle-ci se transforme en hématite sous une puissance de 7 mW en trois secondes. D'après ces auteurs, la magnétite peut se transformer suivant les réactions suivantes sous l'effet de la chaleur :



Bersani et al. ont testé les variations de puissance du laser sur la magnétite. D'après leur expérimentations, la magnétite se transforme en hématite, sans passer par le composé maghémite.

C'est ce que nous avons constaté en testant une poudre de magnétite de référence (poudre Merck puratronic) sous le laser. Suivant la puissance reçue par l'échantillon, le spectre obtenu est celui de la magnétite ou de l'hématite, comme le montre la Figure 18.

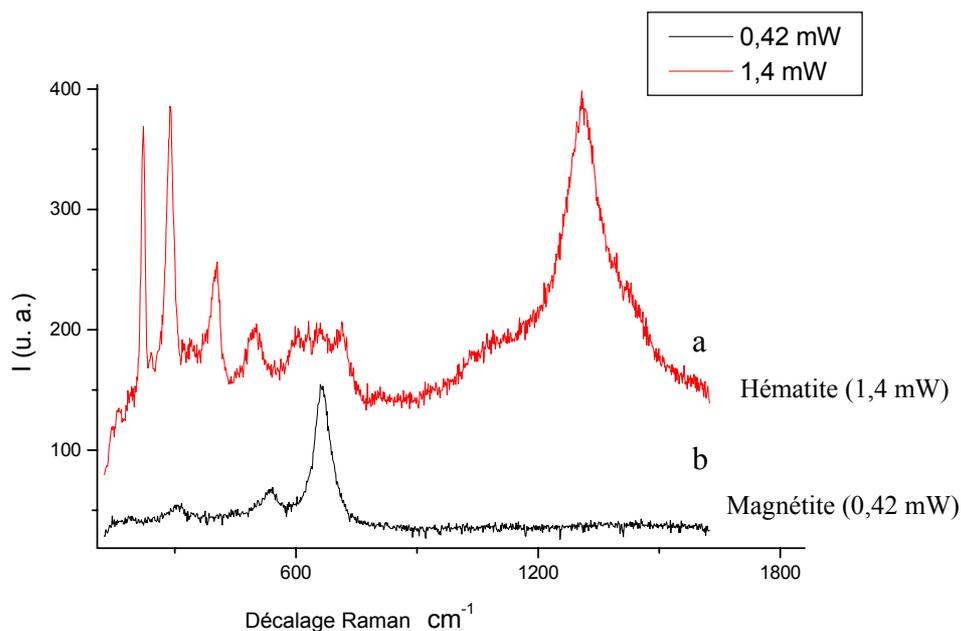


Figure 18 : Deux spectres de la même poudre de référence de magnétite, à 0,42 et 1,4 mW, pendant 30 s

Il a été également testé sur la sidérite dans l'échantillon GL 00 03, que ce carbonate de fer peut se transformer sous l'effet d'une puissance trop importante en hématite, comme le montre la Figure 19.

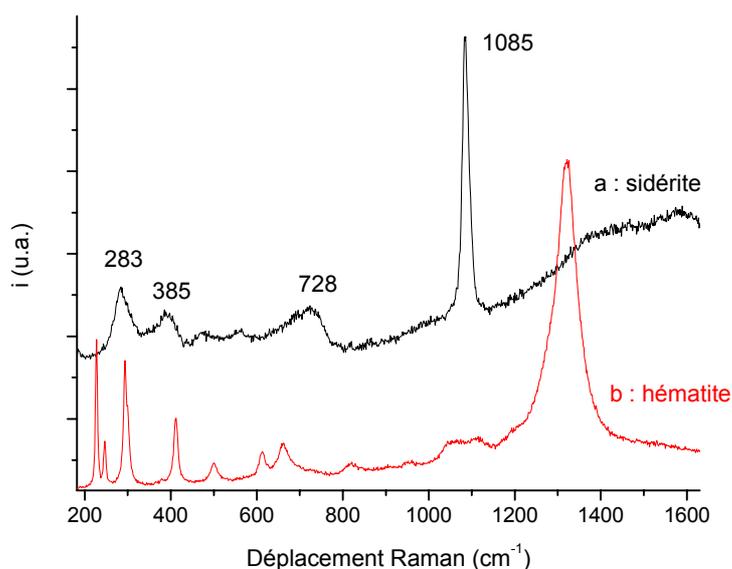
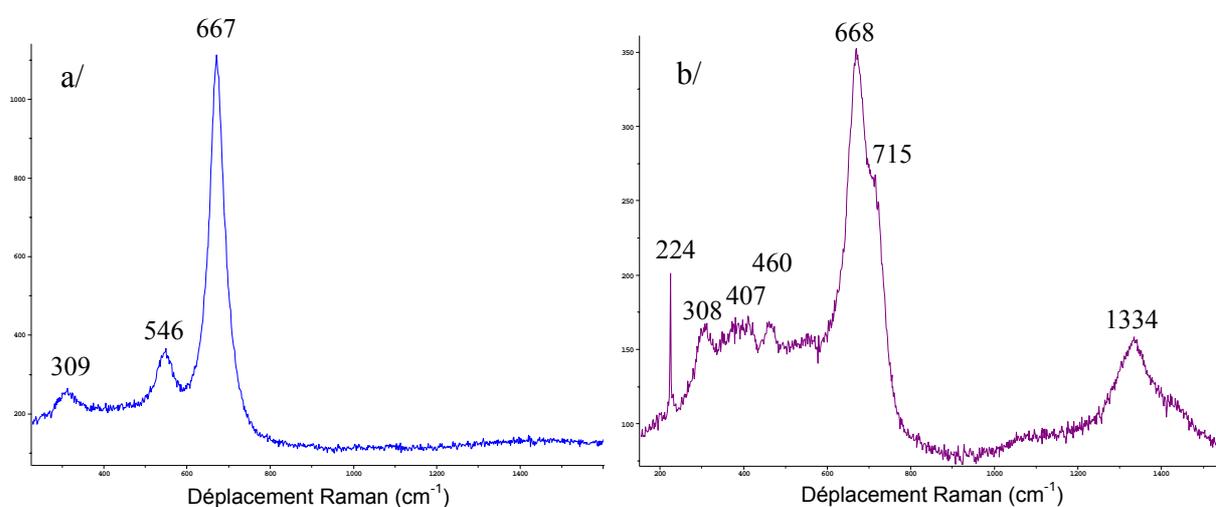


Figure 19 : Sidérite identifiée sur GL 00 03 a/ objectif x100, 0,06 mW, 900 s et b/ objectif x100, 0,21 mW, 300 s x 1 accumulations après irradiation 60 s sans filtre

Un deuxième point à prendre en compte, comme le mentionne De Faria et al. est la morphologie de la zone analysée qui peut influencer sur la stabilité de la réponse d'une phase. Ce phénomène est particulièrement marqué dans le cas de la magnétite, pour laquelle une analyse sur une surface plane est plus stable que sur une surface rugueuse pour la même puissance du faisceau laser. C'est ce qui a été confirmé sur nos échantillons puisqu'il a été constaté que pour une même puissance laser, la magnétite préalablement identifiée sur deux échantillons, GL 02 02 et Cab 16, à faible puissance de laser, est à plus forte puissance, stable dans un cas, et transformée en maghémite et en hématite dans l'autre (Figure 20).

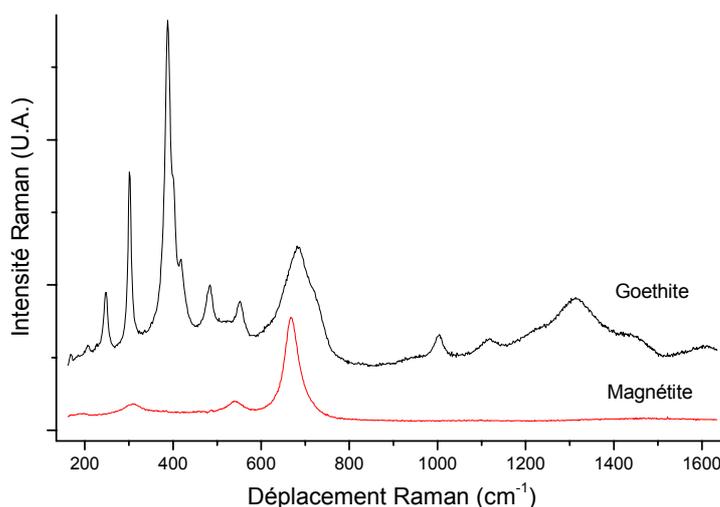
A travers les deux premières précautions mentionnées précédemment, se pose de manière générale le problème de l'évacuation de l'énergie transmise par le faisceau Raman à la zone analysée. Il semble que cette évacuation de la chaleur dépend des propriétés physiques intrinsèques (conductivité thermique), mais aussi extrinsèques (taille et morphologie des grains, porosité). L'environnement de la zone, c'est à dire l'agencement des phases à proximité de cette zone peut avoir également une influence sur la résistance à l'échauffement de celle-ci.



**Figure 20 : a/ Magnétite sur GL 00 03 (0,42 mW, pendant 5x60 s), b/ magnétite transformée en maghémite et en hématite sur Cab 16 (0,42 mW, pendant 5x30 s)**

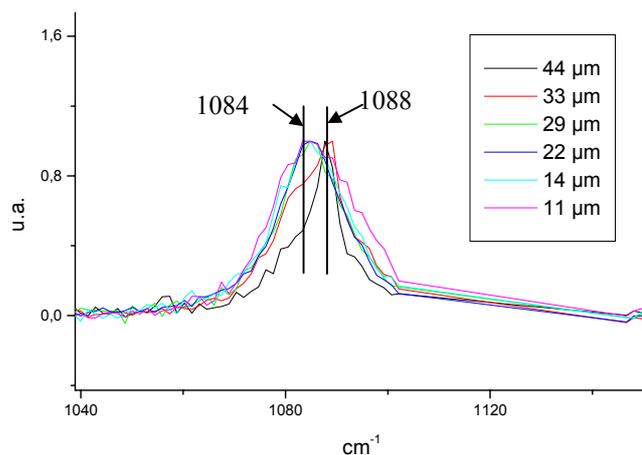
Une autre difficulté du  $\mu$ Raman est liée à la possibilité de superposition de pics. De plus un effet de masque engendré par la différence de l'intensité de réponse des phases peut se produire. L'addition de ces deux phénomènes peut être gênante dans le cas de mélanges. Prenons en exemple la goethite et la magnétite. La Figure 21 montre un spectre, recueilli dans les mêmes conditions de puissance et de temps de pose pour chacune de ces deux phases. Le spectre de la goethite présente un pic à 685 cm<sup>-1</sup>, très proche du pic principal de la magnétite à

667  $\text{cm}^{-1}$ . Dans le cas de la Figure 21, le pic à 685  $\text{cm}^{-1}$  de la goethite a une réponse en intensité d'environ 10090, alors que le pic le plus intense de la magnétite n'est que de 6220 (en unités arbitraires). L'intensité du phénomène de diffusion Raman de la goethite est donc susceptible de masquer la présence de la magnétite dans le cas d'un mélange goethite/magnétite.



**Figure 21 : Comparaison des intensités des pics principaux de la goethite et de la magnétite recueillis à la puissance de 0,06 mW et durant 1800s x 2 accumulations**

Enfin, dans le cas de solutions solides, il est parfois difficile de les discriminer précisément. Ceci s'illustre parfaitement dans le cadre de la distinction de la sidérite et de la calcite. Ces deux phases sont des carbonates dont les pics principaux sont respectivement à 1084 et 1086  $\text{cm}^{-1}$  d'après Bernard et al. Dans certains objets archéologiques, de la sidérite calcifiée a été identifiée dans les produits de corrosion grâce aux analyses conjuguées de  $\mu\text{XRD}$  et de microsonde électronique : il s'agit d'une sidérite dont la teneur en calcium varie de 1,5 à 2,3%<sub>mas</sub>, plus l'analyse est effectuée loin du métal. Parallèlement, un profil en  $\mu\text{Raman}$  effectué dans les produits de corrosion, en partant du métal, montre que le pic principal de la sidérite se déplace de 1084 vers 1088  $\text{cm}^{-1}$  (Figure 22).



**Figure 22 : Déplacement du pic de la sidérite dans les produits de corrosion, suivant la teneur en calcium, en fonction de la distance par rapport au métal, échantillon GL 02 05**

Dans ce cas de figure, le pic principal de la sidérite à 1,5%<sub>mas</sub> de calcium est à 1088 cm<sup>-1</sup>. De plus, la largeur des pics est plus grande pour les zones à plus fortes teneurs en calcium. C'est pourquoi il est difficile de distinguer nettement la sidérite et la calcite à l'aide de leur seul pic principal en Raman, sans effectuer des analyses complémentaires. Ceci est particulièrement nécessaire dans le cas de mélanges ou de phases mal cristallisées, puisque les pics secondaires sont très peu intenses.

En résumé, des précautions sont à prendre lors d'une analyse Raman pour éviter d'une part un échauffement des phases à identifier, dus aux propriétés physiques de celles-ci, ou à leur environnement, et d'autre part à un effet de masque. De plus, la présence d'éléments étrangers à la phase principale peut prêter à confusion pour son identification.

En conséquence, il a été choisi de travailler pour les échantillons archéologiques à des puissances ne dépassant pas 0,42 mW. A cette puissance, le temps de pose pour un spectre est d'environ cinq minutes. Si toutefois, la maghémite ou l'hématite apparaissent, un deuxième spectre est lancé sur une durée plus longue et à une puissance inférieure, sur une zone non encore irradiée, afin de s'assurer que l'identification de ces phases n'est pas due à la transformation d'une phase instable sous le faisceau.

Dans les paragraphes précédents, nous avons présenté les deux techniques de microdiffraction sous rayonnement synchrotron et de microspectroscopie Raman, employées pour la

caractérisation des produits de corrosion des objets archéologiques, en insistant bien sur les avantages et les limites de chacune d'elles. Il en ressort qu'il est important de les comparer afin d'optimiser au mieux leur utilisation.

### **3.3.3 Approches complémentaires des deux techniques d'analyses de la microstructure**

De l'utilisation de ces deux techniques d'analyse de structure peuvent se dégager quatre points sur lesquels leur complémentarité peut s'exercer.

#### Préparation des échantillons

Il est incontestable que la spectroscopie Raman est une technique d'une mise en œuvre très aisée par rapport à la microdiffraction sous rayonnement synchrotron, du fait qu'elle nécessite peu de préparation des échantillons (cf. §1.2 du chapitre 2). Ainsi les analyses  $\mu$ Raman sont réalisées sur la même découpe que toutes les autres analyses, contrairement à la  $\mu$ XRD qui nécessite un échantillon spécialement consacré à la préparation de la lame mince.

#### Taille de la zone d'analyse

Dans notre configuration, la différence de volume d'analyse ajoute à la complémentarité de ces deux techniques structurales : la  $\mu$ XRD ( $20 \times 20 \mu\text{m}^2$ ) permet d'analyser de plus grandes zones des produits de corrosion que le  $\mu$ Raman ( $\varnothing$  3 à 6  $\mu\text{m}$ ), ce qui offre au premier abord une vision plus hétérogène des zones analysées. En revanche, dans le cas de l'identification de phases composant de fins liserés, le  $\mu$ Raman est très adapté grâce à la taille de la zone d'analyse plus fine. Ainsi, le  $\mu$ Raman donne une vision plus proche du volume micrométrique que la  $\mu$ XRD, dans ces configurations d'analyse.

#### Tenue des échantillons sous le faisceau

La  $\mu$ XRD ne provoque pas d'endommagement des échantillons, contrairement au faisceau laser du  $\mu$ Raman qui peut entraîner, comme nous l'avons indiqué précédemment, la transformation de certaines phases sous l'effet de la chaleur et induire ainsi des identifications de phases erronées.

### Identification des phases

Il a été capital de commencer l'étude de la structure des produits de corrosion des objets archéologiques par la  $\mu$ XRD. En effet, il existe une base de données conséquente pour identifier les spectres de diffraction des rayons X, que ne possède pas encore la technique Raman. De cette manière, la  $\mu$ XRD a été utilisée comme première technique mise en œuvre pour déterminer de manière fiable les phases des produits de corrosion. La microspectroscopie Raman quant à elle a été employée pour affiner les résultats produits par la  $\mu$ XRD.

De plus, les effets de recouvrement ou de décalage de pics n'interviennent pas sur les mêmes phases pour ces deux techniques de caractérisation ; ils sont moins gênants en  $\mu$ XRD qu'en  $\mu$ Raman dans le cadre de l'identification des produits de corrosion des objets archéologiques (cas du mélange goethite /magnétite). De plus, les solutions solides sont mieux connues en XRD (cas de la sidérite calcifiée et de la calcite).

En revanche, la différenciation de la magnétite et de la maghémite pose problème pour les deux techniques. Dans le cas de la  $\mu$ XRD, seul un pic d'intensité relative faible les différencie : un pic de faible intensité relative est présent sur le spectre de la maghémite pour une distance interréticulaire de 3,72 Å. Mais du fait du faible nombre de coups du rayonnement diffractés sur D15, il est très difficile de le voir apparaître. Néanmoins, pour le  $\mu$ Raman, la difficulté peut être levée dans la plupart des cas. Lorsqu'un spectre de maghémite est collecté, il convient de s'assurer que cette phase n'a pas été formée par la transformation d'une autre phase sous le faisceau. Le doute subsiste dans le cas de l'identification d'un mélange de magnétite et maghémite pour lequel il est difficile de déterminer formellement la provenance de la maghémite.

Enfin la  $\mu$ XRD donne non seulement la structure des produits de corrosion directement en contact avec le métal, mais aussi pour les zones proches du sol une indication sur le degré de cristallinité des phases présentes (à partir de la largeur des raies). Par contre, elle ne permet pas d'identifier directement les phases non cristallines.

En conclusion, les deux techniques d'analyses structurales sont extrêmement fines et complémentaires, chacune présentant des avantages d'utilisation dans des cas précis par rapport à l'autre. La comparaison de ces deux méthodes a permis de déterminer la manière optimale d'avoir recours à l'une ou à l'autre. Il convient d'insister sur la nécessité de procéder selon une méthodologie précise afin de permettre une caractérisation fiable du système de corrosion.

## CHAPITRE 3

### RÉSULTATS

L'ensemble des résultats utilisés pour répondre aux objectifs fixés par cette étude sont issus de manipulations variées. C'est pourquoi ce chapitre est divisé en quatre parties distinctes. La première est consacrée à la présentation des données ayant trait au milieu, dans notre cas, les sites sur lesquels ont été effectués les prélèvements, et au corpus des objets archéologiques sélectionnés. La deuxième concerne la description analytique du système de corrosion. La troisième aborde la solubilité des produits de corrosion identifiés sur les faciès de corrosion. Enfin, la dernière présente la méthode de détermination de la vitesse moyenne de corrosion des objets archéologiques. Ces données très diverses seront confrontées dans le dernier chapitre afin d'appréhender le comportement à très long terme de l'acier hypoeutectoïde dans les sols.

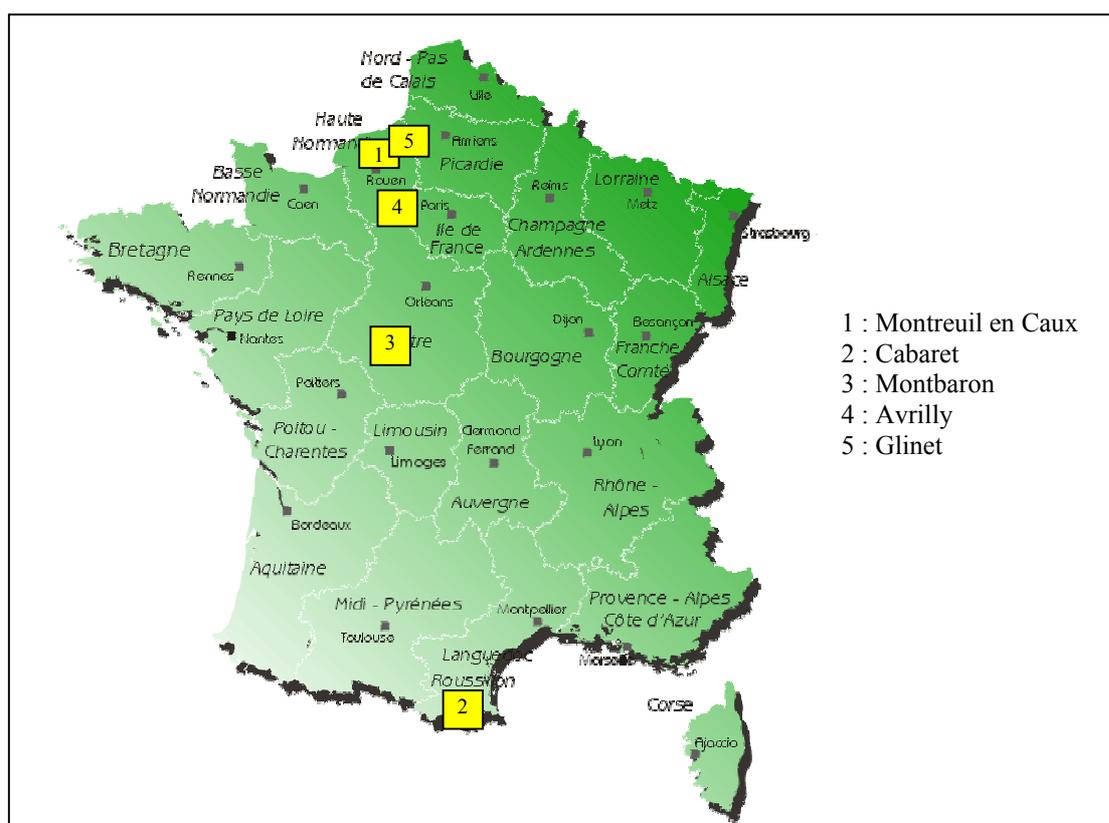
#### 1. Présentation des sites et du corpus

Une quarantaine d'objets archéologiques provenant de cinq localisations différentes a été étudiée dans le but de comprendre les mécanismes de la corrosion à très long terme d'objets ferreux. En effet, les phénomènes de corrosion sont liés au système matériau/milieu environnant durant l'enfouissement. C'est pourquoi une brève présentation des caractéristiques générales de chaque milieu s'avère nécessaire.

## 1.1 Présentation des sites

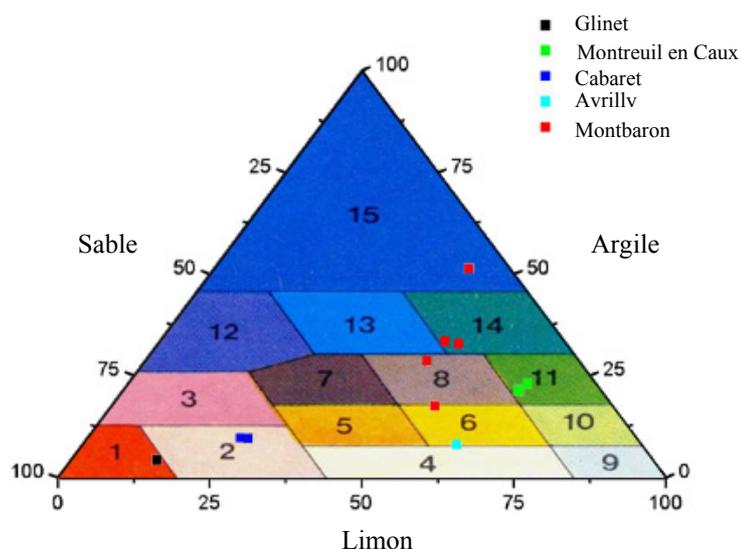
Pour chaque site sélectionné lors de cette étude, le pH, la pluviométrie, le potentiel, la texture (au sens pédologique du terme, cf. chapitre 1) et la composition des sols ont été évalués. Les caractéristiques historiques, ainsi que les observations réalisées sur les sites sont consignées en annexe 1 et 2. A titre indicatif, les sites ont été localisés sur la Figure 1.

**Figure 1 : Localisation des sites de prélèvements**



Dans le paragraphe suivant, nous allons rapporter les données principales qui ne sont habituellement pas mentionnées, mais qui sont importantes si l'on veut considérer le milieu.

Les sites archéologiques choisis pour l'étude de la corrosion d'objets ferreux à très long terme présentent une grande variabilité de textures (Figure 2), puisque suivant la classification relative à leur granulométrie, les trois types de dominante, à savoir sableuse, limoneuse et argileuse sont présentes. De plus, pour le site de Montbaron, les zones de prélèvement des objets ont des textures différentes entre elles.



**Figure 2 : Diagramme des textures des analyses de sol des sites**

Les données de pluviométrie ont été recueillies auprès des stations de Météo-France. La pluviométrie est variable selon les localisations, même pour des sites géographiquement proches comme Glinet et Montreuil en Caux, témoignage du caractère local de ce type de données. Les précipitations sont à mettre en regard avec l'évapotranspiration potentielle qui permet de donner une idée de la quantité d'eau qui est évaporée vers l'atmosphère, et ainsi, celle qui reste dans le sol. Elle est très importante sur le site de Cabaret située dans une zone très ensoleillée. Cette donnée n'est pourtant pas toujours disponible.

Le site de Glinet constitue un cas à part puisque la zone de prélèvement est constamment saturée en eau, contrairement à tous les autres dont l'état d'humidité est plus directement soumis aux variations saisonnières.

Les mesures de pH faites sur sites et sur prélèvements sont reproductibles, quelles que soient les techniques de mesure employées (cf. § 3.1.1 du chapitre 2). Cependant, d'après les données bibliographiques (Duchaufour, 1970), en règle générale la mise à l'air d'un sol tend à rééquilibrer la pression partielle de CO<sub>2</sub> avec l'air, ce qui entraîne une augmentation du pH. Ceci peut expliquer le fait que nos mesures de pH sont au-dessus de 7 dans la plupart des sites. Seul le sol de Montreuil en Caux présente des pH inférieurs à 7, caractéristiques d'un milieu légèrement acide. Le Tableau 1 récapitule les caractéristiques principales retenues pour chaque site.

**Tableau 1 : Récapitulatif des caractéristiques des sites**

Site	Profondeur de prélèvement (m)	Pluviométrie (mm/an)	pH	E (mV/ECS) <sup>1</sup>	Texture	Teneur en fer (% <sub>mas</sub> )
Montreuil en Caux	1-2	1200	5,7 - 6,3	-130 à -180	Limon	3
Cabaret	0,4 – 1,7	742 ETP : 1096	8,3 - 8,5	-	Sable	4 – 6
Montbaron	1-2	666 ETP : 206	8 - 8,5	-	Argile - limon	-
Avrilly	0,3-2	611 ETP : 704	7,2	-	Limon	2
Glinet	1,5	700	7 - 7,3	-	Sable	26

## 1.2 Corpus

Le Tableau 2 indique les datations, la date de fouille et donc de sortie, ainsi que le nombre d'objets analysés, ceci pour chaque site.

**Tableau 2 : Récapitulatif des données de fouilles pour chaque site**

Site	Désignation	Datation	Dates des fouilles	Nombre d'objets étudiés
Montreuil en Caux	Caux	2 <sup>ème</sup> siècle AD	Mai 2002	3
Cabaret	Cab	12-13 <sup>ème</sup> siècle AD	Août 2001	15
Montbaron	Mont	12-13 <sup>ème</sup> siècle AD	Août 2000	6
Avrilly	Avri	15 <sup>ème</sup> siècle AD	Mai 2000	8
Glinet	GL	16 <sup>ème</sup> siècle AD	Juillet 2000 et Août 2002	8

Le corpus comprend 40 échantillons provenant d'objets prélevés sur les cinq sites présentés dans le paragraphe précédent. Un tableau détaillé dans lequel sont précisées les provenances, la durée d'enfouissement (datation par stratigraphie donnée par les archéologues), la date de sortie (date des fouilles), et la description de chaque objet, est présenté en annexe 1. Un grand

<sup>1</sup> Il faut ajouter 240 mV à cette valeur pour obtenir celle en mV/ESH

nombre d'échantillons a été traité dans le but de déterminer s'il est possible d'observer des faciès type formés sur les objets archéologiques.

Dans la suite de ce chapitre chaque composante du système de corrosion, à savoir le substrat métallique et les produits de corrosion (CPD et MT, cf. chapitre 2 § 1.1 pour les abréviations), est décrite par l'ensemble des analyses employées au cours de l'étude.

## 2. Description du système de corrosion

Comme nous l'avons défini au chapitre 1, le système de corrosion des analogues archéologiques, est formé par le **substrat métallique**, les **produits de corrosion** et le **milieu**. La partie précédente s'est attachée à donner quelques paramètres caractérisant le milieu. Cette deuxième partie du chapitre 3 présente les analyses réalisées sur les deux autres domaines qui composent le système : le substrat métallique en premier lieu, puis les produits de corrosion (CPD et MT). L'importance du nombre d'analyses réalisées sur chaque objet ne permet pas de passer en revue les échantillons un par un dans chaque rubrique de cette partie (Neff et al., 2003 ; Dillmann et al., 2002). C'est pourquoi la présentation des résultats dans les paragraphes suivants est indiquée de façon synthétique ; il convient pour obtenir plus de détails de se rapporter aux annexes, dans lesquelles une fiche présente les principaux résultats pour chaque objet.

### 2.1 Le substrat métallique – Notion de comparabilité

L'analyse du substrat métallique, quand il est encore présent dans l'échantillon, est nécessaire pour caractériser le matériau d'origine, avant le début de la corrosion. Les procédés d'obtention des matériaux ferreux anciens décrits dans le chapitre 1 impliquent que le métal obtenu peut avoir des qualités très diverses. La présence et la distribution de la teneur en carbone et en phosphore dans le métal, peuvent conduire à une hétérogénéité de composition. De plus, un grand nombre d'impuretés (particules de seconde phase) peuvent rester dans le métal, source d'hétérogénéités structurales du matériau. C'est pourquoi ces deux aspects ont été particulièrement étudiés sur les spécimens du corpus.

Tous les objets découpés présentent encore du métal, sauf un provenant de Montbaron. Sur cet échantillon (Mont 4), il n'y a pas de parties métalliques continues restantes mais seulement des résidus de métal, d'une dimension de l'ordre de 20  $\mu\text{m}$  au maximum, qu'il est impossible de corrélérer avec un nombre et une forme de grains. L'objet Mont 6 présente par endroit des zones entièrement corrodées, mais il subsiste quelques bandes de métal après

découpe. Il a été identifié comme une lame de faux, c'est à dire un objet d'une épaisseur très faible. Ceci peut expliquer la disparition du métal, par comparaison avec les autres objets de ce site, dont l'épaisseur initiale de métal devrait être supérieure, comme l'indique leur fonction. Dans ces deux cas la faible teneur ou l'absence de métal est sans doute due à une faible épaisseur de l'objet d'origine.

### 2.1.1 Composition du substrat métallique

Les éléments mineurs détectés lors des analyses de composition du métal sont le carbone et le phosphore (déjà mentionnés), et dans une moindre mesure, le soufre, le manganèse et le silicium (Neff et al., 2003).

- Carbone

Les teneurs en carbone dans l'ensemble des objets étudiés varient entre 0,02%<sub>mas</sub> (ferrite) et 0,7%<sub>mas</sub> (Figure 3), cf. tableau récapitulatif du paragraphe 2.1.3 (Tableau 5). Tous sont donc dans la classe des aciers hypoeutectoïdes (moins de 0,8%<sub>mas</sub> de carbone). Sur chaque site, les teneurs en carbone peuvent être variables d'un objet à l'autre, et même, dans certains cas au sein d'un objet (Figure 4). Dans quelques uns provenant des sites d'Avrilly, de Montreuil en Caux et de Glinet, il a été relevé la présence de ferrite maclée (Figure 5). De la cémentite tertiaire a également été décelée sur l'objet Mont 6-2 (annexe 4 C 6).

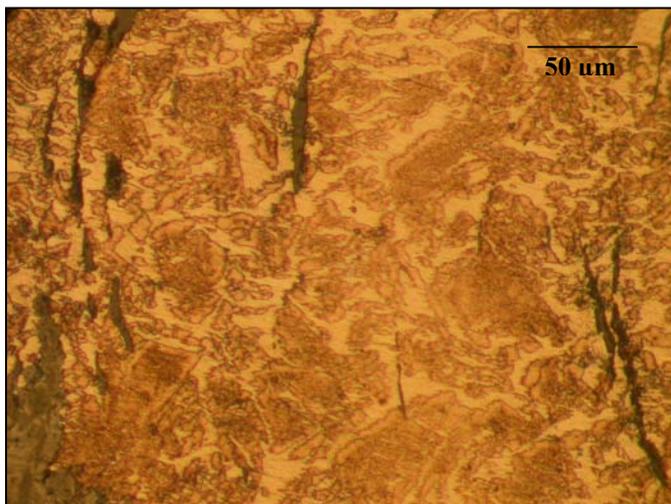
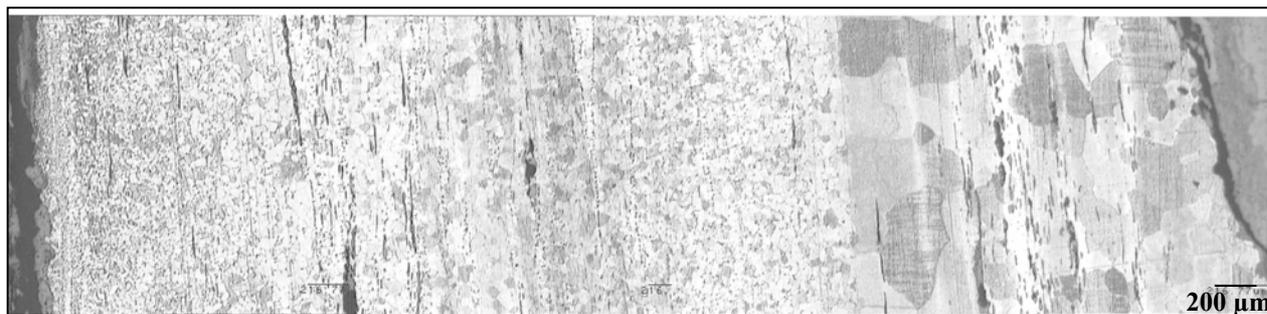


Figure 3 : Teneur en carbone de 0,7%<sub>mas</sub>,  
attaque Nital, micrographie optique, Cab 2b



**Figure 4 : Variation de la teneur en carbone , de 0,02 (ferrite) à 0,3%<sub>mas</sub> (acier hypoeutectoïde), attaque Nital, micrographie optique, Avri 1**

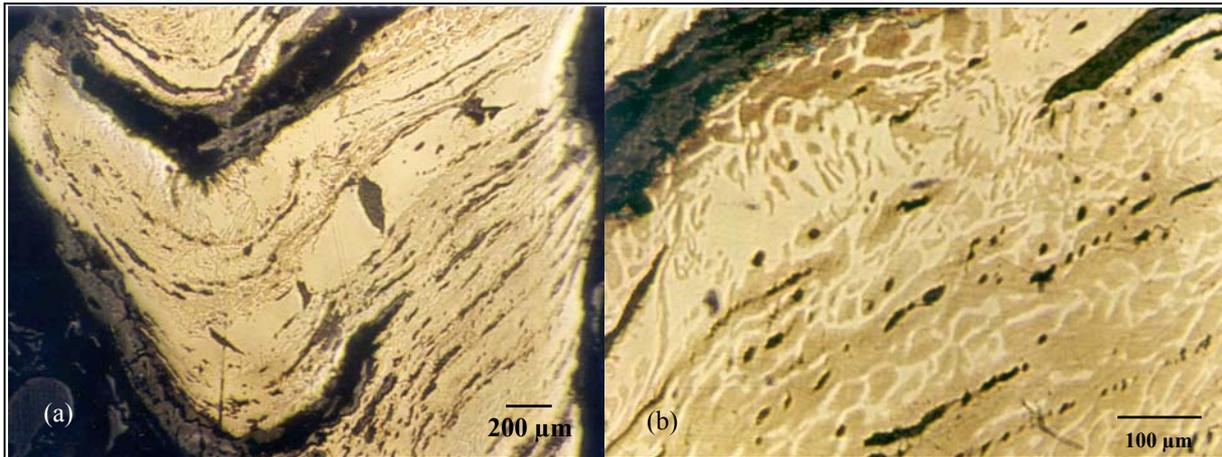


**Figure 5 : Ferrite maclée révélée par attaque Nital, micrographie optique, Caux 01**

- Phosphore

Le phosphore est un élément mineur courant dans les fers archéologiques étudiés. Il est intéressant de noter qu'il est identifié dans des objets provenant des cinq sites. Les teneurs en phosphore ont été dosées sur certains objets : elles peuvent atteindre des valeurs de 0,52%<sub>mas</sub>.

Cet élément peut être réparti de manière homogène ou hétérogène dans les échantillons. Ainsi, il est possible d'avoir des zones avec de la ferrite phosphoreuse ou non phosphoreuse, et ce, sur un même objet, comme cela est révélé par le réactif d'Oberhoffer (cf. chapitre 2). Les zones présentant des hétérogénéités de répartition du phosphore sont appelées structures « fantômes » (Figure 6 b/). Sur les objets du corpus, elles sont révélées à deux échelles d'observation différentes : une échelle mésoscopique (Figure 6 a/) et une échelle microscopique (Figure 6 b/). Des zones de déphosphoration sont observées autour des inclusions dans le cas d'une répartition hétérogène du phosphore (Figure 6 b/).



**Figure 6 : (a) Hétérogénéité mésoscopique de la répartition du phosphore le long des lignes d'écroutissage (b) Répartition du phosphore autour des inclusions, attaque Oberhoffer, micrographie optique, GL 00 03**

- Soufre, silicium, manganèse

Trois éléments mineurs sont présents en plus faible teneur dans le métal. Le soufre est quantifié à des teneurs n'excédant pas 0,02%<sub>mas</sub> sur certains objets du site de Cabaret, Glinet et d'Avrilly. Le silicium est présent dans des objets des sites de Glinet, Avrilly, Cabaret à des teneurs inférieures à 0,03%<sub>mas</sub> sauf sur GL 02 06, où elles atteignent 0,22%<sub>mas</sub>. Le manganèse a été détecté sur Avri 2-1, à des teneurs ne dépassant pas 0,05%<sub>mas</sub>.

### 2.1.2 Structure

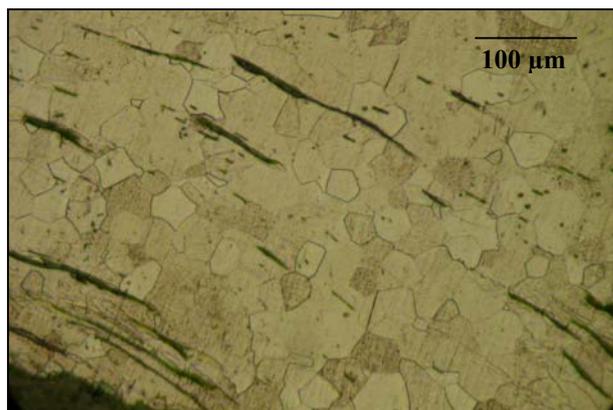
Deux paramètres ont été déterminés pour rendre compte de la variabilité de la structure des objets du corpus. Il s'agit d'une part de la taille des grains, mesurée après attaque Nital, et d'autre part de la présence d'inclusions.

- Taille des grains

Pour certains objets, la taille des grains a été mesurée après attaque Nital. Comme on peut le voir sur la Figure 4, au sein d'un même objet, ce paramètre de la structure peut être très variable. Les grains peuvent atteindre des tailles moyennes de 10 à 260 μm sur l'ensemble des objets du corpus.

- Propreté inclusionnaire<sup>2</sup>

La propreté inclusionnaire des fers anciens est liée à la qualité du métal. Les objets recueillis pour ce corpus sont, dans l'ensemble, des objets quotidiens, de facture simple tels que des clous. La propreté inclusionnaire est donc moyenne à médiocre dans la plupart de ceux-ci car les inclusions sont nombreuses et de grande dimension. Dans les objets mis en forme, c'est à dire dans la plupart de ceux que nous avons étudiés, elles sont fines et allongées dans le sens de martelage de l'objet (Figure 7).



**Figure 7 : Inclusions allongées, attaque Nital, micrographie optique, GL 02 05**

Ces inclusions sont composées de phases de type fayalite ( $\text{Fe}_2\text{SiO}_4$ ) et de wüstite ( $\text{FeO}$ )<sup>3</sup> quand elles sont cristallisées, comme le montre la Figure 8 a/. Il est également possible de rencontrer des inclusions composées de silicates amorphes (Figure 8 b/). Des dosages élémentaires des inclusions ont été réalisés par EDS, afin de détecter les éléments majeurs présents. Ces dosages ont servi à vérifier sur quelques objets que la composition des inclusions que l'on trouve dans le métal et celle que l'on retrouve dans les produits de corrosion restent semblable. Elles constituent des marqueurs internes de corrosion (voir partie 2 du chapitre 3 et chapitre 4).

<sup>2</sup> Il n'est pas possible de juger de cette propreté inclusionnaire selon des critères de métallurgie contemporaine pour laquelle les fers ne possèdent pas ou très peu d'inclusions (détermination de la teneur en inclusions non métallique des aciers selon la norme NF A 04-106). Tous les fers archéologiques seraient alors qualifiés d'une propreté inclusionnaire très mauvaise, qui ne serait pas caractéristique et ne permettrait pas de faire de discrimination entre eux.

<sup>3</sup> La caractérisation des phases constitutives d'une inclusion a fait l'objet d'une thèse. Pour de plus amples détails, se reporter à (Dillmann, 1998)

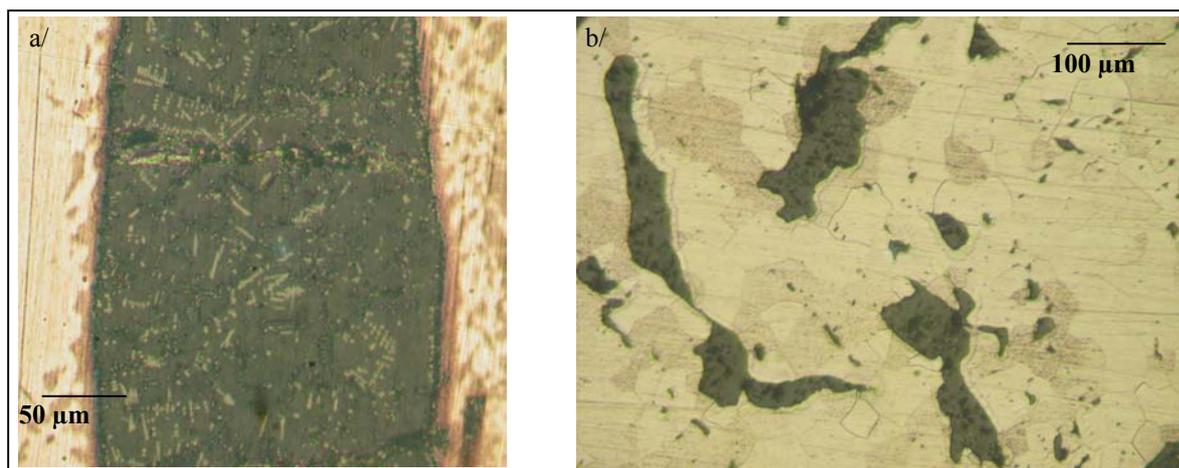


Figure 8 : a/ Inclusion de type fayalite-wüstite, micrographie optique, attaque Oberhoffer, GL 02 04, b/ Inclusion amorphe, attaque Nital, micrographie optique, GL 02 01

### 2.1.3 Synthèse sur le substrat métallique : notion de comparabilité

Le Tableau 3 rassemble les résultats des observations et analyses effectuées sur les objets du corpus.

Tableau 3 : Récapitulatif des caractéristiques principales des substrats métalliques

Site	Composition (% <sub>mas</sub> )		Structure	
	Carbone	Phosphore	Taille des grains (µm)	Propreté inclusionnaire
Montreuil en Caux	< 0,02 – 0,4	< 0,4	55 - 184	Moyenne
Cabaret	< 0,02 – 0,8	< 0,15	10 - 160	Médiocre
Montbaron	< 0,02 – 0,8	< 0,25	20 - 160	Moyenne
Avrilly	< 0,02 – 0,1	< 0,46	17 - 260	Médiocre
Glinet	< 0,02 – 0,1	< 0,52	10 - 40	Elevée

La teneur en carbone de l'ensemble des objets du corpus correspond à celle de la gamme des aciers hypoeutectoïdes : elle n'excède pas la teneur de la composition eutectoïde (Barralis et al., 1993). En revanche, le phosphore, présent à des teneurs n'excédant pas 0,01%<sub>mas</sub> dans les aciers contemporains est un élément très largement répandu dans les objets archéologiques que nous avons étudiés, à des teneurs pouvant aller jusqu'à 0,52%<sub>mas</sub>. Ceci constitue une différence notable dont il faut tenir compte dans une optique de comparabilité de matériaux. C'est le seul élément mineur autre que le carbone identifié dans le substrat métallique en quantité significative, dans un grand nombre d'objets. Ainsi, les seuls éléments pouvant avoir une influence potentielle sur la corrosion sont le carbone et le phosphore.

La structure des matériaux analysés est hétérogène : d'une part, les tailles de grain sont très variables, les matériaux n'ayant pas fait l'objet de traitements particuliers d'homogénéisation, d'autre part, de nombreux objets présentent une propriété inclusionnaire moyenne, voire médiocre. Nous tenons à rapporter ces hétérogénéités structurales car elles peuvent être des facteurs importants de propagation locale de la corrosion, comme nous l'avons vu dans le chapitre 1.

Il est important de souligner que seul le métal non corrodé est analysé. Ainsi, au vu de l'hétérogénéité des matériaux, les produits de corrosion formés peuvent ne pas être issus directement d'un matériau semblable à celui observé dans le substrat.

L'hétérogénéité des substrats est liée d'une part à la grande variabilité de répartition des éléments mineurs, ainsi qu'à la présence de particules de seconde phase qui constituent des caractéristiques structurales non négligeables.

En conclusion générale sur les substrats métalliques, ceux-ci sont assez comparables, d'un site à l'autre, puisque les hétérogénéités du substrat sont présentes sur l'ensemble des objets de chaque site.

## **2.2 Morphologie, composition et structure des produits de corrosion**

Comme pour la partie précédente sur les substrats métalliques, la morphologie, la composition et la structure des produits de corrosion de chaque objet ne peuvent être détaillées une à une dans ce paragraphe. Les analyses et observations sont présentées en deux parties. La première traite la corrosion localisée observée sur l'ensemble des objets du corpus. La seconde présente les faciès de corrosion qui ont été établis pour chaque site.

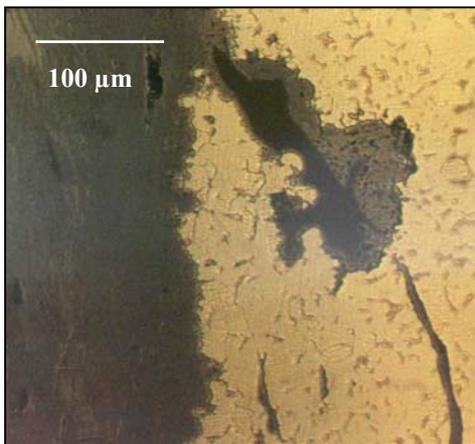
### **2.2.1 Corrosion localisée**

La corrosion localisée est observée sur un très grand nombre d'échantillons, et aucun site n'y fait exception. Trois types peuvent apparaître :

- a. Les pénétrations de produits de corrosion le long des hétérogénéités de structure
- b. La corrosion intergranulaire
- c. Les autres formes d'avancées locales dont les causes ne sont pas identifiées

a/ Corrosion localisée liée à une hétérogénéité de structure

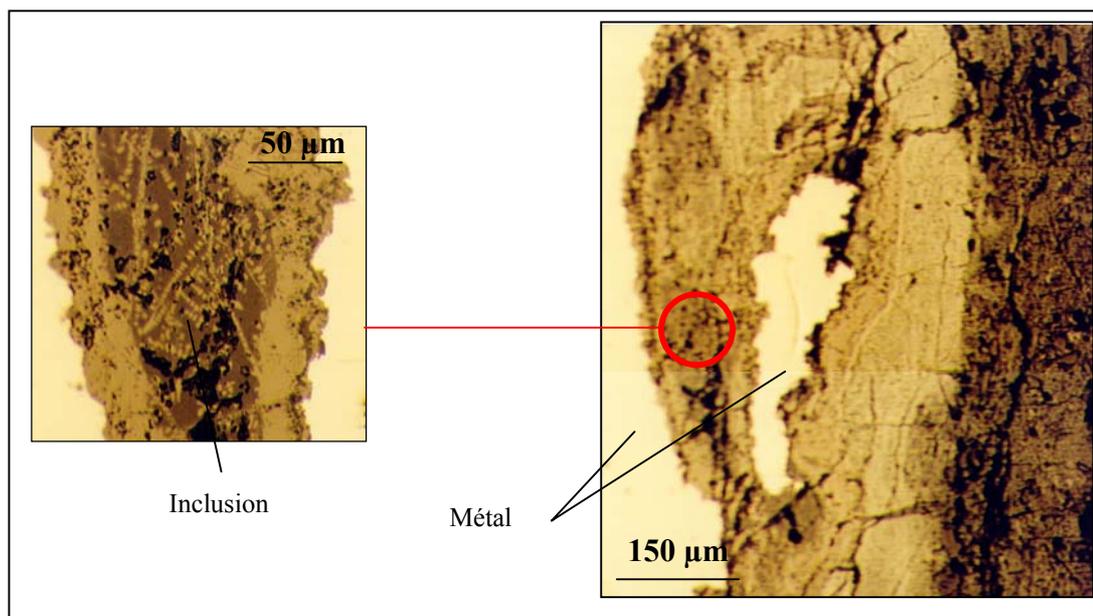
Dans cette catégorie la principale cause d'avancée locale de la corrosion dans le métal est la présence d'inclusions à l'interface métal/produits de corrosion (Figure 9). Ce type de corrosion a été observé sur tous les sites.



**Figure 9 : Pénétration locale le long d'une inclusion, attaque Nital, micrographie optique, Mont 1**

Dans le cas des objets de Montbaron, les profondeurs des pénétrations atteignent jusqu'à 500 µm, pour une épaisseur moyenne de CPD de 220 µm. Sur certains objets des sites de Montreuil en Caux, de Cabaret et de Glinet, le métal a été perforé par les produits de corrosion, sur des longueurs pouvant atteindre 3 mm. Ces perforations peuvent avoir lieu dans un matériau homogène (ferrite) ou entre deux matériaux (fer phosphoreux/ferrite dans le cas de Caux 01 ou ferrite/perlite dans le cas de Cab 21g).

Sur quelques échantillons, il a été également remarqué que ces avancées locales peuvent conduire à isoler une partie de métal dans les CPD, sur la coupe transversale, par un pont de produits de corrosion le long d'une inclusion (Figure 10). Il n'est pas à exclure que ce faciès soit dû à la progression non pas seulement sur la surface de découpe, mais aussi dans un volume de métal, ce qui induit que les phases constituant ce pont sont connexes dans le volume.

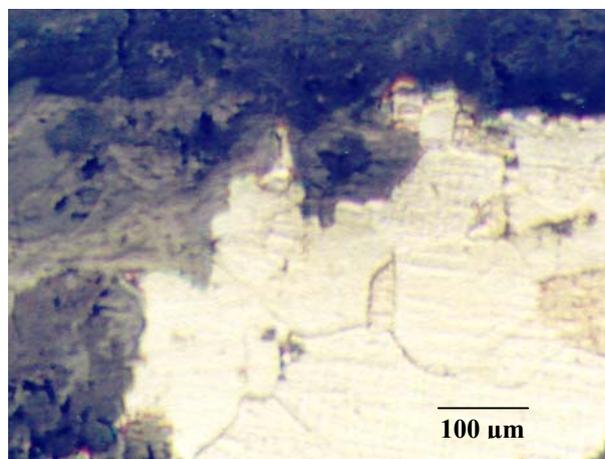


**Figure 10 : Produits de corrosion le long d'une inclusion isolant le métal, micrographie optique, Caux 01**

Sur un objet de Glinet, les analyses  $\mu$ Raman dans les produits de corrosion le long des inclusions révèlent qu'ils sont composés d'un mélange de phases à l'échelle du micromètre, telles que la magnétite, la sidérite et surtout la goethite.

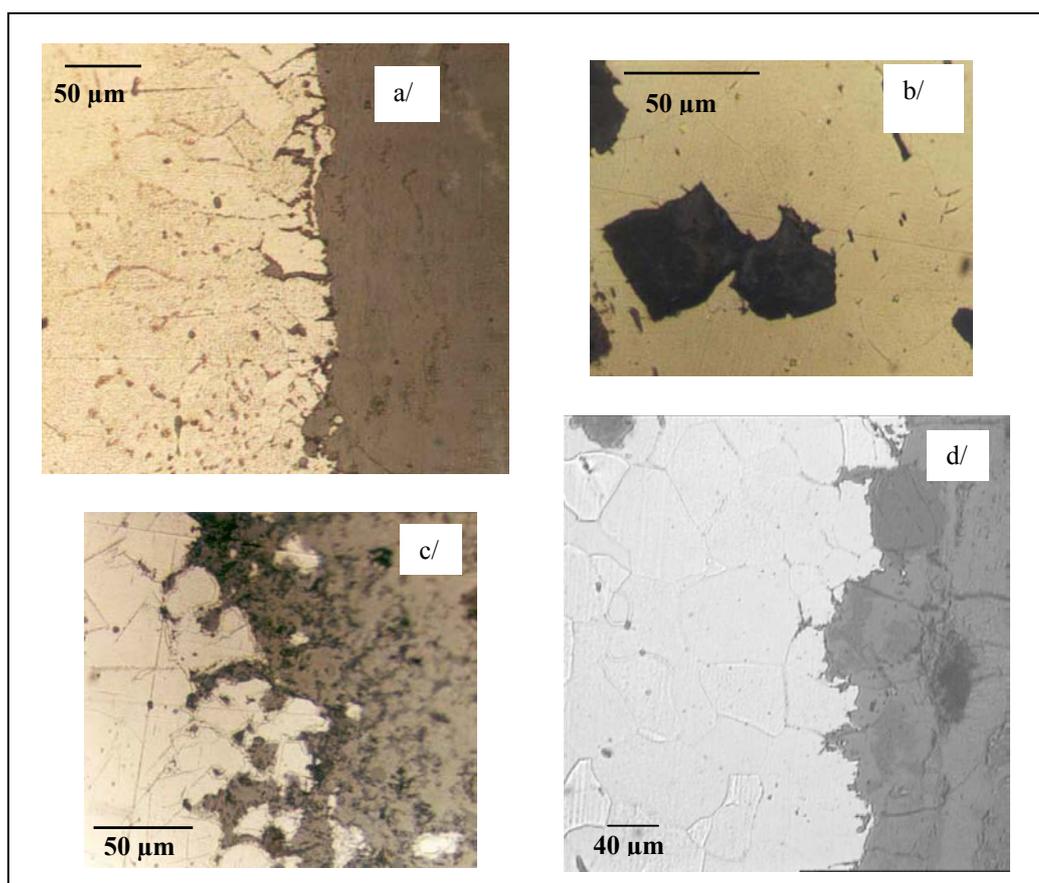
#### b/ Corrosion intergranulaire

La corrosion intergranulaire a été observée sur des objets provenant de tous les sites, exception faite de Montreuil en Caux. Cependant, sur un objet de ce site (Caux 02) il semble que certaines avancées dans les produits de corrosion se font en suivant la forme des grains, comme le montre la micrographie de la Figure 11 et s'apparente dans ce cas à une corrosion grain par grain.



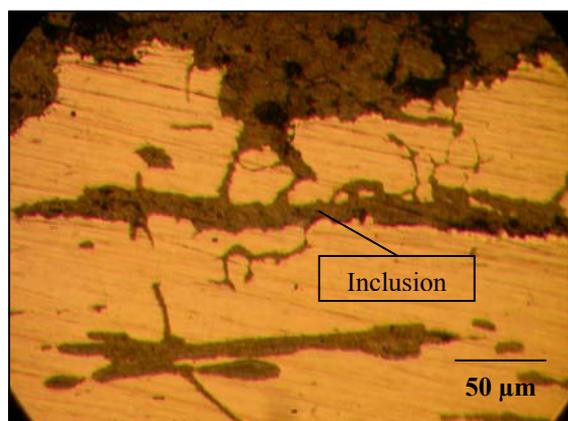
**Figure 11 : Front de corrosion sur l'échantillon Caux 02, attaque Nital, micrographie optique**

La Figure 12 rassemble plusieurs exemples de corrosion intergranulaire observée.



**Figure 12 : Différents cas de corrosion localisée observée (attaque Nital, micrographies optiques) a/ Mont 2, b/ GL 00 03, c/ Avri 2-1 et d/ Cab 21b**

Dans le cas d'objets de Glinet, la corrosion intergranulaire est observée à l'intérieur du métal et peut aller jusqu'à la disparition de grains entiers (Figure 12 b/). La pénétration de produits de corrosion dans le métal est certainement due à une connexion dans le volume avec les CPD. Sur les objets de ce site une corrosion localisée mixte s'est formée : les produits de corrosion se forment le long des inclusions et se propagent le long des joints de grains aux abords de celles-ci (Figure 13).



**Figure 13 : Corrosion intergranulaire rejoignant une inclusion, micrographie optique, GL 02 01**

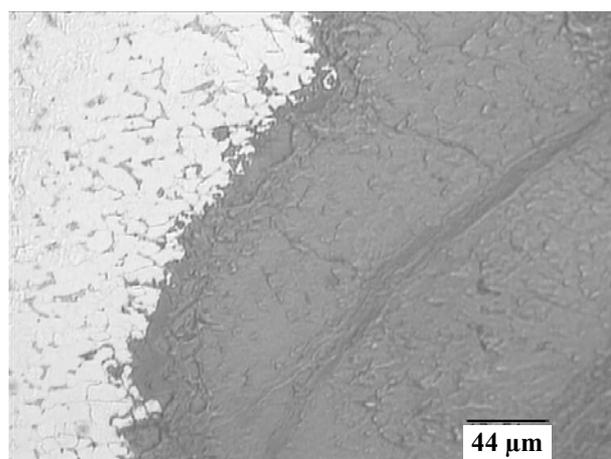
Dans la plupart des cas, les longueurs de pénétration de la corrosion intergranulaire sont bien inférieures à l'épaisseur des couches de corrosion généralisée (Tableau 4).

**Tableau 4 : Profondeur de pénétration de la corrosion intergranulaire comparée avec l'épaisseur moyenne des CPD**

Site	Profondeur de la corrosion intergranulaire ( $\mu\text{m}$ )	Epaisseur moyenne des CPD ( $\mu\text{m}$ )
Montbaron	50	1500
Cabaret	40	800
Avrilly	50	1200
Glinet	200	400

Des analyses élémentaires et microstructurales ont été réalisées sur les produits de corrosion intergranulaire de GL 00 03. Elles montrent, comme les analyses effectuées sur les produits de corrosion le long des inclusions, la présence de sidérite, de magnétite et de goéthite. Les teneurs élémentaires associées sont de l'ordre de 1%<sub>mas</sub> de calcium, de 1%<sub>mas</sub> de phosphore, de 0,07 à 0,3%<sub>mas</sub> de soufre et de 0,04 à 0,3%<sub>mas</sub> de silicium : la corrosion intergranulaire peut être causée par la présence de ces impuretés dans le joints de grains.

Généralement ce type de corrosion apparaît dans des zones ferritiques. Dans les échantillons contenant des phases carburées, on peut observer des fronts de corrosion qui s'avancent de manière préférentielle dans les zones carburées comme le montre la Figure 14.



**Figure 14 : Hétérogénéité du front de corrosion liée à la présence de perlite, attaque Nital, micrographie optique, Cab 21 b**

c/ Autres formes de corrosion

Enfin des formes d'avancées locales qui ne semblent pas liées à des hétérogénéités structurales sont présentes à l'interface métal/oxydes (Figure 15).

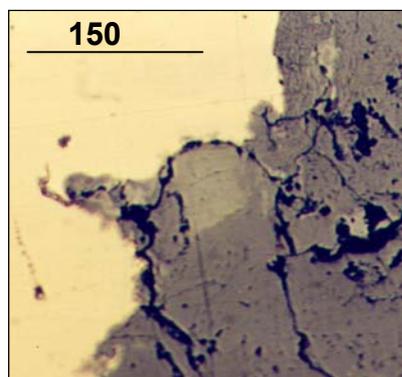


Figure 15 : Avancée locale de la corrosion, micrographie optique, Cab 21 f

Des analyses ont été réalisées dans une de ces avancées locales sur un objet de Cabaret. Outre la présence de goethite, les éléments calcium, phosphore et silicium sont détectés. Ces analyses montrent que ce type de corrosion pourrait être dû à la présence d'inclusions non visibles au microscope optique ou disparues qui provoquent l'avancée locale de la corrosion. La longueur de pénétration de ce type d'avancée locale est toujours bien inférieure à l'épaisseur des CPD.

d/ Synthèse

Le tableau suivant rassemble les différentes données recueillies sur la corrosion localisée.

**Tableau 5 : Données recueillies sur la corrosion localisée des objets du corpus**

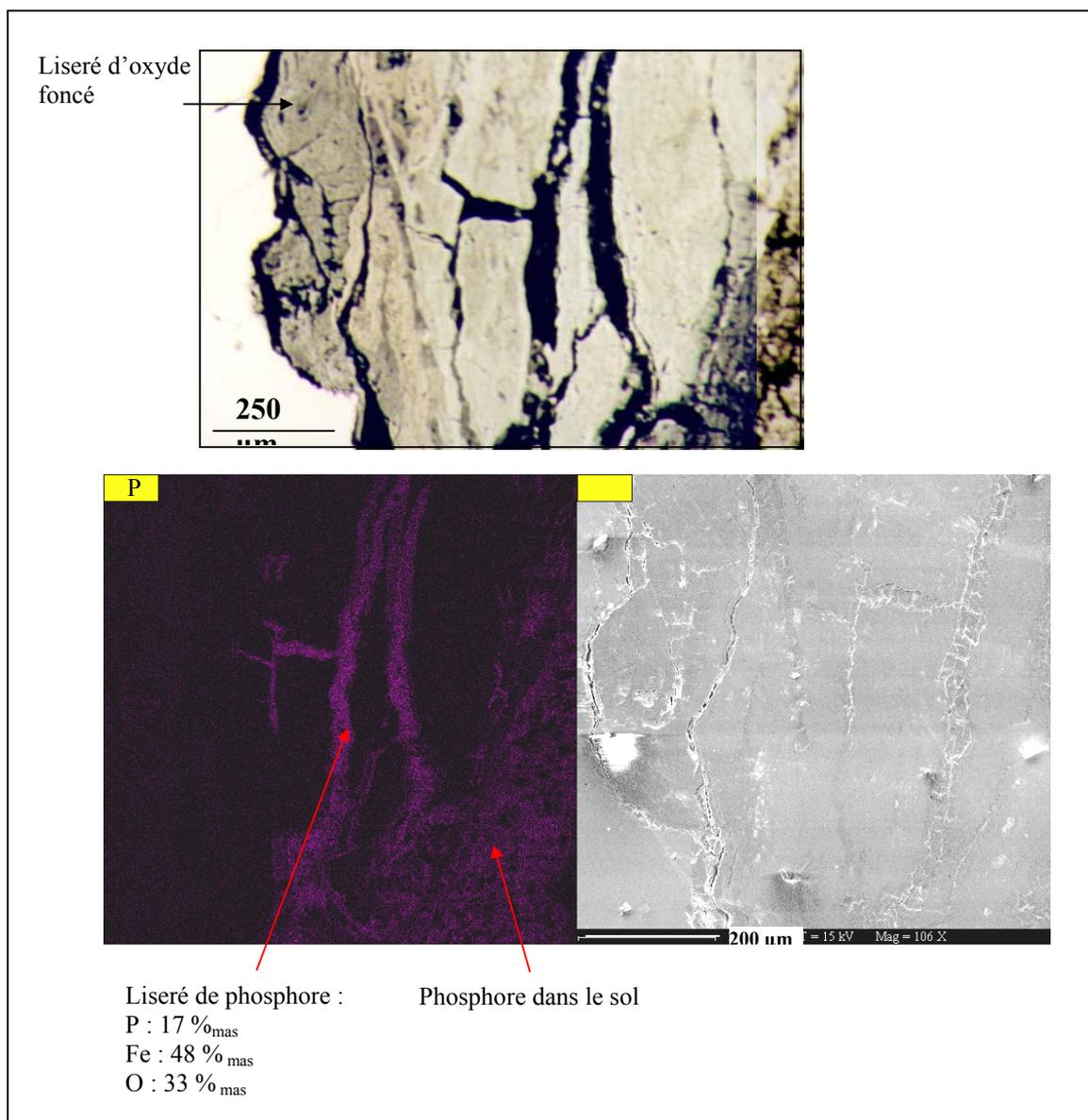
Site	Le long des inclusions	Corrosion intergranulaire	Autre forme	Analyses
Montreuil en Caux	Oui (perforation du métal)	Englobement de grains	Oui	-
Cabaret	Oui (perforation du métal)	Oui	Oui	Présence de Ca, P, Si dans les avancées locales
Montbaron	Oui	Oui	-	-
Avrilly	Oui	Oui	Oui	-

Site	Le long des inclusions	Corrosion intergranulaire	Autre forme	Analyses
Glinet	Oui (perforation du métal)	Oui	-	Identification de goethite, magnétite et sidérite dans les avancées locales

### 2.2.2 Corrosion généralisée

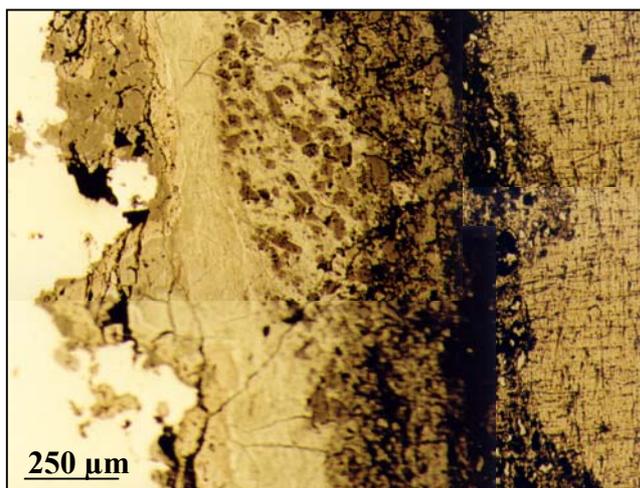
#### a/ Montreuil en Caux (Annexe 4 A 1 à 3)

Les CPD des trois objets de Montreuil en Caux ont un aspect fissuré aux abords du métal (Figure 16). Les fissures les plus larges mesurent jusqu'à 30  $\mu\text{m}$  de large et sont orientées parallèlement à l'interface métal/produits de corrosion. De plus, des fissures plus fines sont visibles perpendiculairement à cette interface. L'analyse élémentaire sur Caux 01 montre que des produits de corrosion composés notamment de phosphore (jusqu'à 17%<sub>mas</sub> en EDS), de fer (48%<sub>mas</sub>) et d'oxygène (34%<sub>mas</sub>), peuvent être inclus dans celles-ci. Cette composition est en bon accord avec celle de la phase  $\text{Fe}_3(\text{PO}_4)_2$ , identifiée à plusieurs reprises sur des objets archéologiques (Bertholon et al, 1990 ; Novakova et al, 1997). Précisons que seuls Novakova et al l'identifient sous cette forme, sans association avec des molécules d'eau, dans les produits de corrosion d'un clou du 12<sup>ème</sup> siècle, alors que cette phase est généralement présentée comme une phase exclusivement hydratée dans la littérature (Bertholon et al., 1990). Ces fissures forment un réseau perpendiculaire et parallèle à l'interface métal/oxydes, montrant une pénétration de l'élément phosphore à partir du milieu transformé (MT).



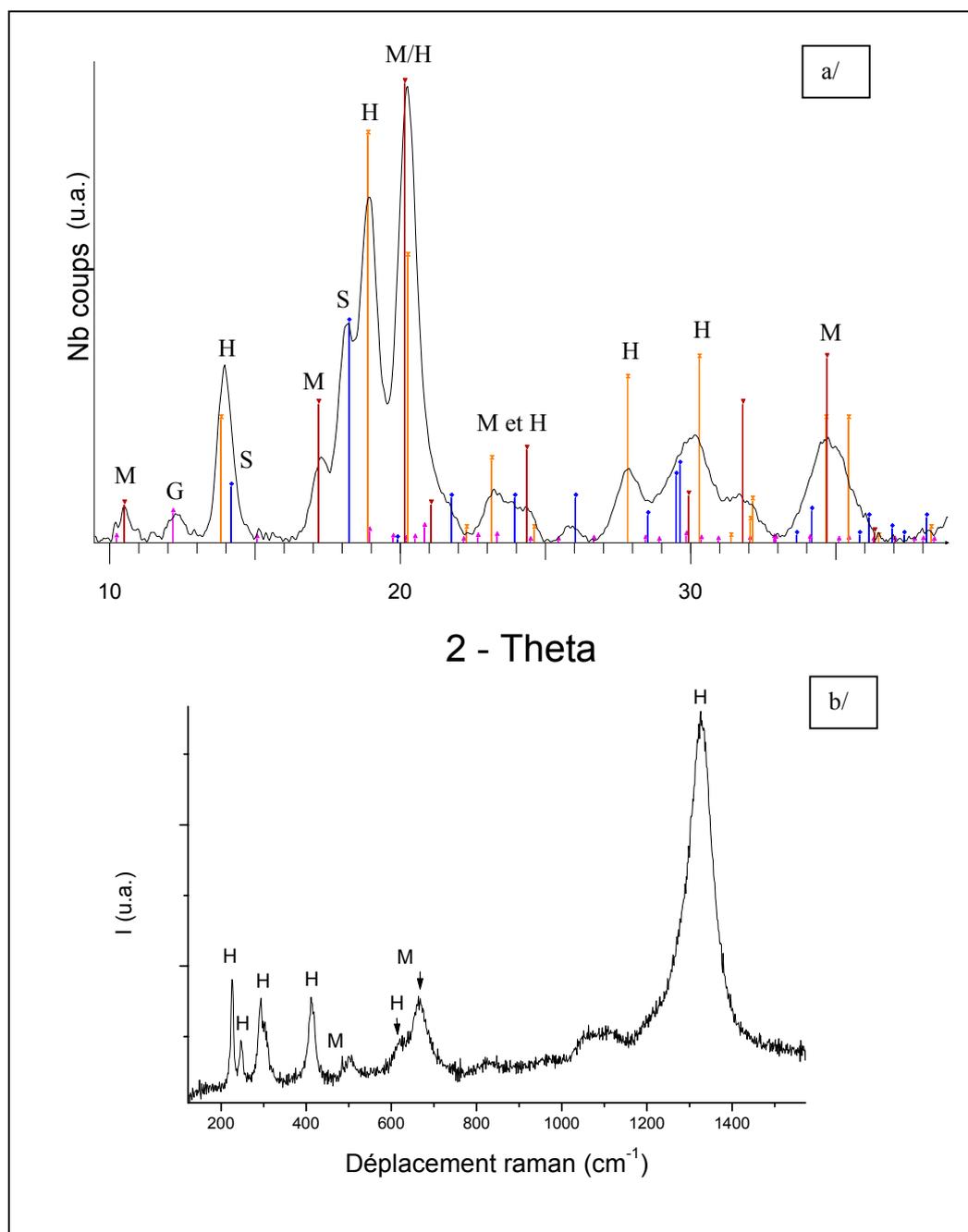
**Figure 16 : Fissures contenant du phosphore dans les produits de corrosion, micrographie optique, image et cartographie MEB/EDS, Caux 01**

En microscopie optique, les CPD présentent des variations de couleur, avec globalement des zones plus foncées au contact du métal (Figure 16). Il apparaît des marbrures peu marquées, de couleur plus claire que l'ensemble des CPD. Dans l'échantillon Caux 01, des inclusions ont été retrouvées dans les produits de corrosion.



**Figure 17 : Morphologie des CPD et du MT, micrographie optique, Caux 01**

Des analyses structurales en  $\mu$ XRD et en  $\mu$ Raman ont été effectuées sur les objets Caux 01 et Caux 02. La phase majoritaire en bordure du métal est la goethite, sur une faible épaisseur d'environ 10  $\mu$ m, la moyenne des épaisseurs des CPD pour les objets de Montreuil en Caux étant d'environ 400  $\mu$ m. Les marbrures, plus claires correspondent, dans l'ensemble, à de la magnétite. Cependant, il est remarquable sur les objets de ce site que même à l'échelle du faisceau du  $\mu$ Raman ( $\varnothing$  3  $\mu$ m), il ressort de l'analyse structurale que les CPD sont constituées d'un mélange de phases contenant de la sidérite, de l'hématite, de la magnétite, et parfois de la goethite (Figure 18).



**Figure 18 : a/ Spectre de  $\mu$ XRD dans les CPD, Lignes verticales : Sidérite (S, JCPDF 29-0696), Hématite (H, JCPDF 33-0664), Magnétite (M, JCPDF 19-0629) et Goéthite (G, JCPDF 29-0713) et b/spectre  $\mu$ Raman, (0,06 mW, 300 s) : hématite (H) et magnétite (M), Caux 01**

Des dosages élémentaires dans le MT, autour des grains de quartz permettent de détecter du fer à des teneurs élevées (60%<sub>mas</sub>), ainsi que la présence de goéthite et d'hématite en  $\mu$ XRD.

Le schéma de la Figure 19 propose un récapitulatif des résultats des analyses effectuées sur les trois objets de Montreuil en Caux.

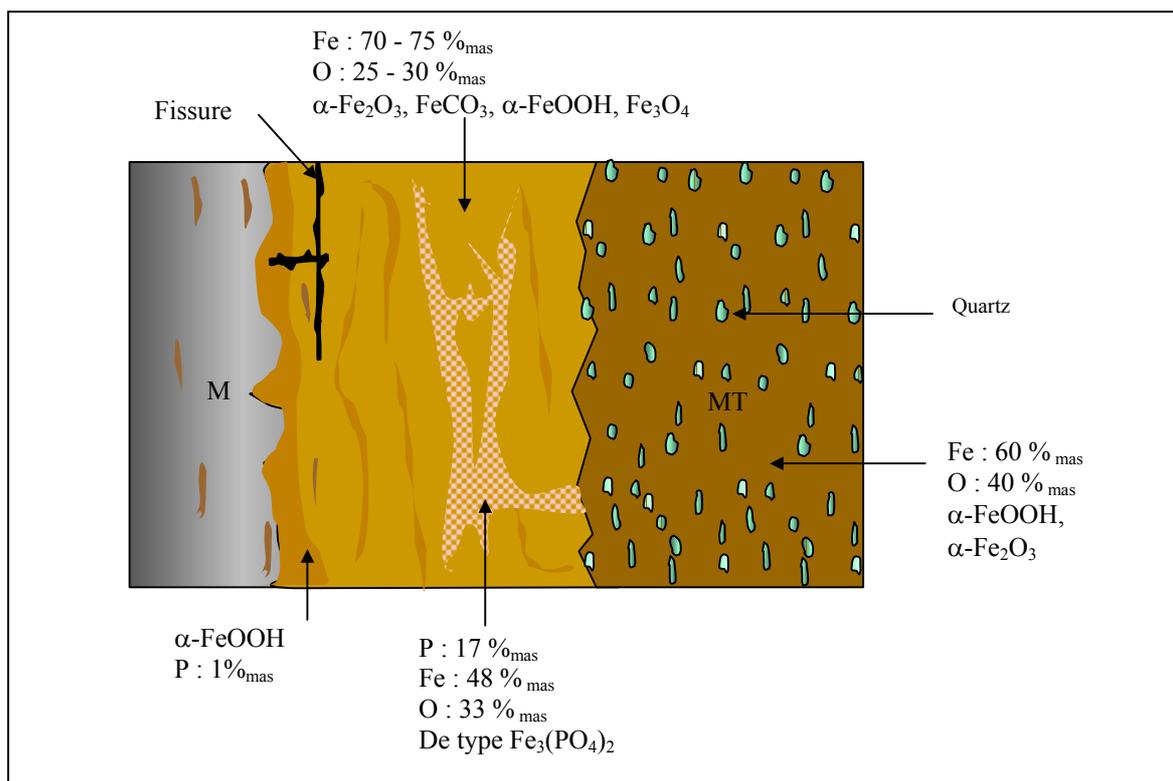


Figure 19 : Schéma de synthèse de la typologie des objets de Montreuil en Caux

b/ Las Tours, village castrale de Cabaret (Annexes 4 C 1. à 15.)

Les produits de corrosion des objets de Cabaret ont un aspect homogène du point de vue de la couleur et de l'agencement des couches. Ceux-ci sont marbrés, c'est à dire qu'ils sont globalement sombres, mais parsemés de petites zones claires étirées, comme le montre la Figure 20. Ces produits de corrosion présentent de nombreuses fissures parallèles et perpendiculaires à l'interface métal/oxydes. Les zones d'interface CPD/MT comportent également de larges fissures (Figure 20).

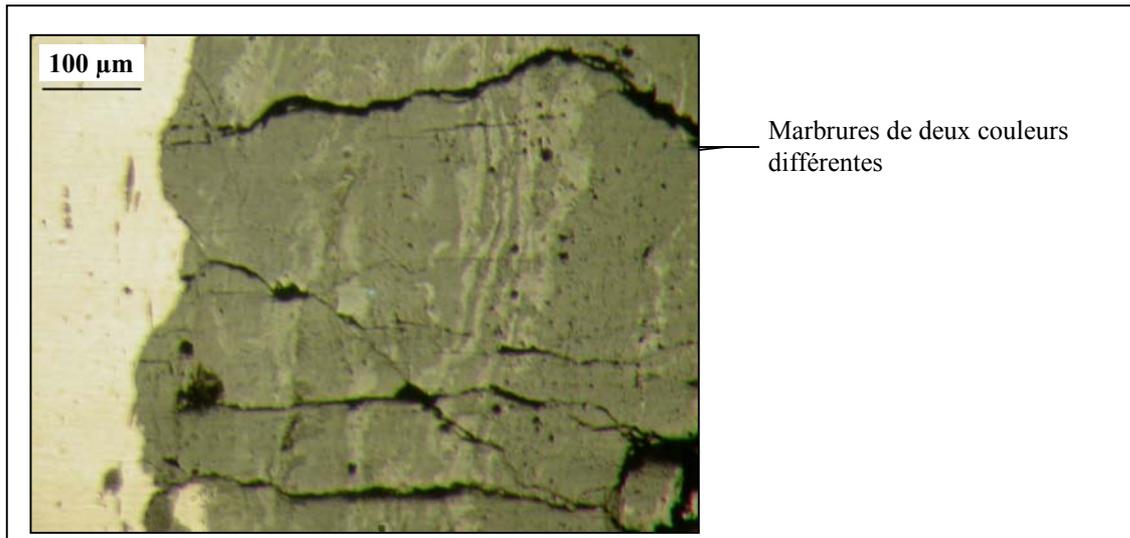


Figure 20 : Aspect des CPD, micrographie optique, Cab21 h

Sur un grand nombre d'objets, il est possible d'observer des inclusions dans les CPD. Cependant, ces marqueurs de sens de croissance de la corrosion sont assez difficilement reconnaissables, car leur forme allongée est parfois très proche d'un point de vue morphologique, en microscopie optique, des liserés qui composent les marbrures des CPD. Il est donc nécessaire de vérifier par une analyse de composition s'il s'agit bien de particules de seconde phase. Celles-ci sont localisées plutôt dans la zone interne des CPD. Des analyses EDS effectuées sur les inclusions de Cab 2a localisées d'une part dans le métal, et d'autre part dans les CPD, montrent que leur composition, quand elles sont présentes dans les produits de corrosion, ne varie pas de manière significative au cours du processus d'altération.

Les cinq objets qui ont pu être étudiés d'un point de vue structural sont très semblables. Peu de phases différentes sont identifiées dans ces produits de corrosion : la goethite correspond au fond sombre des produits de corrosion, et la magnétite, parfois mélangées à de la maghémite forme les liserés clairs. Dans ceux-ci, les analyses élémentaires montrent la présence d'éléments tels que le phosphore, le soufre et le silicium, à des teneurs pouvant atteindre 1%<sub>mas</sub>. Il est peu probable que ces éléments proviennent du métal, les teneurs mesurées dans le substrat étant inférieures à celles-ci.

Enfin, le calcium est détecté aux abords des fissures présentes dans les CPD, comme le montre la cartographie élémentaire de la Figure 21. Ces fissures sont dans l'ensemble parallèles à l'interface métal/CPD. Elles forment dans les produits de corrosion des réseaux

disjoints qui ne sont pas reliés de manière visible au milieu transformé et sont localisés dans la zone externe des CPD. Cependant, des phases à fortes teneurs en calcium sont également identifiées dans des zones très proches du métal. Par exemple, sur Cab 16, l'analyse microstructurale montre la présence de calcite, entourée d'un liseré plus clair de magnétite (Figure 22).

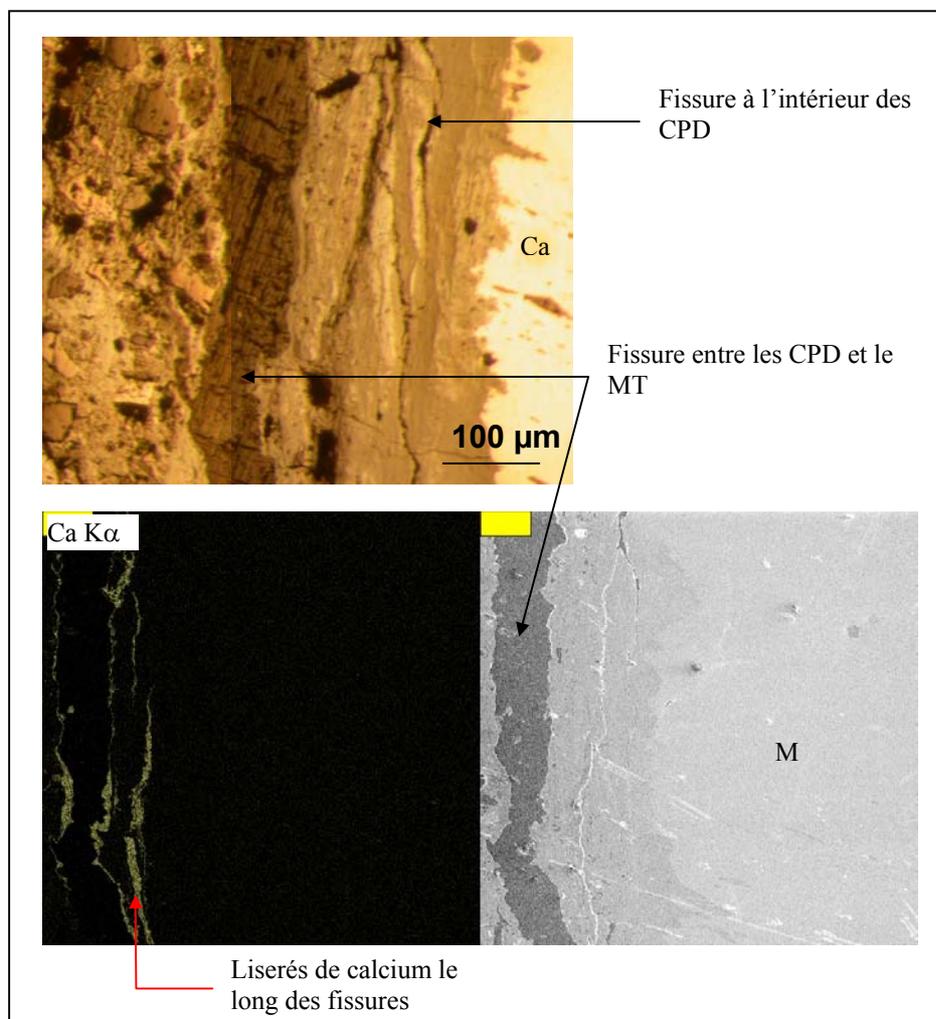


Figure 21 : Zone de fissures dans les CPD, micrographie optique, image (électrons secondaires) et cartographie élémentaire MEB/EDS, Cab 21e

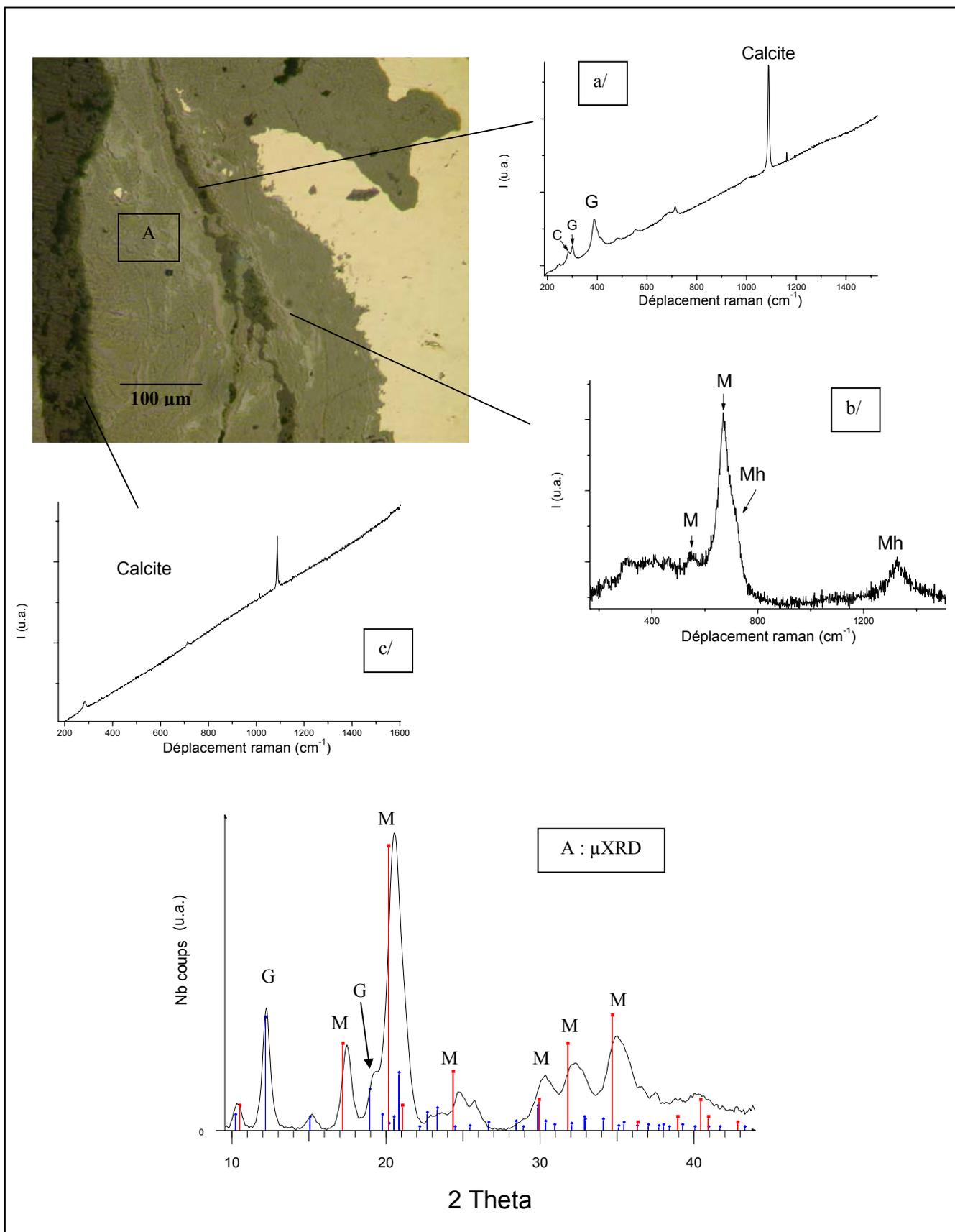
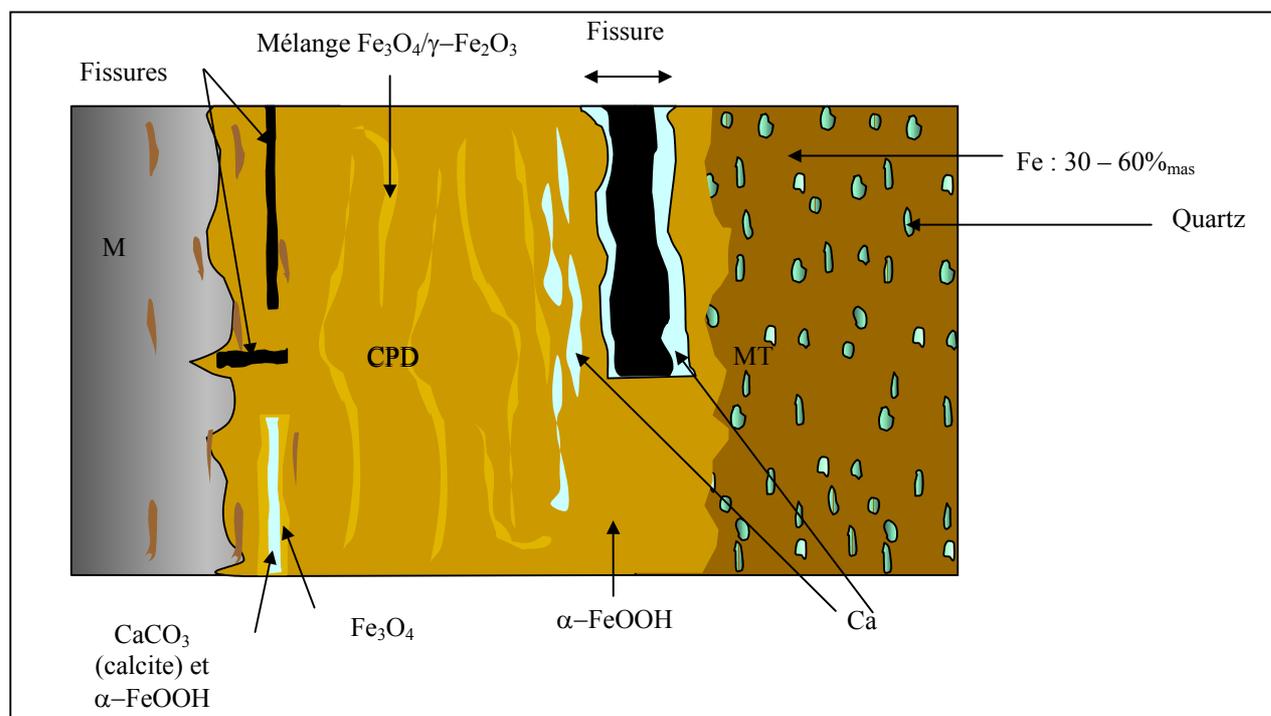


Figure 22 : Liseré de calcite dans les CPD, micrographie optique, spectres Raman : a/ (D1 x100 30x15), b/ (D1 x100 30x15) et c/ (x100, D2, 1x600s), C : calcite, Mh : maghémite, spectre μXRD : Lignes verticales : Magnétite (M, JCPDF 19-0629) et Goethite (G, JCPDF 29-0713), Cab 16

Des analyses élémentaires montrent, comme pour les objets de Montreuil en Caux, que la teneur en fer détectée autour des grains de quartz peut atteindre 60%<sub>mas</sub>.

Le schéma de la Figure 23 propose un récapitulatif des observations et analyses effectuées sur les objets de Cabaret.



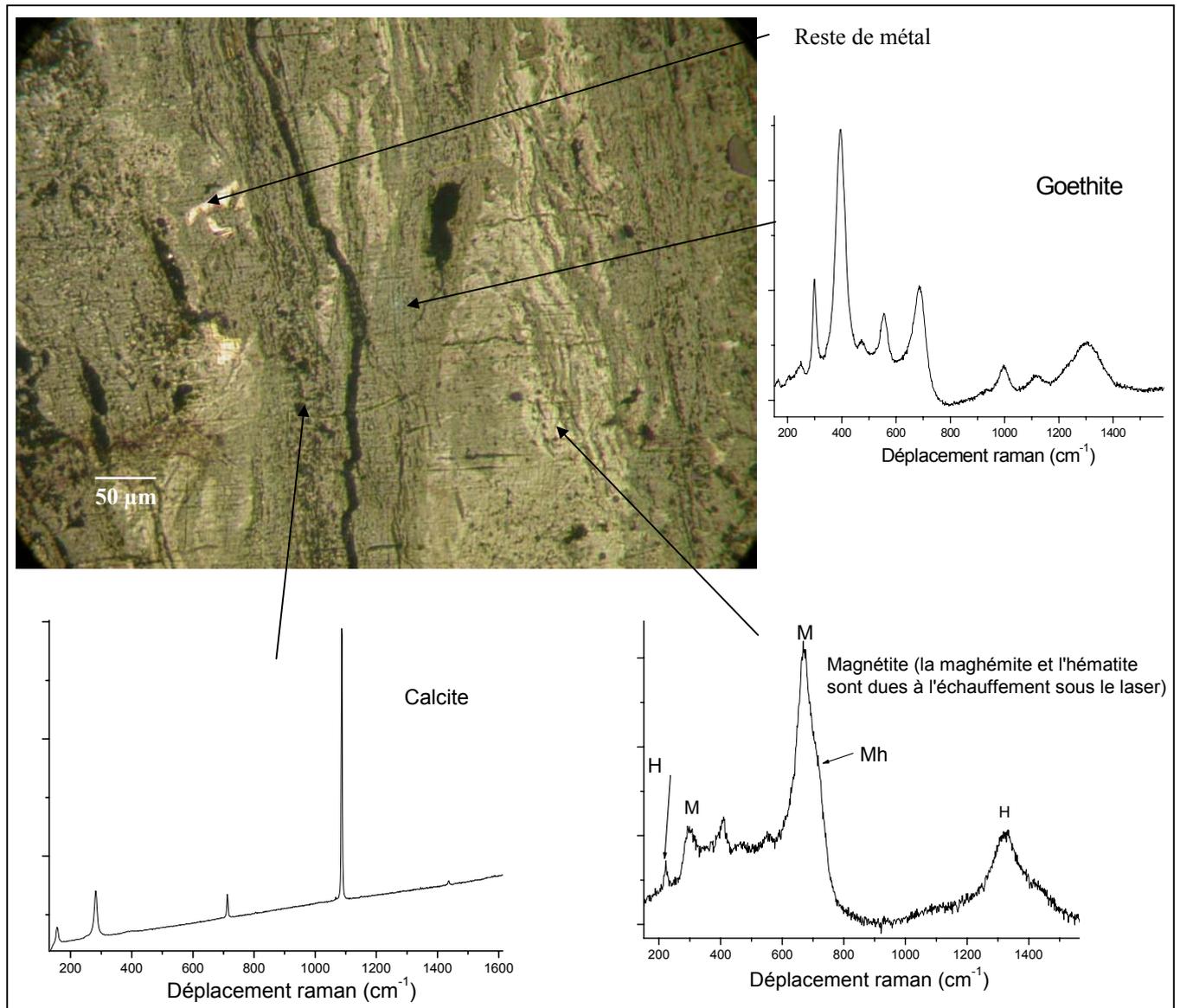
**Figure 23 : Schéma de synthèse de la typologie de corrosion des objets de Cabaret**

#### c/ Montbaron (Annexe 4 D. 1 à 6)

L'ensemble des échantillons de Montbaron forme un corpus très homogène, tant du point de vue de la morphologie que de la composition et de la structure des produits de corrosion. Seul un cas particulier, l'objet Mont 6-2, montre des résultats très différents de ceux qui sont brièvement présentés dans cette partie.

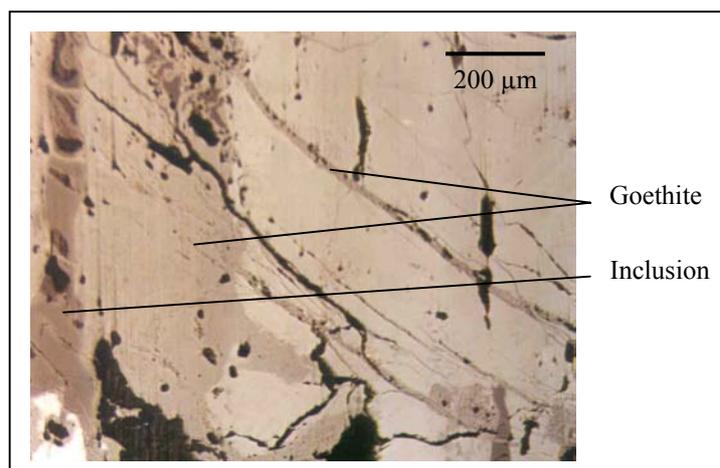
Les deux méthodes d'analyse microstructurales des objets de ce site indiquent la présence de goethite et de magnétite dans l'ensemble des couches. Dans tous les cas, la goethite est la phase majoritaire : elle apparaît en sombre dans les CPD (Figure 24). Cette phase est la seule à être en contact avec le métal. La magnétite, elle, est présente sous forme de zones plus claires qui marbrent les produits de corrosion (Figure 24), parfois associée avec de la

maghémite. De manière générale, il n'y a pas de différence de structure entre les phases formées sur la ferrite et celles formées sur des zones plus carburées.



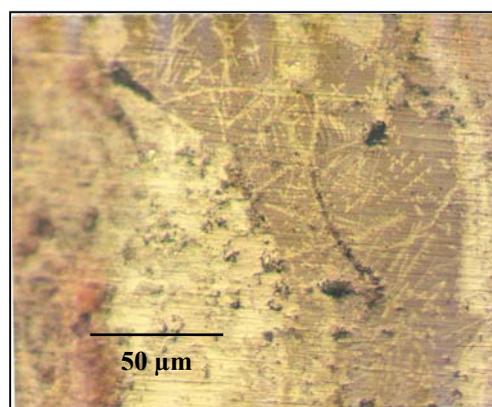
**Figure 24 : Aspect marbré des produits de corrosion au microscope optique et spectres Raman de la goethite G, de la magnétite M, de la maghémite Mh et de la calcite C dans les liserés, Mont 4**

Sur les coupes transversales, des produits de corrosion apparaissent sous forme filamentaire dans les CPD, comme le montre la Figure 25. Ces produits de corrosion ont été identifiés par  $\mu$ Raman comme étant formés par de la goethite. Compte tenu de la découpe transversale, nous pouvons déterminer qu'ils sont sous forme soit de filaments, soit de strates.



**Figure 25 : « Filaments » de goéthite dans les produits de corrosion, micrographie optique, Mont 2**

Dans tous les objets de ce site, même dans l'objet entièrement corrodé, des inclusions sont visibles dans les CPD (Figure 26).



**Figure 26 : Inclusion dans les produits de corrosion, micrographie optique, Mont 4**

Sur certains échantillons (Mont 1, Mont 2 et Mont 4), la présence de calcium a été détectée dans les CPD. Les zones contenant cet élément peuvent se présenter sous forme d'agrégats (Figure 27). Dans certains d'entre eux, un dosage élémentaire (EPMA) a été effectué. Il s'agit de calcite contenant du fer. Ce type de carbonates mixtes de fer et de calcium sont fréquemment entourées d'un liseré clair (Figure 27), identifié comme étant de la magnétite. Le calcium est également détecté aux abords de fissures situées à l'interface CPD/MT, ainsi que sous forme de liserés dans la partie externe des CPD (Figure 24), comme cela a été observé sur le site de Cabaret (Figure 21).

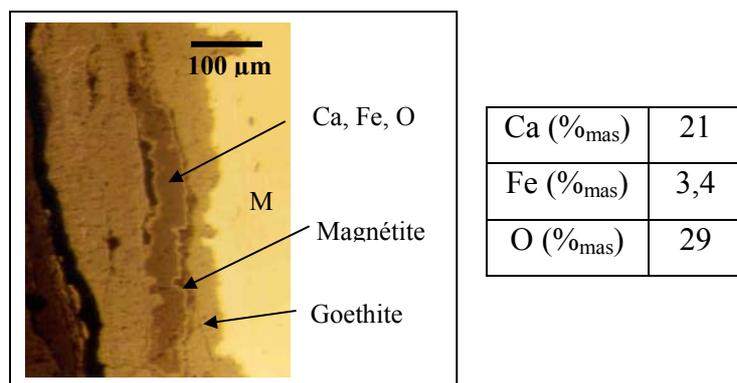


Figure 27 : Agrégats de calcium, micrographie optique, Mont 1

Sur quelques objets, des analyses de  $\mu$ XRD ont été réalisées dans le milieu transformé : plus on s'éloigne vers le sol, plus les pics de diffraction s'élargissent. La diminution de leur intensité suggère soit une augmentation de la proportion de phases amorphes dans cette zone, soit une réduction de la taille des particules de produits de corrosion (Figure 28). Sur certains échantillons, comme sur l'échantillon Mont 2, des phases cristallisées ont été observées dans le MT.

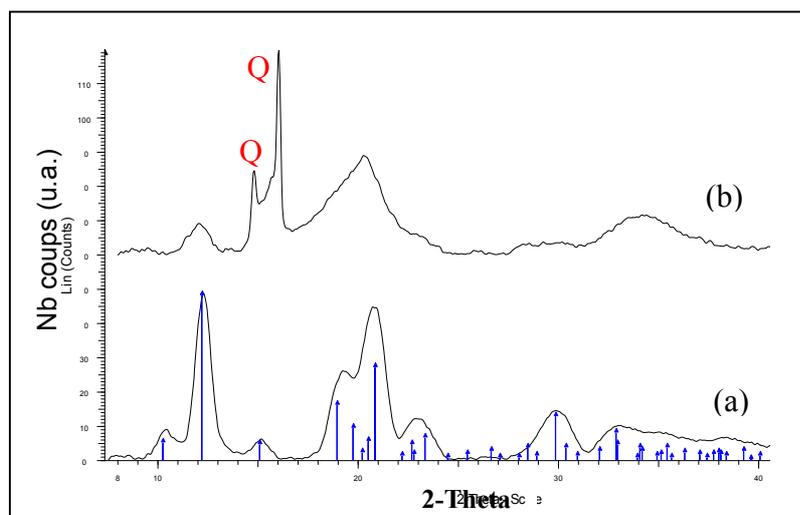


Figure 28 : Spectres de  $\mu$ XRD, (a) couches de produits denses de corrosion (goethite) et (b) milieu transformé, Q : quartz, Mont 4

Le schéma de synthèse des analyses effectuées sur les objets de Montbaron est présenté sur la Figure 29.

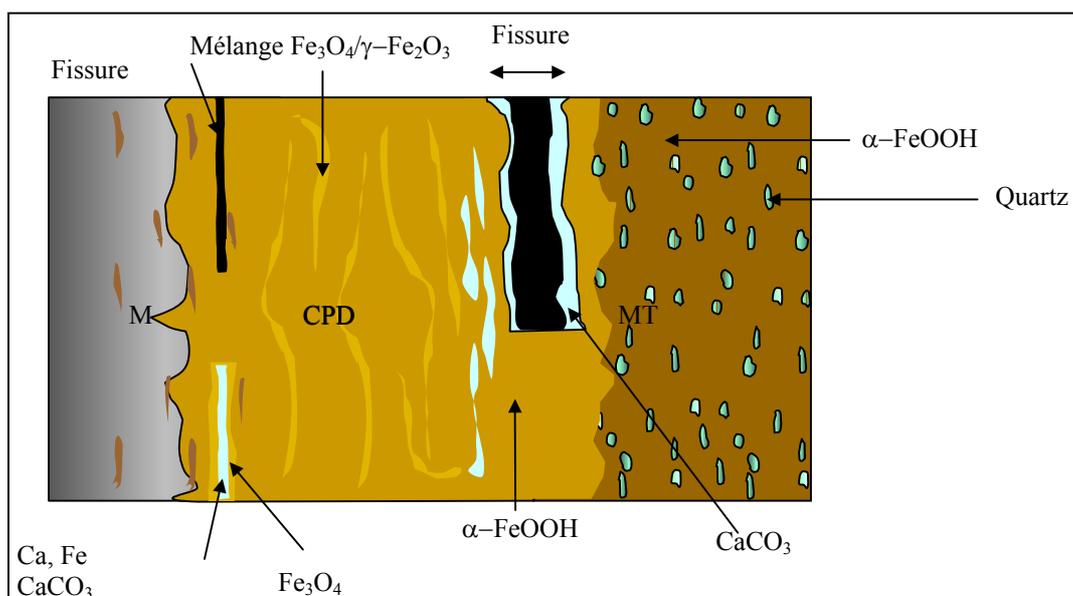


Figure 29 : Schéma de synthèse des typologies de corrosion des objets de Montbaron

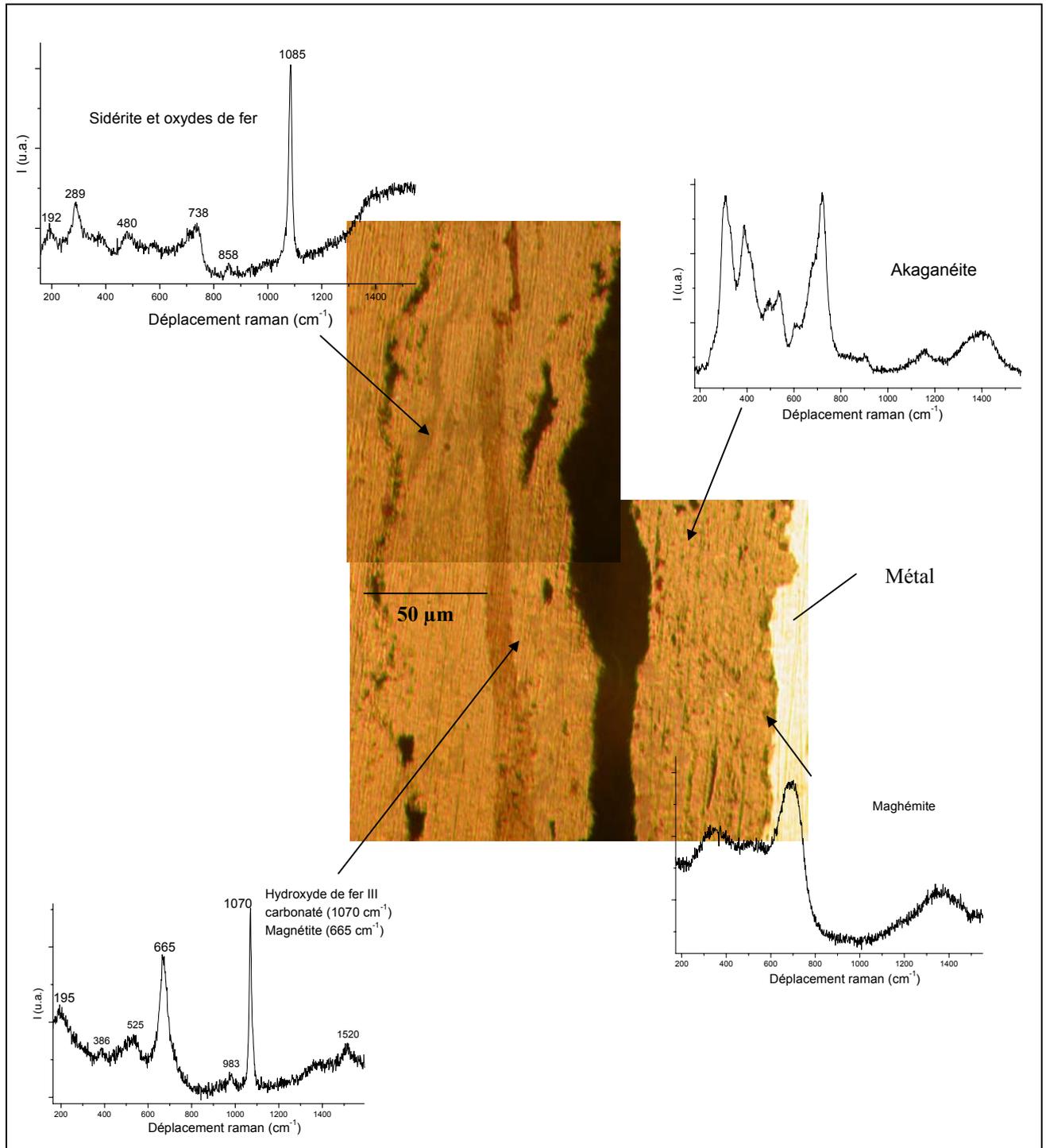
Comme nous l'avons signalé au début de ce paragraphe, un cas particulier a été isolé des autres objets : il s'agit de Mont 6-2. En effet, les CPD de cet objet ont un agencement des phases très différent de celui des autres échantillons. De plus, ces phases se révèlent être pour partie des composés chlorés (akaganéite ( $\beta$ -FeOOH) et  $\beta$ -Fe<sub>2</sub>(OH)<sub>3</sub>Cl), qui n'ont été identifiés sur aucun autre échantillon. Il est possible de se reporter à l'annexe 4 (C 6) pour les détails des analyses.

#### d/ Avrilly (Annexes 4 D 1 à 8)

La corrosion généralisée observée sur les objets d'Avrilly ne présente pas une homogénéité systématique. Plusieurs faciès peuvent être regroupés en deux ensembles.

$\alpha$ / Le premier regroupe les objets Avri 1, 3, 6 et 7 (annexe 4 D 1, 3, 4 et 5). Le schéma de la Figure 32 récapitule les analyses décrites dans ce paragraphe. Sur ces quatre objets, la présence de sidérite en contact direct avec le métal a été caractérisée (Figure 30 et Figure 31). Cette phase n'est pas présente sur le pourtour des découpes de manière systématique. Sur Avri 1 elle est visible sous forme de liserés de couleur différente dans les produits de corrosion comme le montre la Figure 30. De plus, sur trois objets (Avri 1, 6 et 7), la présence de chlore, à des teneurs variant entre 2 et 20%<sub>mas</sub>, dans des zones proches de l'interface métal/oxyde, est également mise en évidence par EPMA. Des pointés  $\mu$ Raman dans ces zones sur Avri 1 permettent d'identifier de l'akaganéite. Ces analyses suscitent une interrogation quant à la

quantité de chlore que peut contenir l'akaganéite. D'après les données bibliographiques, cette teneur n'excède pas 7%<sub>mas</sub> (Keller, 1969). Sur cet objet, par endroits, un liseré de magnétite a été identifié par  $\mu$ Raman. En s'éloignant de l'interface métal/oxyde, les CPD ont un aspect marbré, avec mise en évidence de goéthite dans les zones les plus sombres majoritaires, et d'un mélange de magnétite et de maghémite dans les zones les plus claires.



**Figure 30 : Identification des produits de corrosion sur une zone de Avri 1, micrographie optique et spectres Raman, Avri 1**

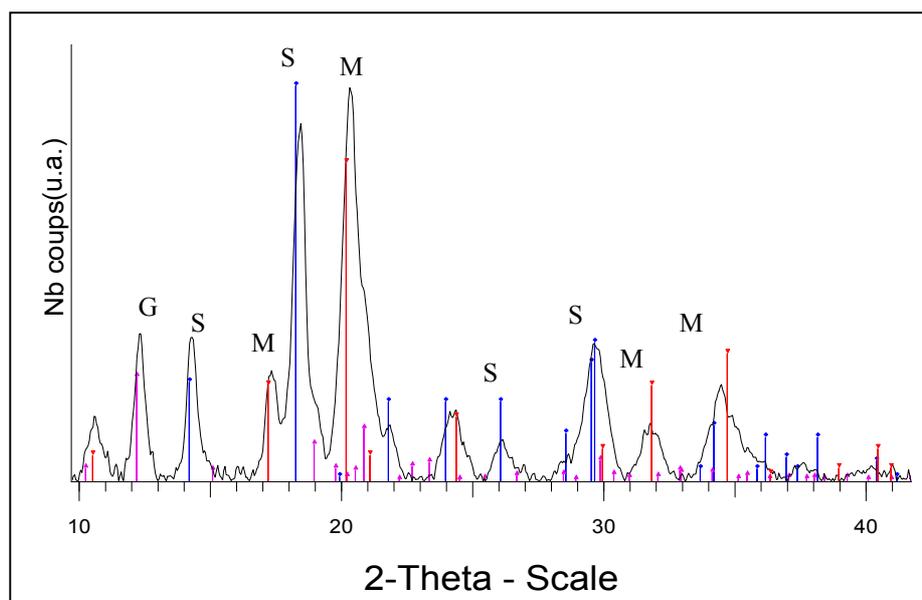


Figure 31 : Spectre de  $\mu$ XRD sur Avri 3, localisé à l'interface métal/CPD - lignes verticales : magnétite, (M, JCPDF 82-1533), goéthite, (G, JCPDF 81-464) et sidérite, (S, JCPDF 29-0696), Avri 1

Enfin, des analyses élémentaires sur ces objets montrent la présence fréquente de phosphore dans les produits de corrosion, à des teneurs allant jusqu'à 0,8%<sub>mas</sub>, toujours associé à de la goéthite. Quelques points à plus fortes teneurs en soufre (entre 0,2 et 0,5%<sub>mas</sub>) sont aussi visibles, à moins de 500  $\mu$ m de l'interface métal/oxydes. Le calcium a été également identifié dans des agrégats qui en contiennent jusqu'à 7%<sub>mas</sub>. Ces trois éléments localisés dans les CPD ont une origine exogène, puisque le métal n'en contient qu'à des teneurs inférieures à celles détectées.

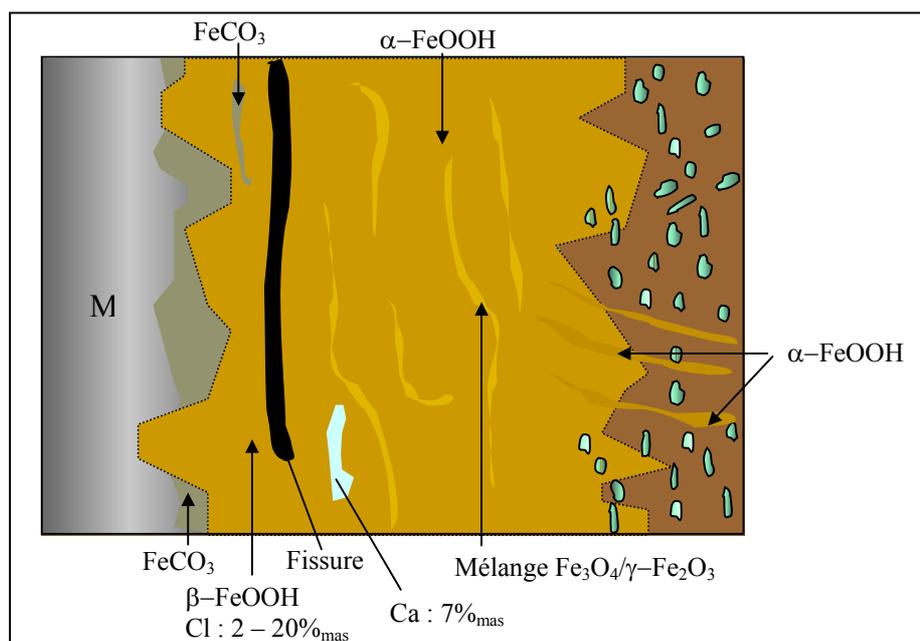
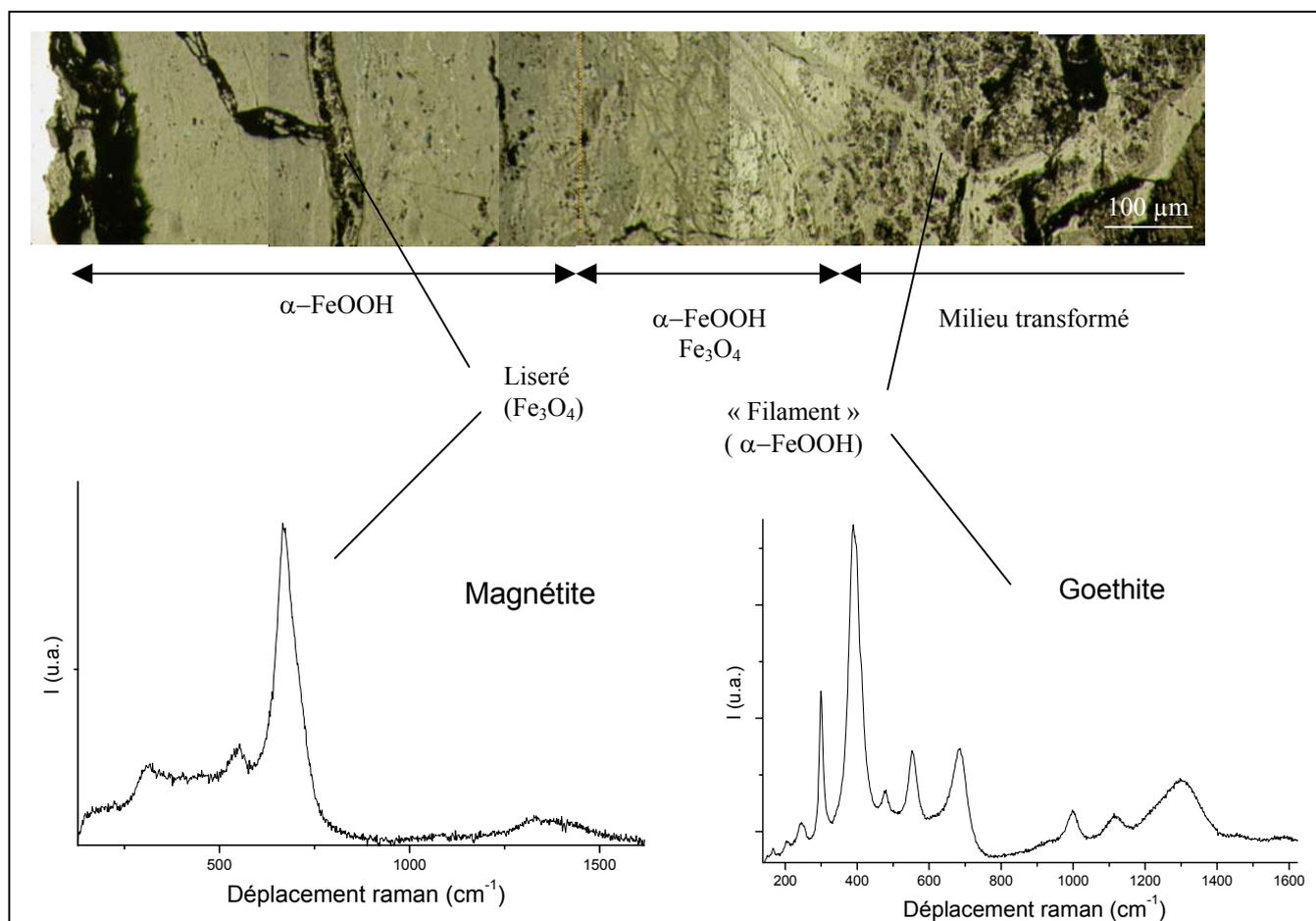


Figure 32 : Schéma de synthèse du faciès du premier ensemble d'Avrilly

$\beta$ / Le deuxième ensemble comporte les objets Avri 10b<sup>4</sup> et Avri 11 (annexes 4 D 6 et 7), et Figure 34), dont l'aspect des produits de corrosion est marbré. Les analyses révèlent la présence de goéthite pour les phases les plus sombres, et de magnétite pour les phases les plus claires ; la goéthite est directement en contact avec le métal sur ces objets, parfois sur une épaisseur de 600  $\mu\text{m}$  pour une épaisseur totale des CPD de 1500  $\mu\text{m}$ , comme le montre la Figure 33. Sur cette zone, la magnétite, présente sous forme de liserés, pourrait avoir comblé une fissure perpendiculaire et parallèle à l'interface métal/oxyde. Au niveau de la zone de localisation des grains de quartz (limite du MT), des filaments vus en section connectent les CPD et le MT : ils sont constitués de goéthite (Figure 33).



**Figure 33 : Identification des produits de corrosion (spectres Raman), micrographie optique, Avri 10b**  
 Sur deux objets, dans des fissures localisées dans les CPD à moins de 100  $\mu\text{m}$  de l'interface métal/oxyde, le calcium est détecté.

<sup>4</sup> La découpe Avri 10b provient du même objet que Avri 10. L'échantillon Avri 10 a été utilisé pour établir un profil de distribution élémentaire (cf. §4 de ce chapitre), de ce fait, il n'est pas décrit dans cette partie.

Le schéma de la Figure 34 récapitule les observations effectuées sur les objets de ce deuxième ensemble. Il est intéressant de signaler la similitude de ce faciès avec ceux de Cabaret de Montbaron.

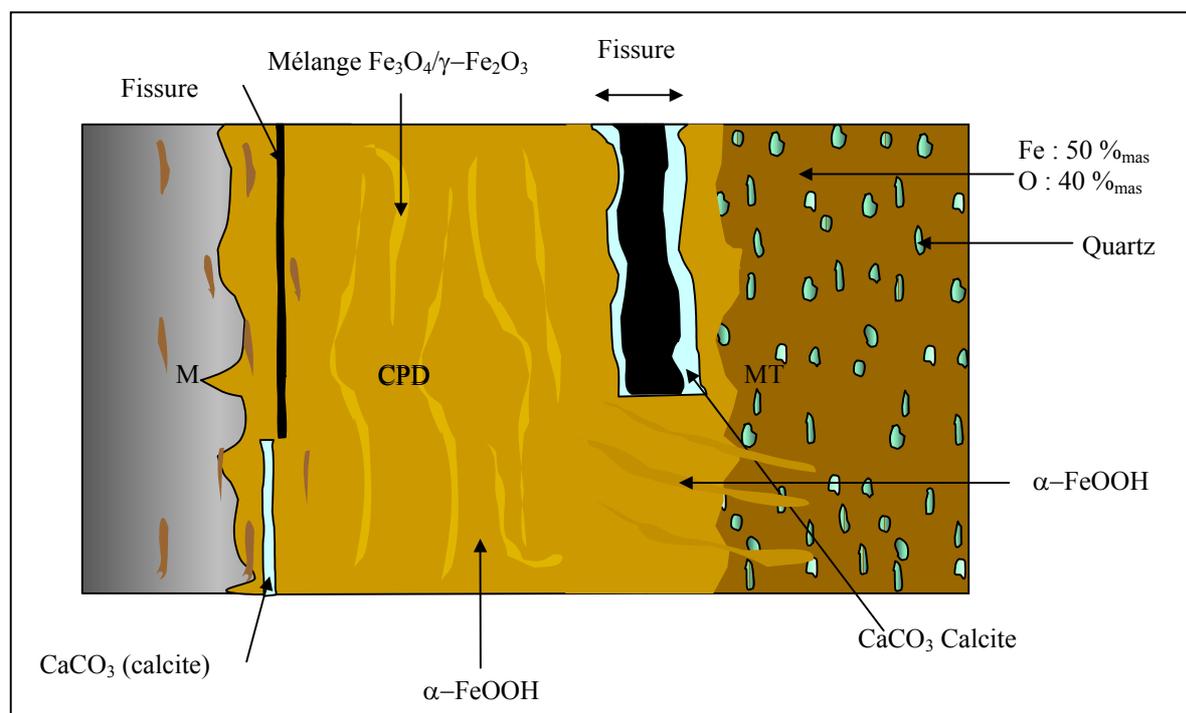


Figure 34 : Schéma de synthèse de la typologie de l'objet du deuxième ensemble d'Avrilly

D'une manière générale dans un grand nombre d'objets du site d'Avrilly, des inclusions ont été repérées dans les produits de corrosion : elles sont assez proches de l'interface métal/oxyde. Par exemple, sur Avri 10b, ces inclusions sont présentes jusqu'à 280  $\mu\text{m}$  de l'interface, pour une épaisseur moyenne de 2000  $\mu\text{m}$  des CPD dans cette zone.

Enfin, sur certains objets d'Avrilly, il est difficile de localiser la limite entre CPD et MT. En effet, les grains de quartz constituent un front moyen ; or, ici, ceux-ci sont visibles dans les CPD, au-delà de ce front moyen (Figure 35).

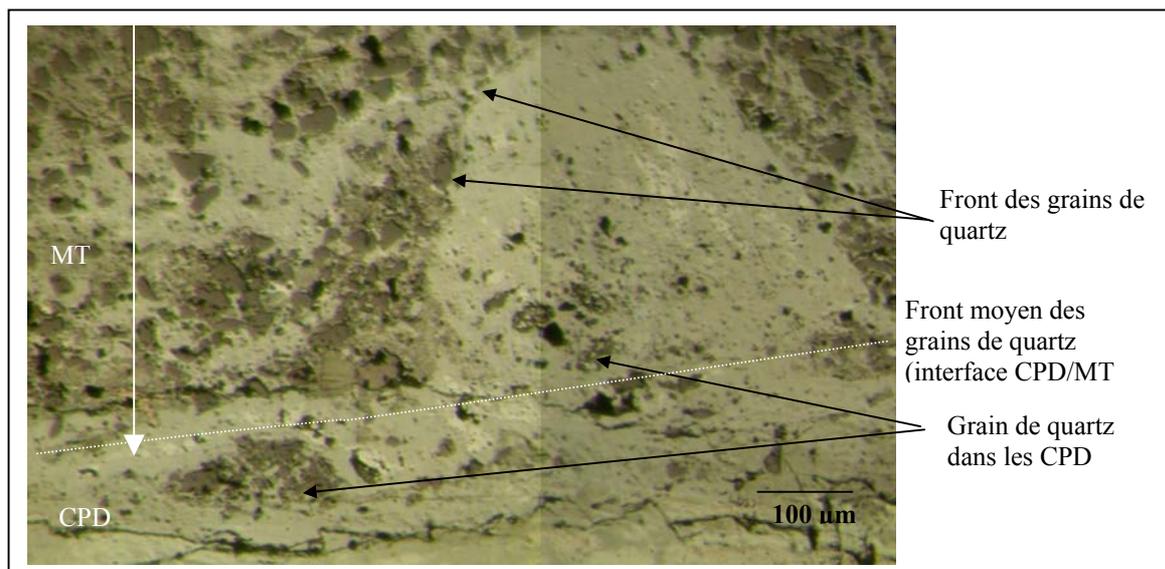


Figure 35 : Avancée des grains de quartz, au delà de la limite CPD/MT, micrographie optique, Avri 11

Quelques cas particuliers ont été identifiés :

1. Le premier est l'objet Avri 2-1 : les CPD de cet échantillon sont entièrement composées de magnétite, dont l'aspect ne peut se rapprocher d'aucun autre échantillon. En effet, la couche de couleur claire n'est pas uniforme et comporte un grand nombre de taches de couleur plus sombre.
2. L'hydroxyde carbonaté de fer III (Pons, 2001) a été identifié ponctuellement par  $\mu$ Raman dans les produits de corrosion sur Avri 1, grâce au pic à  $1070\text{ cm}^{-1}$  (Figure 30).
3. Sur Avri 3, le phosphore a été quantifié sur certaines zones à des teneurs comprises entre 4 et 11%<sub>mas</sub>, associé à du fer (environ 38%<sub>mas</sub>), du calcium (entre 3 et 7%<sub>mas</sub>), et de l'oxygène (entre 28 et 32%<sub>mas</sub>). Ces teneurs peuvent indiquer la présence d'un phosphate mixte de fer et de calcium.

e/ Glinet (Annexe 4 E 1 à 8)

Les produits de corrosion des objets GL 00 03, GL 02 01, GL 02 04, GL 02 05, GL 02 06 et GL 02 08 (annexe 4 E 1, 2, 4, 5, 6 et 8 et Figure 39) semblent assez hétérogènes puisque plusieurs zones sont visibles, sous forme de plages de couleurs différentes (Figure 36).

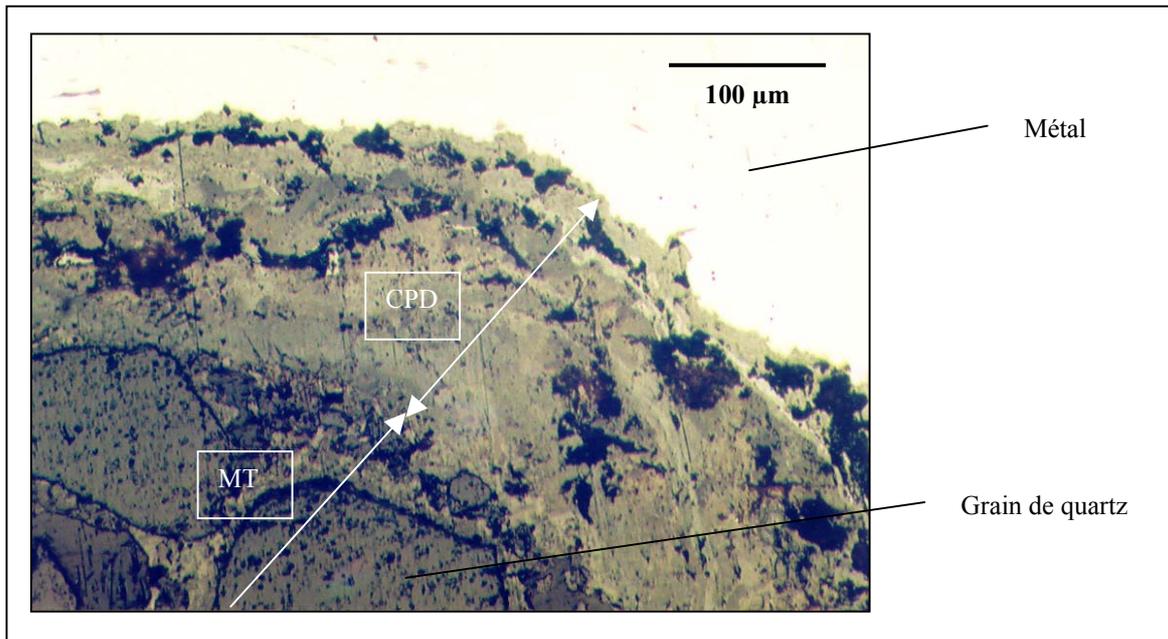


Figure 36 : Faciès de corrosion observé sur GL 02 05, micrographie optique

Sur ces objets, de la sidérite est identifiée par analyse microstructurale ; cette phase est localisée dans tous les cas en contact avec le métal, sauf pour l'objet GL 02 05 où de la goethite est observée à l'interface métal/oxyde. Ce sont des sidérites calciées car les teneurs en calcium dosées dans cette phase varient entre 1 et 4%<sub>mas</sub>. Les carbonates forment parfois de la calcite ; ils sont visibles sous forme d'agrégats plus ou moins fins et sont constitués de carbonates mixtes de fer et de calcium dans les CPD (Figure 37).

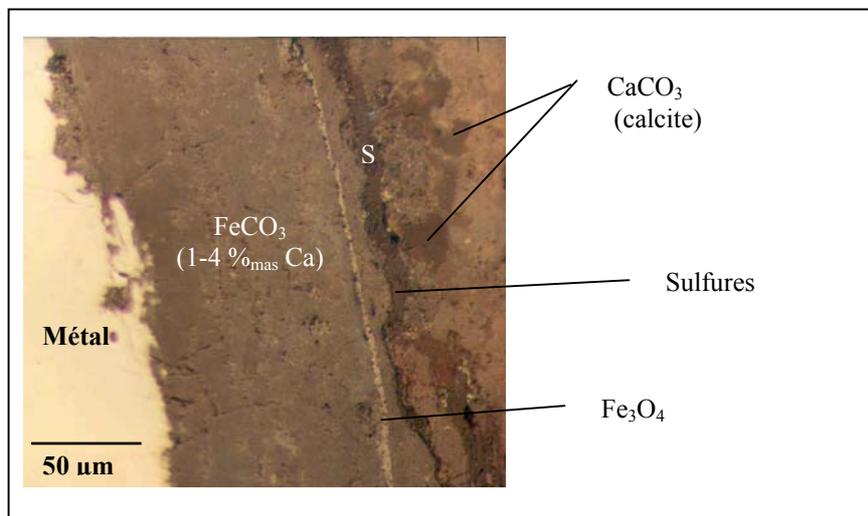
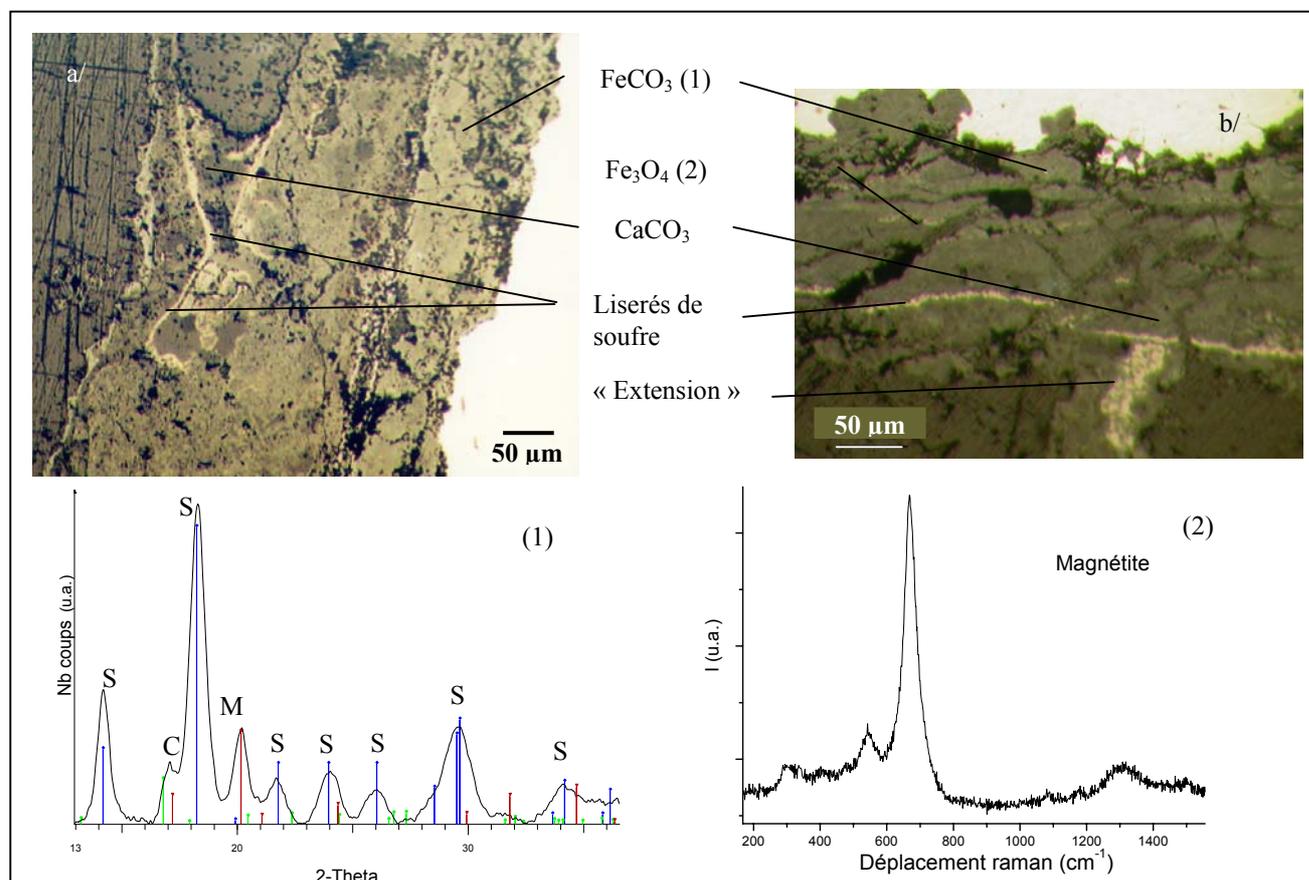


Figure 37 : Présence de calcite, micrographie optique, GL 00 03

Des liserés clairs très fins (environ 10 µm d'épaisseur) sont visibles dans les CPD, dans les CPD, sur les objets GL 00 03, GL 02 01, GL 02 05 et GL 02 08 (Figure 37 et Figure 38). Ces liserés sont formés de magnétite ; ils sont observés régulièrement sur le pourtour de ces objets, dans les CPD, à des distances variant entre 25 et 75 µm de l'interface métal/oxydes, suivant l'épaisseur de la couche.

Le soufre est un élément analysé en quantités localement importantes dans des liserés fins proches de l'interface CPD/MT. Il a été détecté dans des liserés soit sombres, situé près du front de grains de quartz (GL 00 03, Figure 37), soit de couleur claire (GL 02 04 et GL 02 08, Figure 38). Ces liserés sont parallèles à l'interface avec le métal et sont localisés à la limite externe des CPD. Lorsqu'il est clair, ce liseré peut présenter localement des « extensions » (Figure 38 b/) ou des ramifications (Figure 38 a/). Dans ce cas de figure, les analyses élémentaires montrent que le soufre est associé à du fer et de l'oxygène (Fe : 52 à 56%<sub>mas</sub>, S : 22 à 34%<sub>mas</sub> et O : 9 à 13%<sub>mas</sub>). Dans tous les cas, il n'est pas possible d'établir une corrélation directe avec des phases précises ; cependant, si l'on se réfère à la valence –II du soufre analysée par  $\mu$ XANES<sup>5</sup>, on peut penser que ces liserés contiennent des mélanges de FeS<sub>2</sub>, FeSO<sub>3</sub> ou FeSO<sub>4</sub>.



**Figure 38 : Liseré à forte teneur en soufre, a/ GL 02 04, b/ GL 02 08, micrographies optiques, (1) spectre de  $\mu$ XRD Lignes verticales : magnétite (M, JCPDF 82-1533), sidérite (S, JCPDF 29-0696) et calcite (C, JCPDF 47-1743) et spectre Raman de la magnétite**

<sup>5</sup> Des analyses par absorption des rayons X ( $\mu$ -XANES) qui n'ont pas pu être dépouillées entièrement ont néanmoins permis de déterminer que la valence du soufre dans le liseré sombre est –II.

Il est important de souligner pour ces objets, qu'aucune inclusion provenant du substrat métallique n'est visible dans les produits de corrosion, et ce, malgré une propreté inclusionnaire très mauvaise pour les objets de ce site.

Dans le MT, entre les grains de quartz, des analyses Raman ont mis en évidence la présence de goéthite et d'hématite. Les spectres sont difficiles à obtenir et n'ont pas des pics très résolus.

Le schéma de la Figure 39 récapitule les différentes observations effectuées sur les objets de Glinet.

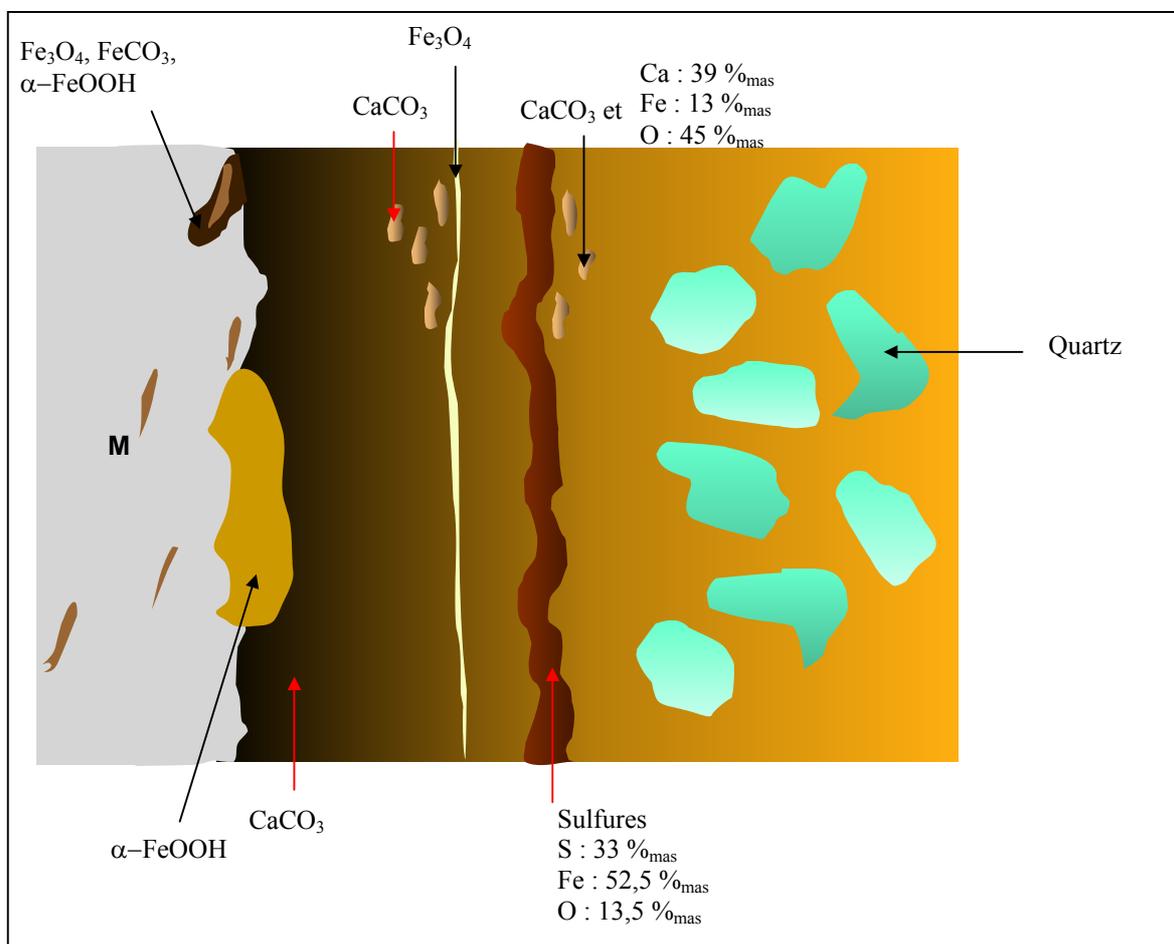


Figure 39 : Schéma de synthèse de la typologie de corrosion de Glinet

Avant de finir cette partie sur la corrosion généralisée des objets de Glinet, il convient d'évoquer la présence de configurations particulières sur certains d'entre eux :

1. Trois objets présentent partiellement des ressemblances : GL 02 07, GL 02 06 et GL 02 04. Ils contiennent de la magnétite, de l'hématite, ainsi que localement de

l'hydroxyde carbonaté de fer III [Pons]. Pour GL 02 04, ceci n'est observé que sur une face de l'objet, et l'autre ressemble au faciès majoritaire des objets de Glinet. Sur GL 02 06, de la sidérite est également présente à l'interface métal/CPD mais le soufre n'est pas détecté.

2. Sur l'échantillon GL 02 08, le silicium a été détecté localement dans une zone des CPD à une teneur de 19%<sub>mas</sub>.

### 2.2.3 Synthèse

#### a/ Corrosion localisée

Les types de corrosion localisée observés sont dans la plupart des cas présents à l'interface métal/oxyde. Ils peuvent être de trois sortes :

- Corrosion le long des inclusions : la corrosion englobe les inclusions en avant du front de corrosion généralisée
- Corrosion intergranulaire : les produits de corrosion suivent nettement les contours des joints de grain
- Avancée locale des produits de corrosion dans le métal, dont la cause ne peut être identifiée

Les avancées locales sont essentiellement dues aux hétérogénéités de structure du matériaux. Les pénétrations de produits de corrosion le long des inclusions peuvent être très profondes ; par contre la corrosion intergranulaire reste cantonnée aux abords de l'interface métal/produits de corrosion. Il est intéressant de noter que ces produits de corrosion peuvent être composés de magnétite, mais surtout de goethite, qui est une phase de fer à la valence III.

#### b/ Corrosion généralisée

En conclusion des études phénoménologiques, nous avons constaté des similitudes et des différences entre les faciès de corrosion. Certains objets présentent des faciès très homogènes, que ce soit ceux d'un même site, ou entre ceux de sites différents (Cabaret, Montbaron, Avrilly et Montreuil en Caux), bien que quelques cas particuliers aient parfois été identifiés. En effet, le faciès le plus fréquemment rencontré est celui de produits de corrosion formés de goethite dans laquelle apparaissent des liserés de magnétite et/ou de maghémite. Celui-ci a

également été mis en évidence sur les objets entièrement corrodés. Une variante de ce faciès majoritaire a été identifiée sur certains objets du site d'Avrilly : de la sidérite est localisée dans la zone proche du métal, et parfois directement en contact avec le métal. Sur les objets du site de Montreuil en Caux de la sidérite est également localisée proche du métal, et de l'hématite a été identifiée dans les CPD. De plus, pour ces derniers, les tailles de grains des produits de corrosion sont plus fines que pour les autres objets. Le faciès de corrosion des objets de Glinet est différent de celui des autres, et s'apparente à celui d'objets soumis à de la corrosion bactérienne par la présence, d'une part de phases contenant du soufre, et d'autre part, de sidérite (cf. chapitre 1).

### 3. Solubilité des produits de corrosion du fer en milieu aqueux

Afin de compléter les observations effectuées sur les faciès de corrosion, et de comprendre leur possibilité d'évolution au cours du temps, nous nous sommes appuyés sur une approche thermodynamique. Outre les diagrammes de Pourbaix, présentés dans le chapitre 1, il nous a semblé utile de déterminer la solubilité des principales phases identifiées sur les objets archéologiques. A ce titre ont été retenues quatre phases couramment rencontrées : la magnétite ( $\text{Fe}_3\text{O}_4$ ), la goëthite ( $\alpha\text{-FeOOH}$ ), la sidérite ( $\text{FeCO}_3$ ), et dans une moindre mesure, la lépidocrocite ( $\gamma\text{-FeOOH}$ ). La détermination de la solubilité de ces produits de corrosion doit amener à répondre aux questions concernant la migration du fer dans le milieu de corrosion. Le deuxième point qui a orienté le choix des phases à considérer s'inscrit dans une réflexion amorcée sur les mécanismes de corrosion à long terme. D'après la littérature [Misawa et al.], la corrosion aqueuse du fer passe par différentes étapes, dont celle de formation des hydroxydes de fer II et III. C'est pourquoi les solubilités de  $\text{Fe}(\text{OH})_2$  et  $\text{Fe}(\text{OH})_3$  ont été également étudiées.

Afin de connaître la quantité de fer maximale qui peut être emportée par les flux des eaux des sols, il est nécessaire de déterminer la solubilité des phases qui composent les produits de corrosion. Certains diagrammes de solubilité concernant les phases telles que la goëthite et la magnétite sont disponibles dans la littérature propre à la corrosion (Chivot, 1999a et b). Cependant, ces diagrammes construits en milieu dilué ( $\text{H}_2\text{O}$ ), ne prennent pas en compte toutes les conditions physico-chimiques (potentiel redox, présence de complexants...) caractéristiques des conditions d'enfouissement d'objets archéologiques.

#### 3.1 Formalisme des calculs de solubilité des phases oxydées

Les calculs ont été réalisés pour une température de  $25^\circ\text{C}$ , puisque les données bibliographiques d'équilibre sont établies à cette température (Chivot 1998, 1999a et b). Ces données sont rappelées en annexe 3. La différence de température vis-à-vis des eaux des sols des sites n'est donc pas prise en compte. En préambule, il est également signalé que les espèces polynucléaires n'ont pas été prises en compte dans les calculs de solubilité car elles n'apparaissent que dans des domaines de pH très acides et de concentration en fer total importantes qui ne sont pas attestées dans les eaux des sites.

La solubilité des phases oxydées est calculée en fonction du pH dans une solution d'eau pure, puis en présence des différents complexants susceptibles d'être présents en milieu naturel : les ions carbonate – bicarbonate, sulfate, phosphate, nitrate, chlorure. Les concentrations de chaque complexant ont été choisies à partir soit de données directes lorsqu'elles sont disponibles, soit de teneurs moyennes des eaux de rivière (*i.e.*  $10^{-4}$  et  $10^{-2}$  mol/L selon le complexant considéré, (Michard, 2002). En ce qui concerne les carbonate, la teneur en carbonate-bicarbonate est imposée en considérant une pression partielle de  $\text{CO}_2$  ( $P_{\text{CO}_2}$ ) imposée par l'atmosphère, *i.e.*  $P_{\text{CO}_2} = 3,16 \cdot 10^{-4}$  atm.

Les complexes ferreux et ferriques pris en compte dans la suite de cette étude sont listés en annexe 3 dans les tableaux 1, et 2, et complétés par le tableau 4. Les constantes de solubilité des différentes phases minéralogiques de fer considérées durant cette étude, sont présentées en annexe 3 dans le Tableau 3.

La quantité totale de fer en solution peut s'écrire selon le formalisme :

$$\Sigma[\text{Fe}] = \Sigma[\text{Fe}^{\text{(II)}}] + \Sigma[\text{Fe}^{\text{(III)}}] = \alpha_{\text{II}} [\text{Fe}^{2+}] + \alpha_{\text{III}} [\text{Fe}^{3+}] \quad (1.)$$

où  $\alpha_{\text{II}}$  et  $\alpha_{\text{III}}$  sont les constantes de Ringbom (Cf. annexe 3.2).

L'introduction du potentiel redox (Eh) dans les calculs se fait par l'oxydation des ions  $\text{Fe}^{2+}$  en ions  $\text{Fe}^{3+}$  :



Soit

$$E_h = E^0 + \frac{RT}{F} \ln \left[ \frac{[\text{Fe}^{2+}]}{[\text{Fe}^{3+}]} \right] \quad (3.)$$

Où R est la constante molaire des gaz parfaits ( $8.3144 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$ ), T la température en K, F est la constante de Faraday ( $96484,5 \text{ C. mol}^{-1}$ ) et  $E^0$  le potentiel normal du couple  $\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}$  (0,771 V).

L'introduction du rapport  $[Fe^{2+}]/[Fe^{3+}]$  dans l'expression de la quantité de fer total dissous selon la relation :

$$[Fe^{2+}] = [Fe^{3+}] \cdot 10^{-C} \quad (4.)$$

$$\text{où } C = (Eh - E^0)F/RT \ln 10 \quad (5.)$$

permet d'obtenir finalement :

$$\Sigma[Fe] = [Fe^{3+}] (\alpha_{III} + \alpha_{II} 10^{-C}) \quad (6.)$$

## 3.2 Résultats

### 3.2.1 Solubilité de la goëthite

L'équilibre régissant la dissolution de la goëthite est écrit selon la réaction suivante :



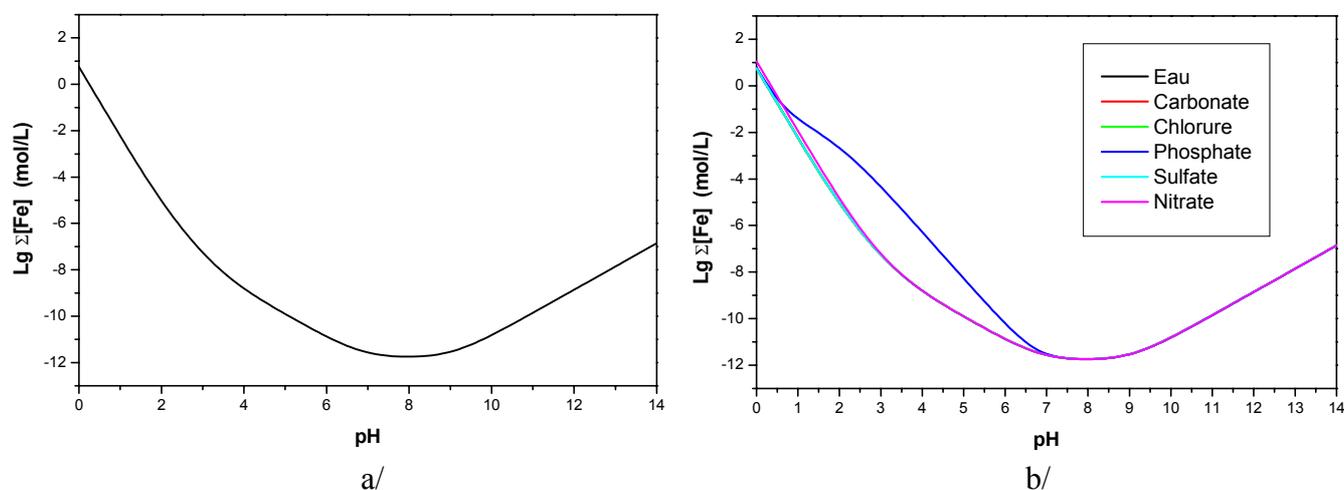
$$\text{Avec } K_{S_{\alpha\text{-FeOOH}}} = [H^+]^3/[Fe^{3+}] \quad (8.)$$

La solubilité de la goëthite peut être écrite alors en fonction du pH et du potentiel redox selon la relation suivante :

$$\text{Lg } \Sigma[Fe] = -3 \text{ pH} - \text{Lg } K_{S_{\alpha\text{-FeOOH}}} + \text{Lg } (\alpha_{III} + (\alpha_{II} 10^{-C})) \quad (9.)$$

- Solubilité de la goëthite dans l'eau pure

Le calcul de la solubilité de la goëthite dans l'eau pure en fonction du pH et à différents potentiels est ainsi obtenu tel qu'il est présenté sur la Figure 40 a/.



**Figure 40 :** a/ : solubilité de la goëthite en eau pure ; b/ : solubilité de la goëthite en présence de complexants ( $P_{\text{CO}_2} = 3.16 \cdot 10^{-4} \text{ atm}$  ;  $[\text{Cl}^-] = 10^{-4} \text{ mol/L}$  ;  $[\text{HPO}_4^{2-}] = 10^{-2} \text{ mol/L}$  ;  $[\text{SO}_4^{2-}] = 10^{-3} \text{ mol/L}$  ;  $[\text{NO}_3^-] = 10^{-1} \text{ mol/L}$ )

Dans l'eau pure, la solubilité de la goëthite est la plus basse ( $10^{-12} \text{ mol/L}$ ) à un pH de 8 (Figure 40 a/). Elle est très faible dans la gamme de pH des sols mesurés sur les sites (pH compris entre 6 et 9) puisqu'elle varie entre  $10^{-12} \text{ mol/L}$  et  $10^{-11} \text{ mol/L}$ . Lorsque l'on ajoute des complexants dans l'eau pure (Figure 40 b/), la solubilité de la goëthite varie peu pour un ajout de carbonate, de chlorure, de sulfate et de nitrate, même en forçant la teneur de ces complexants (exemple du nitrate : la solubilité a été calculée pour une concentration de  $10^{-1} \text{ mol/L}$ ). Seuls les phosphates augmentent la solubilité de la goëthite, mais à des pH acides (entre 1 et 7, avec une solubilité accrue à  $10^{-10} \text{ mol/L}$  à pH 6). En conclusion, en eau pure pour des pH compris entre 6 et 9, la goëthite précipite facilement en solution, même en présence de complexants ( $[\text{Fe}]_{\text{T}} < 10^{-11} \text{ mol/L}$ ).

- Solubilité de la goëthite en présence de complexants naturels en fonction du potentiel redox

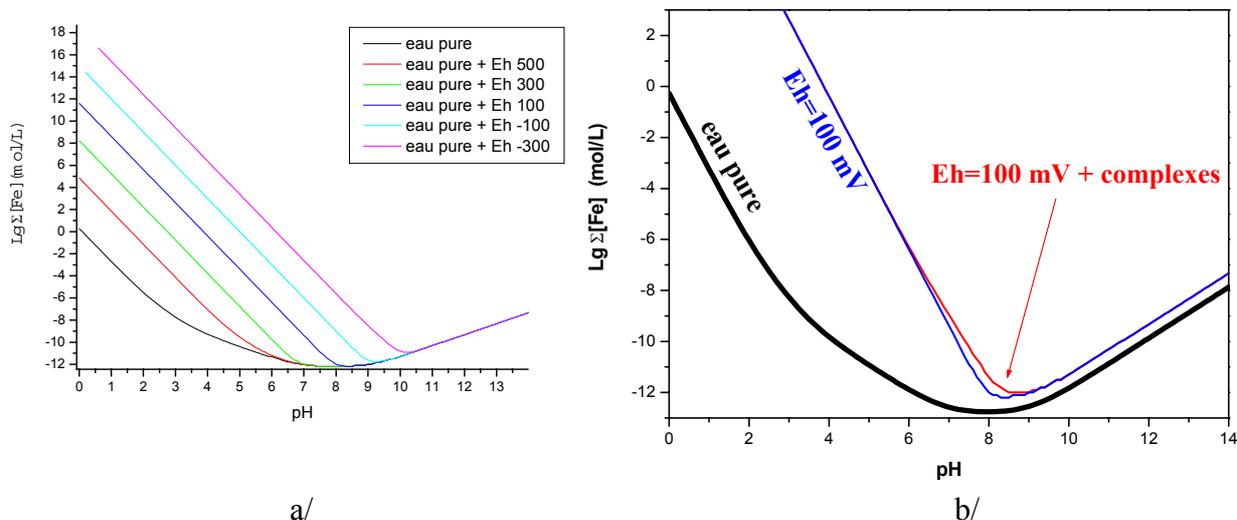


Figure 41 : a/ : solubilité de la goëthite dans l'eau pure pour différentes valeurs de Eh ; b/ : solubilité de la goëthite dans l'eau pure, à Eh = 100 mV, et au même potentiel en présence de complexants ( $P_{\text{CO}_2} = 3,16 \cdot 10^{-4}$  atm ;  $[\text{Cl}^-] = 10^{-3}$  mol/L ;  $[\text{HPO}_4^{2-}] = 10^{-3}$  mol/L ;  $[\text{SO}_4^{2-}] = 10^{-3}$  mol/L ;  $[\text{NO}_3^-] = 10^{-3}$  mol/L)

Le graphique de la Figure 41 a/ montre une grande différence de solubilité de la goëthite vis-à-vis de l'eau pure pour les potentiels réducteurs, dans la gamme de pH comprise entre 6 et 9. La solubilité de la goëthite augmente fortement pour des potentiels réducteurs : pour un potentiel de  $-300$  mV, à pH 8, cette solubilité atteint  $10^{-6}$  mol/L, et elle augmente lorsque le potentiel diminue. Pour un potentiel de  $100$  mV, valeur que nous avons mesurée sur le site de Montreuil en Caux, à pH 8, cette solubilité est faible, (environ  $10^{-12}$  mol/L), légèrement supérieure à celle de l'eau pure.

L'ajout de complexant dans l'eau pure en fixant le potentiel à  $100$  mV (Figure 41 b/) modifie peu la solubilité de la goëthite.

### 3.2.2 Solubilité de la magnétite

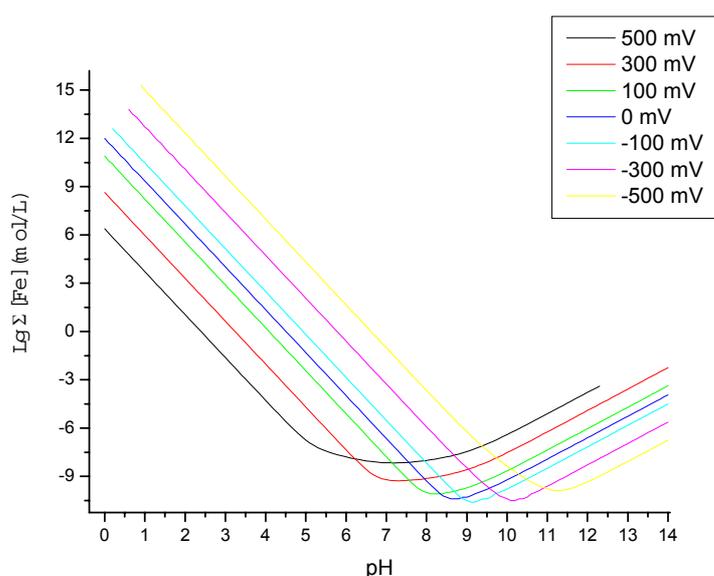
L'équilibre régissant la dissolution de la magnétite s'écrit selon la réaction suivante :



La solubilité de la magnétite peut être écrite alors en fonction du pH et du potentiel redox selon la relation suivante :

$$\text{Log } \Sigma[\text{Fe}] = -8/3 \text{ pH} - 1/3 \text{ Lg } K_{\text{S}_{\text{Fe}_3\text{O}_4}} + 1/3 \text{ C} + \text{Lg} (\alpha_{\text{III}} + \alpha_{\text{II}} 10^{-C}) \quad (12.)$$

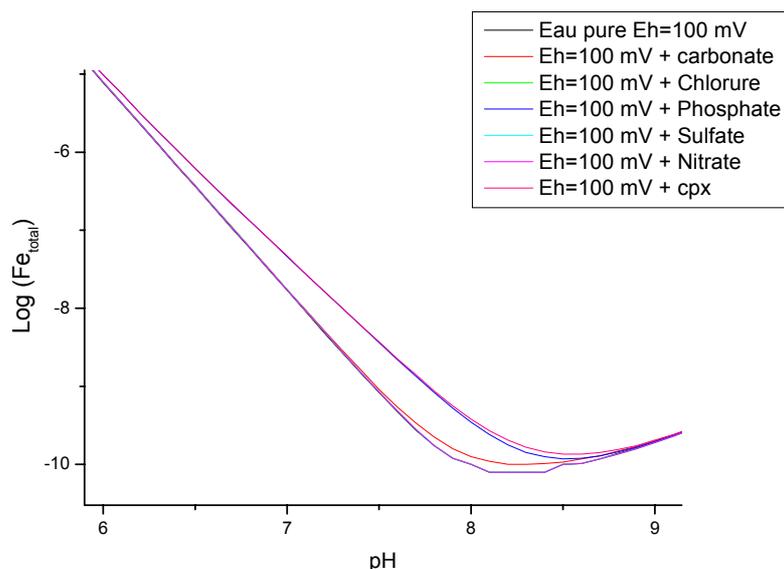
La Figure 42 donne la solubilité de la magnétite en fonction du pH et pour différents potentiels.



**Figure 42 : Solubilité de la magnétite en fonction du pH et à différents potentiels dans l'eau pure**

La solubilité de la magnétite est plus variable que celle de la goethite dans la gamme de pH considérée. A pH 6, elle est la plus faible pour les potentiels les plus oxydants (environ  $10^{-8}$  mol/L à 300 mV et 1 mol/L à  $-300$  mV). A pH 9 la solubilité de cette phase est globalement plus faible pour les valeurs intermédiaires de potentiels : elle est d'environ  $10^{-11}$  mol/L pour un potentiel de  $-100$  mV et de  $10^{-6}$  mol/L à  $-500$  mV. Pour la magnétite, il est donc important de considérer le potentiel et le pH puisque ces deux paramètres ont une influence sur sa solubilité. De manière générale, celle-ci est plus importante que celle de la goethite pour des conditions de potentiel et de pH identiques.

De même que pour la goethite, le diagramme de la solubilité de la magnétite en présence de complexants à un potentiel de 100 mV a été établi (Figure 43).



**Figure 43 : Solubilité de la magnétite à potentiel 100 mV, à des pH compris entre 6 et 9 ( $P_{CO_2} = 3,16 \cdot 10^{-4}$  atm ;  $[Cl^-] = 10^{-3}$  mol/L ;  $[HPO_4^{2-}] = 10^{-3}$  mol/L ;  $[SO_4^{2-}] = 10^{-3}$  mol/L ;  $[NO_3^-] = 10^{-3}$  mol/L)**

Comme pour la goethite, la présence de complexants ne fait qu'augmenter légèrement la solubilité de la magnétite à des pH compris entre 7 et 8. Les complexants les plus influents sont les carbonate et les phosphate. A pH 8, en présence de tous les complexants (courbe rouge) et à 100 mV, la solubilité de la magnétite est d'environ  $10^{-9}$  mol/L.

### 3.2.3 Solubilité de la sidérite

L'équilibre régissant la dissolution de la sidérite est écrit selon la réaction suivante :



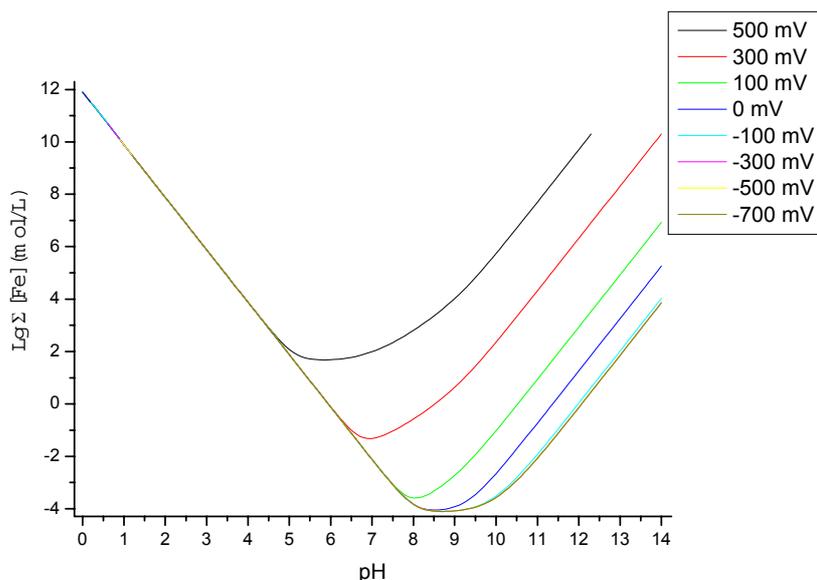
$$\text{Avec } K_{S_{FeCO_3}} = [H^+][Fe^{2+}]^{-1}[HCO_3^-]^{-1} \quad (14.)$$

$$\text{Et avec } [H_2CO_3] = \alpha P_{CO_2} \quad (\alpha = 10^{-1.46}) \quad (15.)$$

La solubilité de la sidérite peut être écrite alors en fonction du pH et du potentiel redox selon la relation suivante :

$$\text{Log } \Sigma[Fe] = -pH - \text{Lg}(HCO_3^-) - \text{Lg } K_{S_{FeCO_3}} + \text{Lg}(\alpha_{II} + \alpha_{III} \cdot 10^C) \quad (16.)$$

Elle est présentée sur la Figure 44.



**Figure 44 : Solubilité de la sidérite en fonction du pH et à différents potentiels dans l'eau pure ( $P_{\text{CO}_2} = 3.16.10^{-4}$  atm)**

La solubilité de la sidérite varie également en fonction du potentiel pour des pH compris entre 6 et 9. En effet, pour des potentiels très bas (- 500 mV), la solubilité est très importante, puisqu'elle est au minimum de  $10^2$  mol/L. Pour des potentiels de - 300 à 0 mV, elle atteint un minimum de  $10^{-4}$  mol/L, ce qui reste, comparativement à la magnétite et à la goéthite, une valeur très élevée. A des potentiels oxydants, la solubilité de la sidérite augmente à nouveau. Ces variations sont à relier au domaine de stabilité des composés solides sur le diagramme potentiel-pH. En effet, la sidérite est le moins soluble à des valeurs de potentiels légèrement négatives (cf. chapitre 1).

Dans les sols, la pression partielle de  $\text{CO}_2$  peut dépasser la valeur de la pression atmosphérique. C'est pourquoi les calculs de solubilité de la sidérite en fonction du pH et du potentiel ont été également effectués pour des valeurs de  $P_{\text{CO}_2}$  allant jusqu'à 0,1 atmosphère (cf. figure 1 annexe 5 et Neff et al., 2004). Les résultats montrent que lorsque  $P_{\text{CO}_2}$  augmente la sidérite devient moins soluble pour des pH acides. En revanche, la plus faible valeur de solubilité demeure inchangée à  $10^{-4}$  mol/L, pour un pH de 8 entre - 300 et -500 mV/ESH.

Comme pour la goéthite et la magnétite, la solubilité de la sidérite a été établie en présence de complexants pour un potentiel de 100 mV (Figure 45).

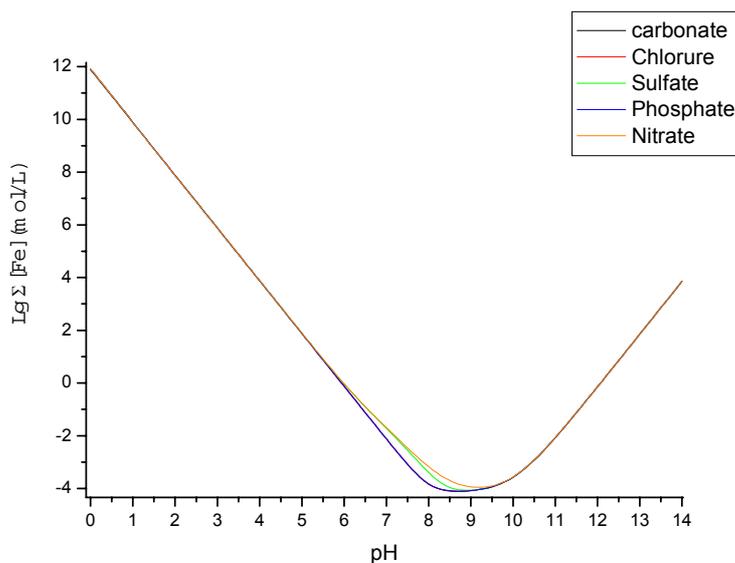


Figure 45 : Solubilité de la sidérite en présence de complexants pour un potentiel de 100 mV ( $P_{CO_2} = 3.16 \cdot 10^{-4}$  atm ;  $[Cl^-] = 10^{-3}$  mol/L ;  $[HPO_4^{2-}] = 10^{-3}$  mol/L ;  $[SO_4^{2-}] = 10^{-3}$  mol/L ;  $[NO_3^-] = 10^{-3}$  mol/L).

Ce sont les ions phosphate qui augmentent le plus la solubilité du fer en solution lorsque de la sidérite est mise en solution. Néanmoins cette solubilité de la sidérite reste élevée quelles que soient les espèces complexantes présentes.

L'hydroxyde ferreux, l'hydroxyde ferrique sont des phases qui n'ont pas été identifiées sur les produits de corrosion des objets archéologiques étudiés. La lépidocrocite a été observée de manière très anecdotique par rapport à la goethite, la magnétite et la sidérite. Cependant ces phases peuvent être des intermédiaires dans les processus de corrosion. C'est pourquoi leur courbe de solubilité dans l'eau pure, en fonction du potentiel a été calculée.

### 3.2.4 Solubilité de la lépidocrocite

L'équilibre régissant la dissolution de la lépidocrocite est écrit selon la réaction suivante :



$$\text{Avec } K_{S_{\gamma\text{-FeOOH}}} = \frac{[H^+]^3}{[Fe^{3+}]} \quad (18.)$$

La solubilité de la lépidocrocite peut être écrite alors en fonction du pH et du potentiel redox selon la relation suivante :

$$\text{Lg } \Sigma[\text{Fe}] = -3 \text{ pH} - \text{Lg } K_{S_{\gamma\text{-FeOOH}}} + \text{Lg } (\alpha_{\text{III}} + \alpha_{\text{II}} 10^{-C}) \quad (19.)$$

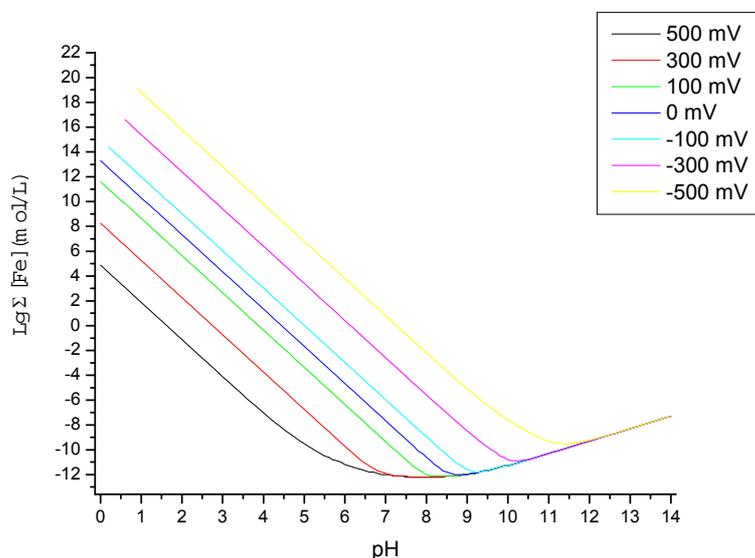


Figure 46 : Solubilité de la lépidocrocite en fonction du pH et à différents potentiels dans l'eau pure

Dans l'ensemble la solubilité de la lépidocrocite est légèrement plus élevée que celle de la goethite dans les mêmes conditions. Tout comme la goethite, cette phase est plus stable en conditions oxydantes, et pour un pH de 8, à 100 mV, sa solubilité est de  $10^{-12}$  mol/L.

### 3.2.5 Solubilité de l'hydroxyde ferreux

L'équilibre régissant la dissolution de l'hydroxyde ferreux est écrit selon la réaction suivante :



$$\text{Avec } K_{S_{\text{Fe}(\text{OH})_2}} = \frac{[\text{H}^+]^3}{[\text{Fe}^{2+}]} \quad (21.)$$

La solubilité de l'hydroxyde ferreux peut être écrite alors en fonction du pH et du potentiel redox selon la relation suivante :

$$\text{Lg } \Sigma[\text{Fe}] = -2 \text{ pH} - \text{Lg } K_{\text{SFe}(\text{OH})_2} + \text{Lg } (\alpha_{\text{II}} + \alpha_{\text{III}} 10^{\text{C}}) \quad (22.)$$

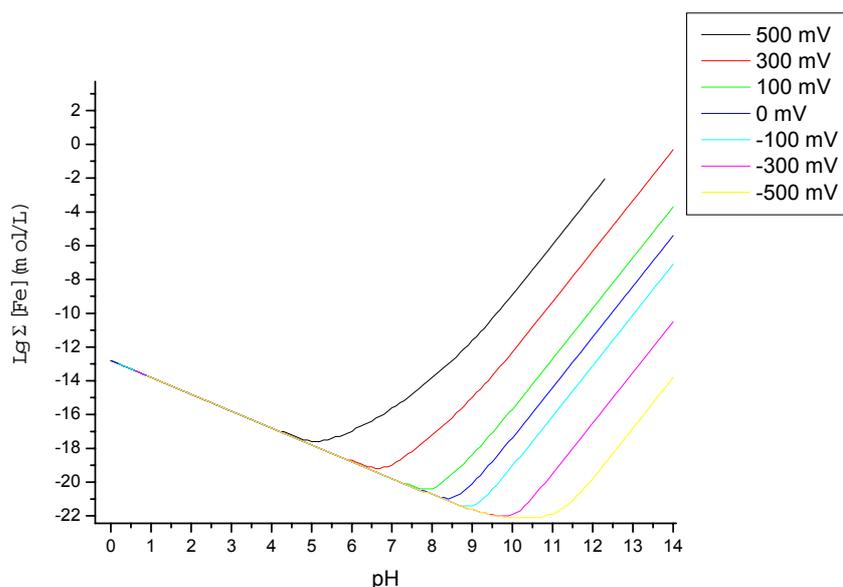


Figure 47 : Solubilité de l'hydroxyde ferreux en fonction du pH et à différents potentiels dans l'eau pure

L'hydroxyde ferreux est une phase très peu soluble, particulièrement en milieu réducteur et à des pH acides. Sa solubilité à pH 8 pour un potentiel de 100 mV est de  $10^{-20}$  mol/L.

### 3.2.6 Solubilité de l'hydroxyde ferrique

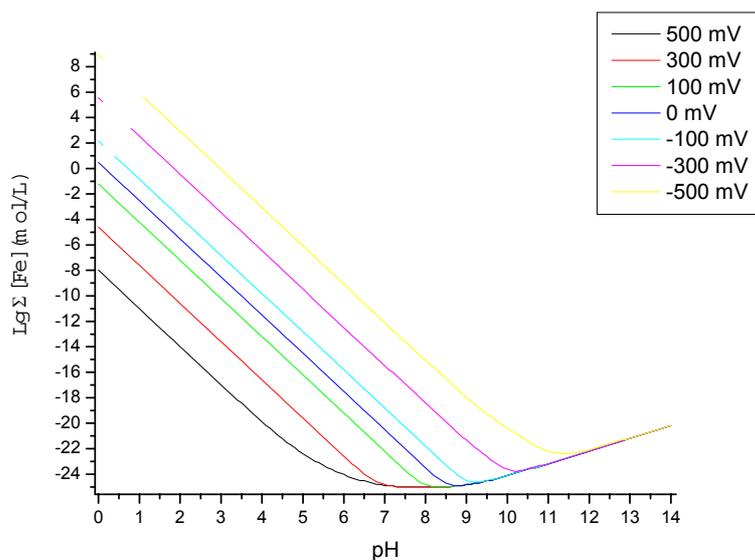
L'équilibre régissant la dissolution de l'hydroxyde ferrique est écrit selon la réaction suivante :



$$\text{Avec } K_{\text{SFe}(\text{OH})_3} = \frac{[\text{H}^+]^3}{[\text{Fe}^{3+}]} \quad (24.)$$

La solubilité de l'hydroxyde ferrique peut être écrite alors en fonction du pH et du potentiel redox selon la relation suivante :

$$\text{Lg } \Sigma[\text{Fe}] = -3 \text{ pH} - \text{Lg } K_{\text{SFe}(\text{OH})_3} + \text{Lg } (\alpha_{\text{III}} + \alpha_{\text{II}} 10^{\text{C}}) \quad (25.)$$



**Figure 48 : Solubilité de l'hydroxyde ferrique en fonction du pH et à différents potentiels dans l'eau pure**

Cet hydroxyde, comme l'hydroxyde ferrique, est très peu soluble en solution. Sa solubilité est particulièrement basse à des pH compris entre 6 et 9 et pour des potentiels oxydants, où le minimum est de  $10^{-24}$  mol/L.

### 3.2.7 Synthèse sur les calculs de solubilité

Cette approche thermodynamique se base sur des calculs qui font appel à plusieurs paramètres physico-chimiques : le potentiel, le pH et différentes teneurs en complexants susceptibles d'être présents dans les eaux des sols. Cependant, par manque de données sur les eaux actuelles des sites, et *a fortiori* sur toute la durée d'enfouissement, des valeurs ont été choisies en fonction de données cohérentes avec la littérature (Michard, 2002). D'une manière générale, les calculs ont été effectués en ne prenant pas en compte l'éventuelle compétition entre les complexants et d'autres cations éventuellement présents dans les eaux des sols (calcium, aluminium, sodium...), qui pourraient agir sur les valeurs de la solubilité.

Incontestablement, les phases dont la solubilité est la plus faible dans l'eau pure à des pH compris entre 6 et 8 sont les hydroxydes de fer. Des trois phases principales identifiées dans les produits de corrosion de nos échantillons archéologiques, la goethite, la magnétite et la sidérite, en eau pure en présence de carbonate à différentes teneurs, ou en présence de complexants, la sidérite est de loin la phase la plus soluble, car sa solubilité est toujours plus

élevée, quelles que soient les conditions de potentiel et de pH. La goethite est la phase qui se dissout le moins : cependant en conditions réductrices, pour des potentiels inférieurs à  $-100$  mV, elle devient très soluble. Comme nous l'avons vu sur le diagramme de Pourbaix du fer dans l'eau pure, la solubilité de la magnétite est grande à des potentiels très réducteurs (inférieurs à  $-400$  mV). Lorsque le potentiel est légèrement réducteur, la magnétite est peu soluble ; en potentiel oxydant, elle est à nouveau très soluble.

En conclusion, les calculs de solubilité des produits de corrosion du fer nous donnent des informations sur les domaines de stabilité de ces phases. Par rapport aux diagrammes de Pourbaix, elle permet non seulement de délimiter ces domaines, mais en plus de déterminer la quantité de fer qui peut passer en solution lorsqu'une phase est mise en solution.

## 4. Estimation des vitesses de corrosion

Dans cette partie, nous allons évaluer par deux méthodes différentes la perte de métal subie par chaque objet. La première consiste à quantifier l'ensemble du fer ayant migré dans les produits de corrosion (les CPD et le MT, Figure 49) : ceci constitue l'approche analytique. La seconde concerne plus particulièrement le milieu (Figure 49) dans lequel la teneur en fer n'est pas due à la corrosion de l'objet. Celui-ci pourrait cependant contenir du fer issu de l'objet à des teneurs faibles qui ne peuvent être détectées par l'analyse. Ce fer, non détectable s'il a migré à de très grandes distances pourrait correspondre à une quantité non négligeable de métal corrodé. Afin de quantifier ce phénomène, il a été fait appel aux calculs thermodynamiques effectués dans la partie précédente.

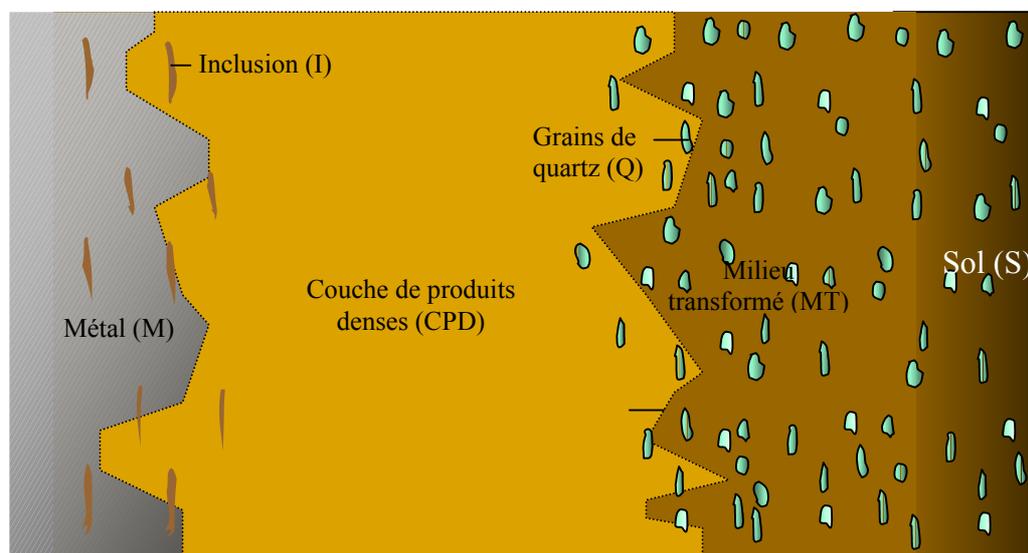


Figure 49 : Schéma d'une coupe transversale observée d'un objet archéologique ferreux

### 4.1 Approche analytique

Afin d'estimer les vitesses à partir de données analytiques, une technique différente de mesure d'épaisseur a été utilisée pour chacun des domaines que sont les CPD et le MT.

#### 4.1.1 Mesure de l'épaisseur des produits de corrosion (CPD et MT)

a/ CPD

Sur chaque objet, l'épaisseur des CPD, a été mesurée en plusieurs points. Cette épaisseur varie d'une part pour les objets d'un même site, et d'autre part sur un même objet, suivant l'orientation de celui-ci dans le sol, lors de l'enfouissement. Cette variation est illustrée par la Figure 50 qui montre les mesures d'épaisseurs des CPD effectuées en plusieurs endroits autour du métal de l'échantillon Caux 03.

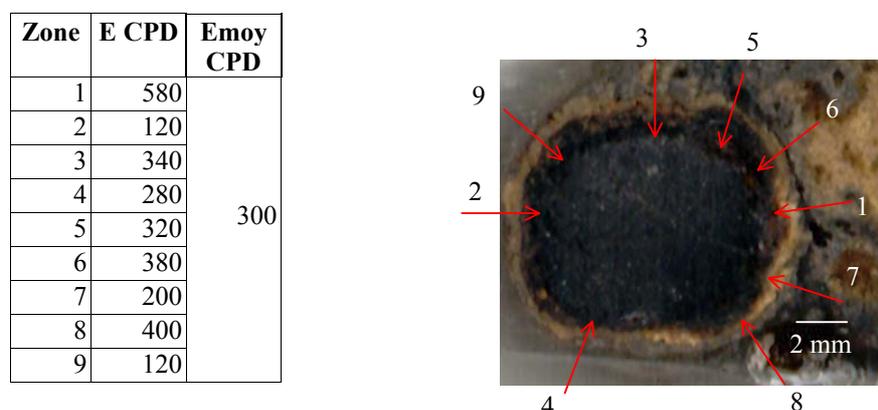


Figure 50 : Mesure des épaisseurs des CPD sur Caux 03 ( $\mu\text{m}$ )

Le détail des mesures d'épaisseur est donné pour chaque objet en annexe 4. Le Tableau 6 résume ces données pour chaque site en présentant la fourchette des valeurs d'épaisseur, ainsi que la valeur moyenne pour l'ensemble des objets de chaque site.

Tableau 6 : Epaisseurs des CPD pour chaque site ( $\mu\text{m}$ )

Site	Datation (années)	$E_{\min} - E_{\max}$	$E_{\text{moy}}$
Montreuil en Caux	1800	60 – 1200	515
Cabaret	800	79 – 3250	780
Montbaron	800	60 – 4700	1574
Avrilly	500	80 – 2780	1226
Glinet	400	80 – 1522	362

D'après ces résultats, les épaisseurs des CPD ne suivent pas une augmentation au cours du temps comme on pourrait s'y attendre. En particulier, si l'on compare deux sites aux faciès de corrosion similaires et de même datation, Cabaret et Montbaron, les épaisseurs des CPD des objets de Montbaron sont le double de celles des objets de Cabaret.

b/ MT

La limite entre le MT et le sol n'est pas identifiable en microscopie optique. Dans le but de délimiter ce domaine par une distance au noyau métallique, des profils moyens de distribution élémentaire ont été effectués par spectroscopie à dispersion en énergie (EDS) couplée au microscope électronique à balayage (MEB). La méthode est détaillée dans la méthodologie générale de l'étude présentée dans le chapitre 2.

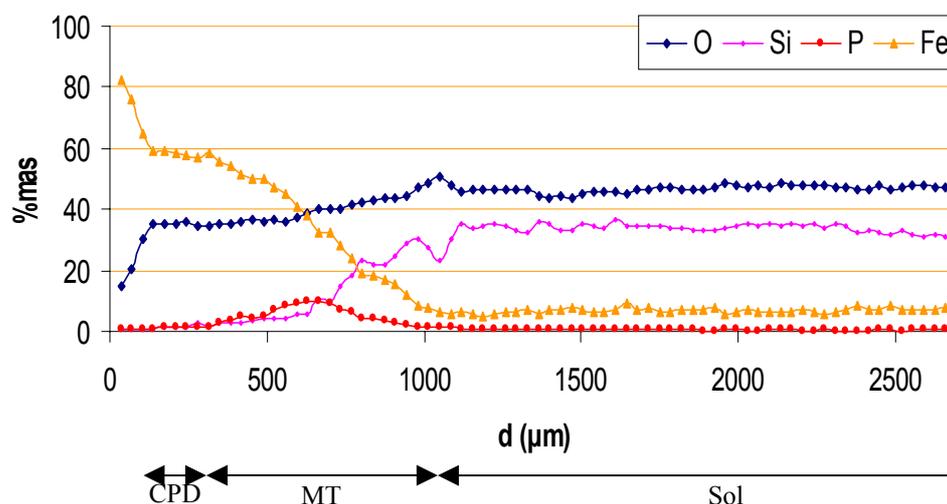
La réalisation de ces profils nécessite de remplir deux conditions.

- La première concerne le choix de la taille des fenêtres d'analyse. Les cartographies sont réalisées au plus faible grossissement possible, parallèlement à la portion droite de métal la plus large possible. Sur chaque cartographie, des fenêtres d'analyses sont délimitées successivement, du métal vers le sol correspondant à chaque point du profil. La taille choisie de la fenêtre dépend de la dimension des grains de quartz. En effet, elle doit être de dimension bien supérieure à la taille moyenne de ceux-ci afin d'obtenir dans le milieu transformé une teneur en silicium indépendante d'une éventuelle variation de la taille et du nombre de grains.
- La deuxième condition d'obtention d'une cartographie spectrale est liée au type de milieu environnant. Dans le cas de Cabaret, le profil n'a pas pu être exploité : l'échantillon étant très poreux, les pics de carbone dus à la présence de résine d'enrobage dans les porosités étaient beaucoup trop importants pour permettre une quantification élémentaire en EDS qui est une méthode de quantification relative (bouclage forcé à 100%).

Il n'a été possible d'effectuer qu'un seul profil pour un objet de chaque site, en raison du temps de pose très long par cartographie (environ 8 heures), et de la difficulté à localiser une zone remplissant les conditions énoncées ci-dessus. Les profils réalisés sont commentés dans les paragraphes suivants.

- Montreuil en Caux

Le profil réalisé sur un objet de Montreuil en Caux est présenté sur la Figure 51.



**Figure 51 : Profil de distribution élémentaire, cartographie spectrale EDS, Caux 03 (fenêtre de 1160 x 34 μm<sup>2</sup>)**

Il est observé une décroissance progressive de la teneur en fer à partir du métal (de 100 à 60%<sub>mas</sub>), due au fait que les fenêtres d'analyses chevauchent l'interface métal/oxyde (cf. chapitre 2). Ensuite la teneur en fer forme un palier autour de 60%<sub>mas</sub>, dans les CPD. Cette zone est composée d'oxydes et d'oxy-hydroxydes de fer dont la teneur moyenne correspond à ce palier. A partir de ce point, il est observé une décroissance progressive de la teneur en fer du palier à 60%<sub>mas</sub> à un domaine dans lequel cette teneur se stabilise à environ 5%<sub>mas</sub>. Cette zone de décroissance progressive correspond à ce que nous appelons le milieu transformé, c'est à dire un domaine de transition caractérisé par des teneurs en fer décroissantes et la présence d'éléments provenant du sol tels que les grains de quartz. A partir de 1 mm du métal (limite du MT), on trouve le sol non perturbé par la corrosion de l'objet : la teneur en fer dans ce domaine est d'environ 5%<sub>mas</sub>. Dans le MT, il est également détecté une zone à teneur plus élevée en phosphore (environ 10%<sub>mas</sub>).

Trois autres profils ont été obtenus sur des objets des sites de Montbaron, Avrilly et Glinet. Ils sont décrits dans les paragraphes suivants.

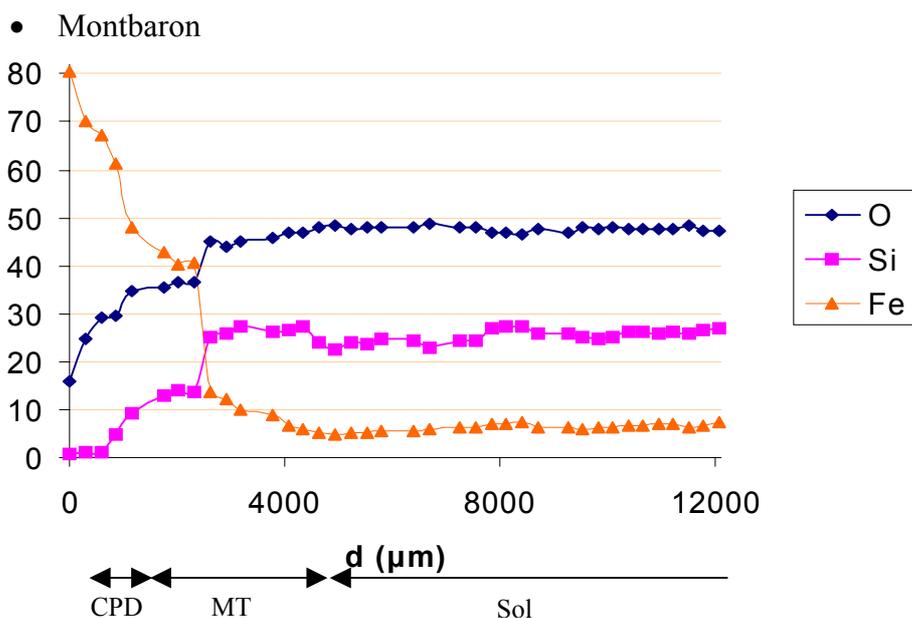


Figure 52 : Profil de distribution élémentaire, cartographie spectrale EDS, Mont 1 (fenêtre de 5570 x 280  $\mu\text{m}^2$ )

Sur ce profil (Figure 52), les limites entre le métal et les CPD d'une part, et entre les CPD et le MT d'autre part, ne sont pas aussi marquées que sur le profil de Montreuil en Caux. Ceci est dû au fait que l'interface métal/oxyde est difficile à cadrer avec une fenêtre rectangulaire, ce qui entraîne l'analyse, dans une même fenêtre, de zones métalliques et de plages correspondant au MT. Il en est de même pour l'interface entre les CPD et le MT. Il a donc été choisi de délimiter le MT de 870 à 4930  $\mu\text{m}$  de l'interface métal/produits de corrosion.

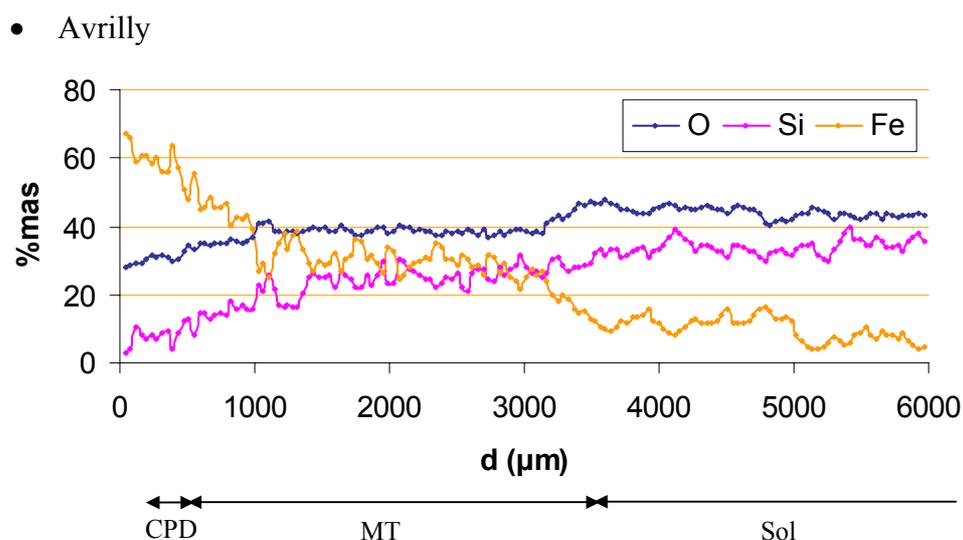


Figure 53 : Profil de distribution élémentaire, cartographie spectrale EDS, Avri 10 (fenêtre de 800 x 40  $\mu\text{m}^2$ )

Comme précédemment, le profil effectué sur l'objet Avri 10 (Figure 53) met en évidence la décroissance de la teneur en fer, du métal vers le sol. Les différentes parties du profil sont délimitées moins nettement que pour les sites de Montreuil en Caux et de Montbaron. Cependant, l'augmentation des teneurs en silicium et en oxygène ainsi que la décroissance de la teneur en fer jusqu'à un certain palier permettent de délimiter le MT à entre 120 et 5200  $\mu\text{m}$  de l'interface métal/produits de corrosion. Les oscillations sur la courbe viennent de la nature du milieu. En effet, à l'échelle de la taille de la fenêtre utilisée, celui-ci n'est pas toujours homogène. Ceci provoque alors des variations sur ce profil de distribution.

- Glinet

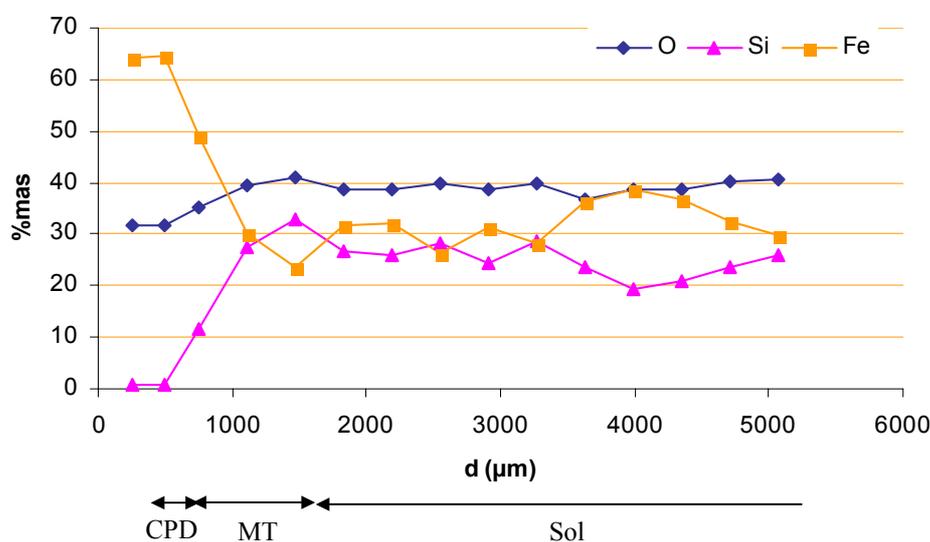


Figure 54 : Profil de distribution élémentaire, cartographie spectrale EDS, GL 02 02 (fenêtre de 1670 x 360  $\mu\text{m}^2$ )

Ce profil (Figure 54) n'a pas la même allure que ceux des sites précédents. Dans le sol, la teneur en fer ne descend jamais en dessous de 25 %<sub>mas</sub> alors que pour les autres sites, elle se stabilisait entre 5 et 10 %<sub>mas</sub>. Cependant, ce résultat est cohérent avec les analyses globales du sol (analyses INRA) qui ont montré que ce dernier contenait en moyenne 26 %<sub>mas</sub> de fer. Ces teneurs élevées en cet élément peuvent être expliquées par le fait que les objets étudiés proviennent d'un site sidérurgique, il n'est donc pas étonnant que le sol autour de l'objet en contienne autant. Le milieu transformé se situe à entre 500 et 1500  $\mu\text{m}$  de l'interface métal/CPD.

En conclusion, sur les profils réalisés la distance sur laquelle a migré le fer autour de l'objet varie entre 1000 et 5200  $\mu\text{m}$  suivant les objets des différents sites. Il est important de souligner qu'il n'a pu être réalisé qu'un profil par site, c'est à dire que la valeur statistique des pertes d'épaisseur de l'objet correspondant au milieu transformé est différente de celle correspondant aux CPD.

#### 4.1.2 Méthode d'estimation des vitesses de corrosion par calcul d'une épaisseur équivalente de métal

##### a/ Méthode de calcul

Cette méthode de calcul de la vitesse moyenne de corrosion consiste à déterminer une épaisseur équivalente de métal contenue dans les CPD et le MT. Elle s'appuie d'une part sur les mesures d'épaisseurs des CPD par microscopie optique et d'autre part, sur la profilométrie moyenne EDS pour le MT. Elle nécessite de connaître les masses volumiques des CPD et des MT afin de corriger l'épaisseur mesurée et de la ramener à une épaisseur de métal suivant la formule :

$$e_{eq_{Fe}} = \int_{Milieu} \%_{mas Fe} \times \frac{\rho_{Milieu}}{\rho_{Fe}} de$$

Où  $e$  est l'épaisseur des CPD ou du MT,  $\rho_{Fe}$  est la masse volumique du fer ( $7,8 \text{ g/cm}^3$ ),  $\rho_{milieu}$  est la masse volumique de l'élément à intégrer dans la somme.

Pour simplifier les calculs, la masse volumique des CPD a été considérée comme constante, indépendamment des phases identifiées sur chaque objet, et égale à celle de la magnétite ( $5,18 \text{ g/cm}^3$ ). Cette phase a été choisie car elle est la plus dense possible, et de cette manière, le calcul de l'épaisseur équivalente aboutit à la valeur la plus grande.

Dans le MT, il n'est pas possible de mesurer en chaque point du profil (c. à d. sur des tranches de largeur maximum de  $400 \mu\text{m}$ ) la masse volumique du milieu. Il a donc été choisi pour le calcul de considérer que celle-ci décroît linéairement des CPD vers le sol, c'est à dire d'une valeur de  $5,18$  à une valeur de  $2 \text{ g/cm}^3$  comme le montre la courbe schématique de la Figure 55. Une densité de  $2 \text{ g/cm}^3$  est une valeur moyenne pour un sol comme cela est indiqué par la référence le dictionnaire des sciences du sol (Lozet et al, 1986).

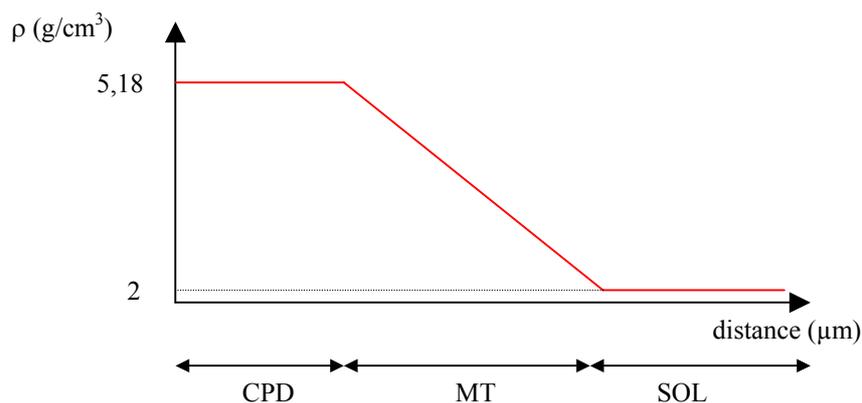


Figure 55 : Courbe schématique de l'évolution de la masse volumique du milieu des CPD vers le sol

La vitesse moyenne est obtenue en divisant l'épaisseur équivalente par la durée d'enfouissement de l'objet.

$$V = \frac{e_{eq}}{\text{durée d'enfouissement}}$$

#### b/ Erreurs de l'approche analytique de calcul des vitesses

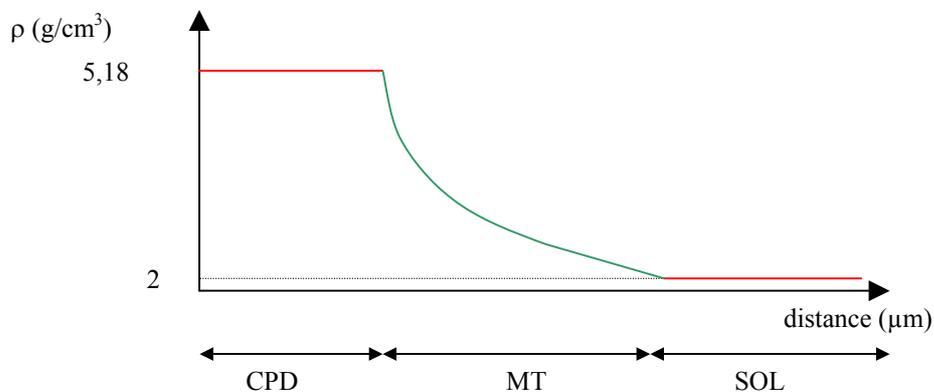
L'objectif de ce paragraphe est de considérer l'ensemble des erreurs faites lors du calcul de la vitesse moyenne de corrosion. Certains de ces points ont été déjà évoqués dans les paragraphes précédents, mais ils nous a paru important de les rassembler dans ce paragraphe avant la présentation des résultats.

- **CPD**

Il faut signaler que pour ces mesures, les éventuelles avancées locales visibles à l'interface métal/oxydes (pénétration de produits de corrosion le long des inclusions, corrosion intergranulaire), n'ont pas été prises en compte. De plus, pour les calculs d'épaisseur équivalente des CPD, la seule phase envisagée est la magnétite, qui induit un facteur correctif de 0,49 sur les épaisseurs mesurées. Si la phase considérée est la goéthite, ce facteur correctif est de 0,39 et tombe à 0,26 pour la sidérite. Les vitesses déduites de ces calculs sont donc majorées lorsque la magnétite est considérée.

- **MT**

Afin de vérifier si l'approximation linéaire de la masse volumique n'était pas trop importante, sur le profil de Montbaron, sa décroissance a été modélisée proportionnellement à la courbe de la teneur en fer, comme le montre le schéma de la Figure 56.



**Figure 56 : Schéma de la décroissance de la masse volumique modélisée suivant le profil de distribution élémentaire**

L'épaisseur équivalente calculée à partir de l'approximation linéaire est de 559  $\mu\text{m}$  alors que celle calculée à partir de la modélisation de la variation du fer est de 509  $\mu\text{m}$ , ce qui entraîne une erreur relative de 9%. Cette erreur étant relativement faible, il a été décidé d'utiliser l'approximation linéaire sur tous les profils.

La masse volumique du premier point du MT utilisée dans l'approximation linéaire est celle de la magnétite. Afin d'estimer l'erreur commise du fait que la masse volumique de la magnétite a été choisie au détriment de celle de la goethite, le même calcul a été repris pour le profil de Montbaron, mais avec la masse volumique de cette dernière : 4,3  $\text{g/cm}^3$ . L'épaisseur équivalente de MT obtenue est alors de 479  $\mu\text{m}$ , ce qui équivaut à une erreur majorante de 14% lorsque l'on utilise les paramètres de la magnétite par rapport à ceux de la goethite.

- **Nombre de mesures**

Il est simple de mesurer les épaisseurs des CPD sur l'échantillon. Ces mesures sont donc effectuées sur plusieurs faces de l'objet. Ce n'est pas le cas pour les mesures d'épaisseur du MT qui demandent un temps d'analyse beaucoup plus long. C'est pourquoi une seule mesure d'épaisseur de MT a été entreprise par site, ce qui ne donne aucune représentativité sur :

1. Les autres objets du site,
2. l'influence que peut avoir l'orientation de l'objet dans le sol.

La valeur moyenne n'a été calculée que sur les mesures d'épaisseur des CPD.

- **Datation des sites**

Les datations sont estimées de manière différentes suivant les sites, les uns étant des sites de fouilles programmée sur plusieurs années et dont le contexte historique est connu (Cabaret, Montbaron et Glinet) et les autres des sites de fouille de sauvetage sur lesquels il est plus difficile de détenir des informations de datation (Montreuil en Caux et Avrilly). Il est également difficile de déterminer une datation à l'année près des objets, même dans le cas de Cabaret ou de Glinet pour lesquels les dates d'abandon des sites sont connues car il faut tenir compte de la durée de vie de l'objet. Il a été considéré que les dates données sont avec une précision de cinquante ans.

En conclusion, il est difficile d'estimer une valeur d'erreur puisque la masse volumique qui est le paramètre correctif dans le calcul n'est pas connue localement dans les produits de corrosion de chaque objet. Cependant, pour cette méthode de calcul des vitesses, tous les paramètres ajustables ont été choisis de manière à majorer les résultats obtenus.

### c/ Vitesses

Les épaisseurs équivalentes, ainsi que les vitesses totales obtenues pour chaque site, sont résumées dans les Tableau 7 et Tableau 8. Le Tableau 7 présente des fourchettes larges obtenues sur l'ensemble des mesures d'épaisseur.

**Tableau 7 : Vitesses moyennes de corrosion calculées pour les CPD**

Site	Datation (années)	$V_{CPD}$ ( $\mu\text{m}/\text{an}$ )
Montreuil en Caux	1800	< 0,1 – 0,3
Cabaret	800	< 0,1 – 2,0
Montbaron	800	< 0,1 – 2,8
Avrilly	500	< 0,1 – 2,7
Glinet	400	0,1 – 1,8

Le Tableau 8 donne les épaisseurs équivalentes en métal correspondant à chaque profil réalisé.

**Tableau 8 : Epaisseurs équivalentes de métal et vitesses moyennes de corrosion calculées pour les MT**

Site	Datation (années)	$E_{\text{équi}}$ MT en métal ( $\mu\text{m}$ )	$V_{\text{MT}}$ ( $\mu\text{m}/\text{an}$ )
Montreuil en Caux	1800	182	0,1
Cabaret	800	-	-
Montbaron	800	559	0,7
Avrilly	500	745	1,5
Glinet	400	224	0,6

Les vitesses obtenues pour le MT en fonction des différents sites étudiés présentent une grande variabilité, de 0,1 à 1,5  $\mu\text{m}/\text{an}$ .

Les vitesses maximales obtenues par cette méthode pour chaque site sont présentées dans le Tableau 9.

**Tableau 9 : Vitesses maximales obtenues par site**

Site	Datation (années)	$V_{\text{Total}}$ moyen ( $\mu\text{m}/\text{an}$ )	$V_{\text{Total}}$ max ( $\mu\text{m}/\text{an}$ )
Montreuil en Caux	1800	0,4	0,4
Cabaret	800	0,4*	2,0*
Montbaron	800	1,6	3,5
Avrilly	500	2,2	3,3
Glinet	400	1,0	2,4

\* Calculs réalisés sans valeur de MT

Cette méthode permet d'estimer les vitesses moyennes de corrosion des objets. Elle a néanmoins l'inconvénient de ne pas tenir compte de la quantité de fer qui a éventuellement migré dans le sol, au-delà du MT sur de longues durées en des quantités qui ne peuvent pas être mesurées par les méthodes d'analyse dont nous disposons. C'est pourquoi, afin de palier ce manque de données une deuxième méthode basée sur les calculs thermodynamiques des solubilités des oxydes et oxy-hydroxydes de fer a été mise en place. Elle consiste à estimer, grâce aux données de solubilité des produits de corrosion du fer, la quantité maximale de

métal que l'objet a potentiellement perdu dans le milieu. Ces estimations sont présentées dans la partie qui suit.

#### **4.2 Application des calculs de solubilités à des évaluations de pertes maximales de fer dans le milieu**

Les produits de corrosion formés sur les objets archéologiques peuvent se dissoudre dans les solutions du milieu d'enfouissement. A partir de ce raisonnement très simple, et à l'aide des solubilités déterminées pour les produits de corrosion identifiés sur les analogues archéologiques, il a été décidé de quantifier la perte de métal maximale qui peut être occasionnée par ce phénomène. Le principe consiste à estimer une quantité d'eau susceptible d'entrer en contact avec la surface de l'objet corrodé et de transporter les espèces dissoutes. Il est supposé que cette surface est recouverte uniformément d'une phase (goethite, magnétite ou sidérite). L'eau du milieu solubilise la phase et peut emporter les espèces du fer aqueuses ou complexées. La diffusion dans les milieux poreux, tels que les sols, ne semble pas prépondérante sur des distances caractéristiques des profils de distribution élémentaires (le MT a une épaisseur comprise entre 1,0 et 5,2 mm, cf. § 4.2 du chapitre 3). C'est pourquoi l'hypothèse de la convection comme vecteur principal de la migration du fer dans le sol a été retenue dans la suite des calculs. L'entraînement de l'eau est considéré être l'étape limitante du calcul, c'est à dire que les réactions de dissolution au niveau du contact avec les produits de corrosion sont supposées être suffisamment rapides pour qu'on puisse considérer qu'elles sont pratiquement à l'équilibre.

Les eaux du sol susceptibles d'être en contact avec la surface de l'objet sont alimentées par les précipitations (données régionales, cf. annexe 2). Toutes les eaux de pluies ne pénètrent pas dans les sols, puisqu'une partie repart dans l'atmosphère ; ce phénomène est connu sous le nom d'*évapotranspiration* (cf. chapitre 1). Dans le cadre de cette étude, il a été considéré que seules 10% des eaux de pluie s'écoulent dans le milieu. Ainsi le volume d'eau (V) qui entre en contact avec les produits de corrosion sur la durée totale de l'enfouissement est donné par la formule suivante :

$$V = h \cdot \%_{ETP} \cdot T \cdot S \quad (26.)$$

Avec  $h$  : hauteur moyenne annuelle de précipitation (en mm/an) ;

$\%_{\text{ETP}}$  : coefficient correctif appliqué pour l'évapotranspiration ;

$T$  : durée d'enfouissement (en années) ;

$S$  : aire de la surface des produits de corrosion en contact avec l'eau.

Dans des conditions de potentiel et de pH données, la solubilité d'une phase a été calculée à partir de données thermodynamiques. A partir de celle-ci, une quantité de fer passant dans le volume  $V$  est calculée. Pour des besoins de comparaison avec la méthode d'estimation des vitesses établie à partir des données analytiques (cf. paragraphes précédents), cette quantité de fer qui migre dans le milieu est convertie en épaisseur de métal. Ainsi, l'épaisseur équivalente de fer  $E_{\text{Fe}}$  emporté pour une phase de solubilité  $s$  est :

$$E_{\text{Fe}} = (s \cdot V \cdot M_{\text{Fe}}) / (S \cdot \rho_{\text{Fe}}) = (s \cdot h \cdot \%_{\text{ETP}} \cdot T \cdot M_{\text{Fe}}) / \rho_{\text{Fe}} \quad (27.)$$

où  $s$  est la solubilité de la phase considérée,  $M_{\text{Fe}}$  est la masse molaire du fer ( $M_{\text{Fe}} = 56 \text{ g/mol}$ ) et  $\rho_{\text{Fe}}$  est la masse volumique du fer ( $\rho_{\text{Fe}} = 7,8 \text{ g/cm}^3$ ).

Pour le calcul des épaisseurs perdues par cette méthode, les valeurs moyennes de hauteur de précipitation et d'évapotranspiration ont été considérées comme constantes au cours de l'enfouissement et équivalentes aux valeurs actuelles. De même, il est supposé que l'aire de la surface  $S$  des produits de corrosion exposés à l'eau des sols est constante tout au long de l'enfouissement.

Afin de ne pas multiplier les calculs, ceux-ci ont été basés sur les paramètres du site de Montbaron : les précipitations sont de 670 mm par an et la durée d'enfouissement est de 800 ans. Les calculs ont été effectués pour trois valeurs de pH différentes, comprises dans l'intervalle de pH mesuré sur les sites : 6, 7 et 8. De même cinq valeurs de potentiels ont été utilisées : -300, -100, 0, 100 et 200 mV/ESH, afin de visualiser l'influence que peut avoir ce dernier, selon qu'il est réducteur ou oxydant. Par manque de données sur les eaux des sites, seules les solubilités des phases dans l'eau pure ont été prises en compte. Cependant, d'après nos calculs de solubilité des différentes phases en milieu complexant, les estimations ne seraient majorées que d'au maximum 10%.

Les épaisseurs sont représentées en échelle logarithmique, en fonction du potentiel, pour chaque valeur de pH (Figure 57 et Figure 2 de l'annexe 5).

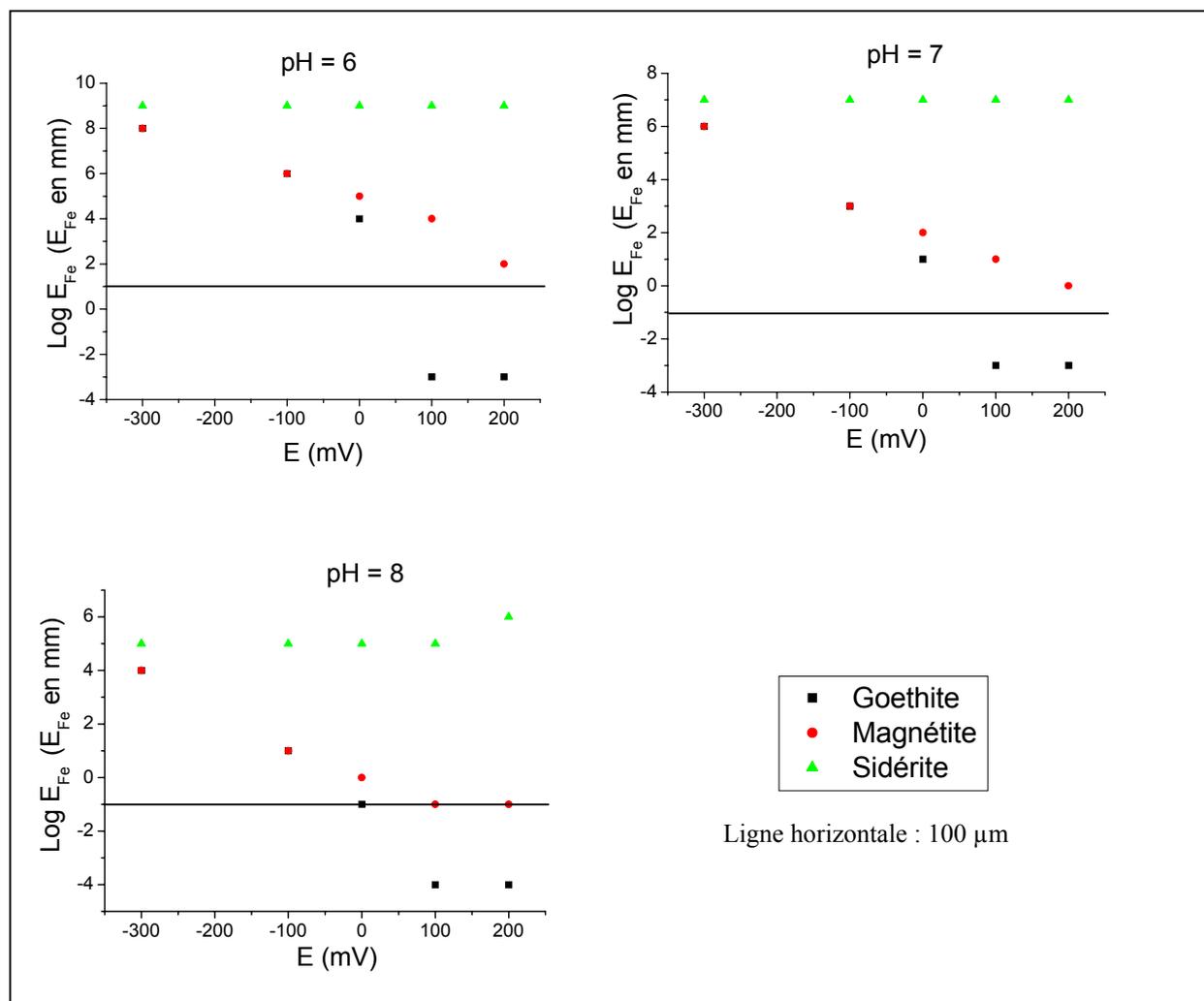


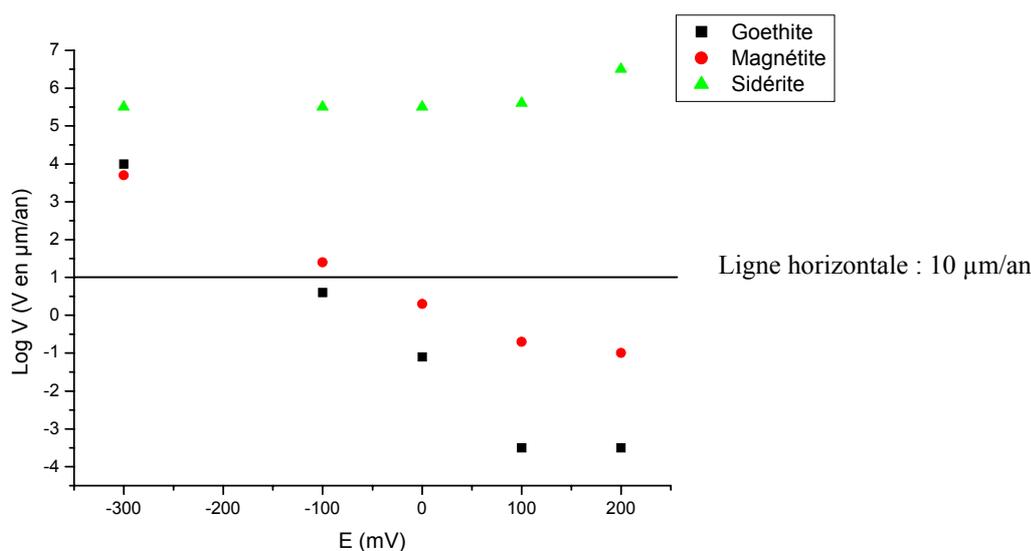
Figure 57 : Quantité de fer ayant migré vers le milieu, exprimée en logarithme de l'épaisseur (en mm) en fonction du potentiel (mV/ESH), dans le cas d'un niveau de précipitation égal à celui de Montbaron. La ligne horizontale représente une perte de  $100 \mu\text{m}$  de métal, ce qui est de l'ordre de grandeur de l'épaisseur équivalente en métal des CPD (cf. paragraphe précédent).

Cet exercice n'est qu'une simulation de la perte de fer potentiellement induite par la dissolution des produits de corrosion ; pourtant il est possible de tirer deux remarques de ces graphiques :

- Quelles que soient les conditions de potentiel, de pH et de  $P_{\text{CO}_2}$ , la sidérite est une phase très soluble (la perte d'épaisseur de métal minimum perdue est de  $10^5 \text{ mm}$ ),
- La perte d'épaisseur de métal occasionnée par les dissolutions de la magnétite et de la goéthite diminuent lorsque le potentiel augmente, et deviennent semblables,

voire négligeables, par rapport à l'épaisseur équivalente des CPD pour des potentiels oxydants, plus le pH est proche de 8.

A partir de ces calculs d'épaisseur, des bornes supérieures des vitesses ont été extrapolées, en faisant le quotient de ces épaisseurs calculées par la datation du site. A titre de comparaison avec les vitesses calculées par la méthode analytique, les vitesses sont calculées pour un pH de 8, dans les conditions du site de Montbaron (Figure 58 et Figure 3 de l'annexe 5).



**Figure 58 : Quantité de fer maximale perdue par dissolution des produits de corrosion convertie en vitesse et calculée à partir des solubilités de la goethite, de la magnétite et de la sidérite, à différents potentiels (mV/ESH) (à pH 8, et pour une datation de 800 ans)**

A un pH de 8, pour la goethite et la magnétite, la vitesse équivalente est inférieure à 10 µm/an pour les potentiels oxydants. La vitesse estimée à partir de ces calculs correspond à la quantité de fer qui aurait migré de l'objet sous l'effet des phénomènes de convection. Les phénomènes de reprécipitation éventuels ne sont pas pris en compte. Ainsi, cette vitesse correspond à la quantité de fer contenue dans le MT, si celui-ci est formé par dissolution/reprécipitation des CPD (cf. chapitre 4 § 2.2.1), et au-delà, dans le sol lorsque les CPD sont dissoutes dans les solutions du milieu. Le peu de données que nous avons recueillies sur le site ne nous permettent pas de resserrer la fourchette de vitesses par les calculs de solubilité. Cependant si l'on se place dans la cadre d'un milieu oxydant, en présence d'un faciès formé majoritairement de goethite, comme nous l'avons analysé sur la plupart de nos objets, les pertes de métal par convection semblent être relativement limitées.

## CHAPITRE 4

### DISCUSSION

Ce chapitre se compose de deux parties. Dans la première, les différentes approches qui ont conduit à une estimation des vitesses de corrosion des objets archéologiques sont confrontées afin de valider les résultats obtenus. La seconde formule des hypothèses de mécanismes de corrosion à partir de l'ensemble des données recueillies au cours de cette étude.

#### 1. Vitesses moyennes de corrosion des analogues archéologiques

##### 1.1 Méthode analytique

La méthode d'estimation des vitesses présentée dans le chapitre 3 (§ 4), basée sur la mesure des épaisseurs des produits de corrosion par observation en microscopie optique pour les CPD d'une part, et par analyse de composition élémentaire EDS pour le MT d'autre part, fournit les valeurs que nous rappelons dans le tableau suivant :

**Tableau 1 : Vitesses de corrosion des analogues archéologiques des cinq sites étudiés, calculées à partir de données analytiques**

Site	Age (années)	Vitesses moyennes ( $\mu\text{m}/\text{an}$ )	Vitesses maximum ( $\mu\text{m}/\text{an}$ )
Montreuil en Caux	1800	0,3	0,4
Cabaret	800	0,4	2,0
Montbaron	800	1,6	3,5
Avrilly	600	2,2	3,3
Glinet	400	1,0	2,4

Nous ne reviendrons pas sur les modalités et limites de ce calcul qui ont été discutées dans le chapitre 3 (§ 4). La vitesse maximale est celle calculée pour tous les objets de chaque site. La fourchette des valeurs obtenues est comprise entre 0,4 et 3,5  $\mu\text{m}/\text{an}$ . On peut remarquer que ces vitesses ne diminuent pas en fonction du temps, et le classement croissant diffère si l'on considère les vitesses moyennes ou les vitesses maximum. Cependant, tant pour les vitesses moyennes que maximum, les plus faibles valeurs sont obtenues pour le site de Montreuil en Caux, le plus ancien des cinq sites. Les valeurs du site de Glinet, le plus récent, ne sont pas les

plus élevées : ceci peut être dû à des conditions particulières d'enfouissement pour ce site qui sont très différentes de celles des autres sites étudiés (cf. § 2.2 de ce chapitre). Ces estimations, si l'on excepte les objets de Glinet vont néanmoins dans le sens des données bibliographiques issues de la thèse de Pons (cf. chapitre 1), qui montrent, sur un nombre plus restreint d'objets, que les vitesses de corrosion décroissent uniformément au cours du temps. Ces valeurs de vitesses sont également inférieures à celles obtenues par extrapolation de données issues d'expérimentations présentées dans le chapitre 1. A titre de comparaison, l'ensemble des résultats de la bibliographie et de cette étude sont présentés dans le graphique de la Figure 1.

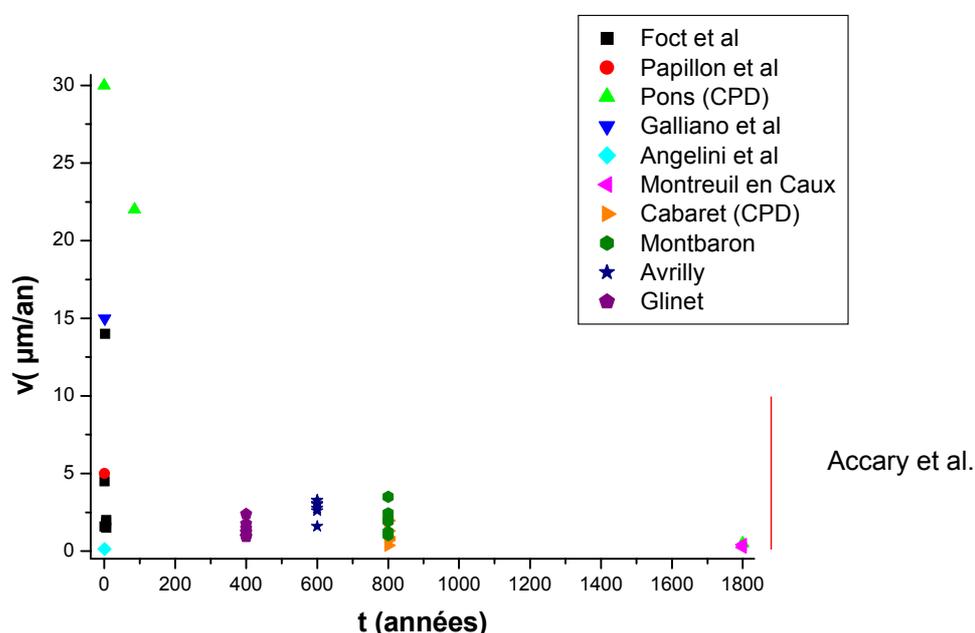
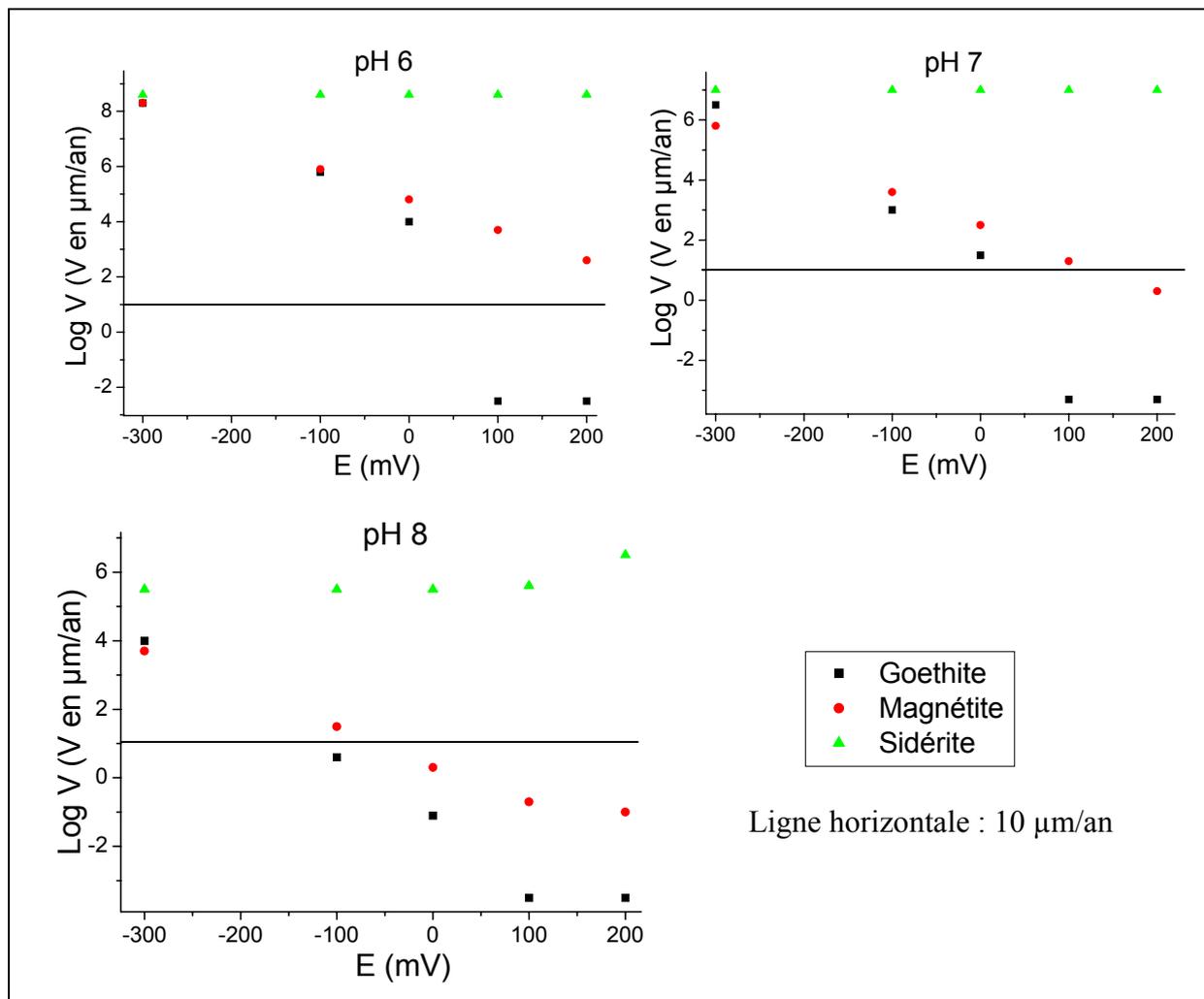


Figure 1 : Comparaison de vitesses de corrosion à long terme des aciers obtenues par différentes méthodes avec celles de cette étude

## 1.2 Evaluation des bornes maximales des vitesses de corrosion

Pour cette validation, basée sur les calculs thermodynamiques de dissolution des phases composant les produits de corrosion et migration des espèces dissoutes en solution par convection, les vitesses calculées ont été estimées en prenant en compte la pluviométrie moyenne et la datation du site de Montbaron, pour la goethite, la magnétite et la sidérite. Les pH considérés sont inclus dans la gamme de ceux mesurés sur les cinq sites, et une gamme de

potentiel a été balayée afin de déterminer l'influence de ce paramètre sur le résultat obtenu (Figure 2). De même que pour les calculs effectués à partir de données analytiques, les conditions et les limites de ce calcul ont été discutées dans le chapitre 3.



**Figure 2 : Quantité de fer maximale perdue par dissolution des produits de corrosion convertie en vitesse de corrosion et calculée à partir des solubilités de la goéthite, de la magnétite et de la sidérite, à différents potentiels, pour une datation de 800 ans**

Il est important de souligner, avant d'interpréter ces résultats, qu'il s'agit d'une simulation de la perte du fer par dissolution des CPD dans le sol. Cette perte de fer correspond à la quantité de fer que nous détectons par l'analyse dans le MT<sup>1</sup>, ainsi qu'à celle du fer de l'objet qui a migré dans le sol. Les vitesses obtenues à partir des solubilités de ces phases dans l'eau pure ne rendent pas compte directement des phénomènes d'altération des produits de corrosion tels qu'ils peuvent avoir lieu dans les sols. L'ajout de complexants dans ce calcul augmente

globalement la solubilité, donc la vitesse pour chaque phase, c'est-à-dire qu'une translation de l'ensemble des vitesses calculées vers des valeurs plus élevées s'opère<sup>2</sup>. Comme nous disposons de peu d'informations sur les eaux des sites, nous avons décidé d'appuyer notre raisonnement sur les valeurs de solubilité calculées dans l'eau pure. Malgré l'approximation plus grande que cela génère, ces valeurs de vitesses présentent néanmoins des tendances générales qui permettent de cadrer les vitesses déduites de l'approche analytique.

La perte de fer potentiellement induite par la dissolution des CPD en milieu réducteur (entre –300 et –100 mV/ESH) est considérable, bien au-delà de ce que nous observons sur nos objets. En effet, si cette loi était suivie, plus aucun élément du corpus n'aurait encore conservé de métal<sup>3</sup>. Or il en reste dans un grand nombre d'objets, sur chaque site archéologique : les calculs de vitesses par simulation sont largement majorants. Il semble donc que les potentiels sur les sites sont, globalement sur la durée d'enfouissement, plutôt oxydants (Neff et al., 2003).

Considérons donc les vitesses obtenues pour des potentiels compris entre 0 et 200 mV/ESH. La première constatation concerne la vitesse de dissolution de la sidérite dans l'eau pure. Celle-ci est considérable quel que soit le potentiel et le pH du milieu<sup>4</sup>. Cette phase est a priori soluble, même en milieu carbonaté. Le fait de l'observer sur certains objets, en contradiction avec les valeurs de solubilité, indique soit qu'elle est une phase de transition dans les transformations successives du fer et des produits de corrosion, soit que dans les conditions d'enfouissement de ces objets, d'autres facteurs entrent en ligne de compte pour la stabiliser. Ces éventuels facteurs seront discutés dans le paragraphe suivant (§ 2.2.2 a/).

Pour ce qui concerne les deux phases principales identifiées sur les faciès de corrosion, la goethite et la magnétite, dans le domaine de potentiels considéré, les vitesses obtenues sont encore très élevées pour un pH de 6, au potentiel de 0 mV/ESH. A partir de ce potentiel et pour un pH de 8, les vitesses calculées pour la goethite à partir de notre méthode de simulation deviennent très faibles et même négligeables par rapport aux vitesses obtenues à partir de la méthode analytique. Pour la magnétite, plus soluble que la goethite dans la gamme

---

<sup>1</sup> Ceci n'est vrai que si les produits de corrosion du MT ne sont pas dus à des mécanismes de croissance vers l'extérieur, cf. § 2.2.1 de ce chapitre.

<sup>2</sup> Celles-ci peuvent être multipliées par un facteur 10 pour des pH compris entre 6 et 7.

<sup>3</sup> Par exemple si les conditions d'enfouissement sont un potentiel de –300 mV/ESH et un pH de 8, l'épaisseur de goethite perdue en 800 ans est de 8 m, celle de magnétite de 4 m et celle de la sidérite de 240 m !

de pH considérée, les vitesses calculées par cette simulation ne deviennent faibles que pour le potentiel de 200 mV/ESH, à pH 8. Si l'on revient aux courbes de solubilités présentées dans le chapitre 3, il est clair que le minimum de la solubilité de la magnétite est atteint à des pH plus proches de 9 en milieu légèrement réducteur, contrairement à la goethite qui redevient plus soluble à pH élevé. La solubilité de la magnétite est fortement couplée aux deux paramètres du milieu que sont le potentiel et le pH puisqu'elle est un composé mixte de fer de degré d'oxydation (II) et (III). Cette simulation montre que pour des potentiels supérieurs à – 100 mV/ESH, la perte de fer imputée à la dissolution des produits de corrosion induit des vitesses inférieures à 10  $\mu\text{m}/\text{an}$ .

### 1.3 Synthèse

Avant de confronter les résultats obtenus par la méthode analytique à la simulation de dissolution des produits de corrosion, faisons un rapide calcul destiné à déterminer un ordre de grandeur de ces vitesses moyennes de corrosion des objets archéologiques. Celui-ci repose sur l'estimation de la perte de métal d'un objet d'après sa taille déterminée par sa fonction. Par exemple un objet tel qu'un fer à cheval ne peut avoir, au sortir de la forge une épaisseur de plus d'un centimètre. Pour le fer à cheval identifié à Montbaron sur lequel il ne reste qu'entre 3 et 5 mm de métal, cette perte d'épaisseur est donc au maximum de 7 mm en tout, ce qui correspond à 3,5 mm de perte d'épaisseur pour une face. De cette manière, la fourchette de vitesses obtenues est comprise entre 2 et 10  $\mu\text{m}/\text{an}$ . Ce calcul est très approximatif du fait du manque de connaissances sur les dimensions d'origine des objets ; il n'est à utiliser que pour donner un ordre de grandeur des vitesses de corrosion. Néanmoins, il confirme la fourchette des valeurs de vitesses de corrosion des objets archéologiques indiquée dans la bibliographie (cf. chapitre 1 § 3.3).

D'un simple raisonnement logique, il apparaît que les vitesses moyennes de corrosion ne peuvent excéder 10  $\mu\text{m}/\text{an}$ . Considérons à présent les quantités de fer perdue lorsque nous effectuons notre simulation de dissolution des produits de corrosion. Ceux-ci prévoient qu'en milieu oxydant, conditions a priori proches de celles de nos sites eu égard à la faible profondeur d'enfouissement de nos objets, les solubilités de la magnétite, mais surtout celle de la goethite, phase majoritairement observée sur les faciès de corrosion des objets du

---

<sup>4</sup> Pour l'équivalence en vitesse, celle-ci ne descend jamais au-dessous de 10<sup>5</sup>  $\mu\text{m}/\text{an}$ .

corpus, sont relativement faibles. Elles conduisent à des estimations de vitesses qui sont faibles comparativement à celles obtenues par la méthode analytique. En revanche, la simulation ne permet pas d'obtenir une borne maximale fiable dans le cas d'un milieu réducteur ou en présence de sidérite comme pour les objets de Glinet. En effet, sur les objets de ce site enfouis dans une zone constamment humide, la sidérite est majoritairement identifiée alors que d'après nos calculs de solubilité, cette phase est très soluble. Dans ce cas, soit les paramètres fixés pour les calculs de solubilité sont trop éloignés des conditions réelles d'enfouissement, soit d'autres paramètres du milieu d'enfouissement rendent cette phase moins soluble dans le cas de Glinet. Ceci est discuté dans le paragraphe 2.2.2 de ce chapitre.

En conclusion sur notre méthode analytique de mesure des vitesses de corrosion, celle-ci est fiable dans le cas d'un faciès composé de goethite et de magnétite formé en milieu oxydant, ce qui est le cas de la majorité de nos objets. En revanche cette méthode n'est pas validée dans le cas de produits de corrosion formés en milieu réducteur et/ou dans le cas de la présence de sidérite dans les produits de corrosion, quelque soit le potentiel (cas du site de Glinet). Il semble toutefois que dans ce dernier cas de figure la borne maximale obtenue par la simulation soit largement majorante puisque pour les objets de Glinet, la sidérite la phase majoritaire.

Les vitesses maximales obtenues dans cette étude varient entre 0,4 et 3,5  $\mu\text{m}/\text{an}$  suivant les sites. Ces valeurs sont cependant très faibles si elles sont comparées à la vitesse de corrosion d'un acier bas carbone contemporain qui peut atteindre jusqu'à 20  $\mu\text{m}/\text{an}$  (Béranger et al., 1994). D'après les éléments de bibliographie présentés dans le chapitre 1, sur des systèmes enfouis depuis plusieurs centaines d'années, les produits de corrosion sont un élément du système qui influe fortement sur la poursuite du processus. Ceci est confirmé par notre approche : il semble que la couche caractérisée, et composée dans la plupart des objets de goethite et de liserés de magnétite, joue un rôle protecteur dans les processus de corrosion.

Les mécanismes de corrosion dans les sols sont abordés de manière plus précise dans le paragraphe qui suit.

## 2. Mécanismes de la corrosion du fer à long terme dans les sols

Le but premier de ce travail est l'étude de l'influence de la composition et de la structure du matériau sur la formation des produits de corrosion. Comme nous l'avons analysé dans le chapitre 3, les objets archéologiques du corpus présentent une hétérogénéité tant du point de vue de la composition (teneur et répartition non homogènes du carbone et du phosphore) que de la structure (présence de particules de seconde phase de dimensions importantes). Les analyses ont également montré que ces hétérogénéités peuvent être présentes au sein d'un même objet, ce qui autorise la comparaison de faciès de corrosion formés dans les mêmes conditions d'enfouissement pour des matériaux différents. Les analyses indiquent que ces faciès ne présentent pas de différences notables suivant le substrat. L'influence de la composition est donc négligeable dans la gamme des alliages étudiés, et celle de la structure n'intervient que dans la formation d'avancées locales de corrosion dans le métal, c'est à dire sur la morphologie des produits de corrosion mais pas sur leur composition et leur structure. Dans cette partie, nous nous sommes intéressés aux indices de mécanismes de corrosion que nous avons pu relever lors des analyses.

### 2.1 Recensement des indices de mécanismes

La détermination de la typologie de la corrosion des objets provenant des cinq sites étudiés est la base qui autorise le recensement d'indices de mécanismes de corrosion. A partir des observations analytiques, il est possible de dégager des sens de migration des éléments constitutifs des différentes composantes du système de corrosion, à savoir le matériau, les produits de corrosion, et le milieu.

Cette partie se développe autour de trois axes. Le premier est basé sur les indices morphologiques de mécanismes de croissance de la couche vers l'intérieur du métal, le deuxième, autour des témoins de migrations ioniques dans les CPD, que ce soit dans le sens métal/milieu ou dans le sens inverse. Enfin le troisième axe considère les résultats de la typologie sous le jour des degrés d'oxydation du fer dans les produits de corrosion.

### 2.1.1 Indices morphologiques de croissance vers l'intérieur

- Corrosion localisée

Les indices de croissance vers l'intérieur sont en premier lieu les différentes corrosions localisées. Ce type de corrosion est observé sur l'ensemble des objets du corpus. Elle est liée aux hétérogénéités de structure des matériaux des fers anciens comme nous l'avons vu dans la partie précédente (cf. chapitre 3 § 2.2.1). Elle est également un très bon indice d'avancée du front de corrosion vers l'intérieur du métal.

En ce qui concerne les avancées locales le long de inclusions, elles peuvent être considérées comme faisant partie d'un processus de corrosion généralisée qui contourne ces hétérogénéités structurales. De ce fait, il est visible que le front de corrosion évolue au niveau de l'interface métal/produits de corrosion, dans le sens d'un apport régulier d'oxygène à cet interface, qui conduit les produits de corrosion à englober les inclusions.

Il en est de même pour les produits de corrosion identifiés aux joints de grain. Ces produits de corrosion apparaissent en avant du front régulier de corrosion, témoignant comme pour les avancées locales autour des inclusions, d'un apport d'oxydant au niveau de ce front de corrosion généralisée, qui commence par former des produits de corrosion dans les zones hétérogènes de la structure.

- Marqueurs internes

Le deuxième type d'indices morphologiques de croissance interne sont les particules de seconde phase provenant du métal et identifiées dans les CPD. Les principaux marqueurs internes repérés dans notre étude, sont les inclusions. Comme la propreté inclusionnaire dans les objets est en général mauvaise, il y a de fortes probabilités d'en retrouver dans les produits de corrosion. C'est ainsi que dans la plupart des objets des sites de Montreuil en Caux, Cabaret, Montbaron et Avrilly, des inclusions sont repérées dans les CPD. En revanche, ces inclusions sont situées plutôt dans la partie la plus interne de ces produits de corrosion. En particulier, aucune n'a été observée à la limite de l'interface entre les CPD et le MT, marquée par l'apparition des grains de quartz.

Les objets du site de Glinet font exception à la règle. Sur la plupart de ceux-ci, aucune inclusion n'a été repérée dans les CPD, malgré une particulièrement mauvaise propreté inclusionnaire du métal. Seule une inclusion a été observée dans les CPD de deux objets uniquement. Ceux-ci sont cependant particuliers dans la classification typologique des objets du site de Glinet. En effet, ils présentent des produits de corrosion tels que la goethite, la magnétite et l'hématite, contrairement à tous les autres objets de ce site qui ont des structures de produits de corrosion de type carbonates (sidérite principalement). Il semble donc qu'il est possible d'établir une corrélation entre la présence de marqueurs internes, et le type de phases rencontrées dans les produits de corrosion. La sidérite est une phase très soluble en milieu aqueux, comme le montrent les calculs de solubilité du chapitre 3 (cf. chapitre 3 § 3.2). La stabilité de cette phase sur ce site, conjuguée à la disparition des inclusions pourtant présentes en grand nombre dans le métal, nous a conduit à établir le diagramme Eh-pH<sup>5</sup> du fer en solution en considérant la fayalite, silicate de fer contenu majoritairement dans les inclusions (Dillmann, 1998), en présence ou non de carbonates (Figure 3). Ainsi, si l'on étudie le système fer – eau – oxygène - silicium en eau pure, la fayalite présente un domaine de stabilité sur une plage de pH alcalin importante mais pour des potentiels réducteurs (Cf. Figure 3). Ce domaine de stabilité tend à diminuer fortement en présence de carbonate au profit de la sidérite pour des pH proches de la neutralité. Les données relatives au site de Glinet témoignent d'un pH compris entre pH=7 et 7,3, ainsi que de la présence de phases carbonatées (sidérite et calcite entre autres). Dans ce cas, on peut considérer que la présence d'espèces carbonatées sur ce site, diminue le domaine de stabilité du silicate de fer. Ainsi, l'hypothèse de l'augmentation de la solubilité des inclusions en présence de sidérite dans les CPD du site de Glinet est confortée.

---

<sup>5</sup> Diagrammes établis d'après les données de Chivot (1998, 1999 a et b) et Descostes (2001).

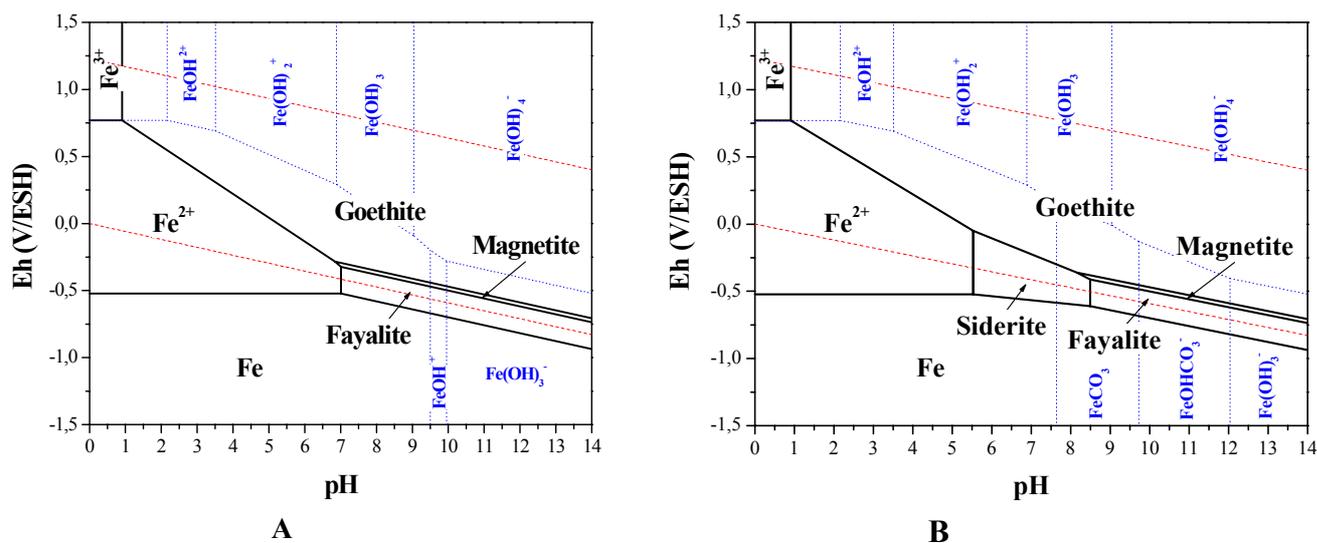


Figure 3 : Diagrammes Eh-pH pour les systèmes fer – eau – oxygène - silicium (A :  $\Sigma\text{Fe}=10^{-3}$  mol/L,  $\Sigma\text{SiO}_2=10^{-3}$  mol/L) et fer – eau – oxygène – silicium - carbone (B :  $\Sigma\text{Fe}=10^{-3}$  mol/L,  $\Sigma\text{SiO}_2=10^{-3}$  mol/L et  $[\text{HCO}_3^-]=10^{-3}$  mol/L).

Ces réflexions sur la rémanence de ces marqueurs internes de corrosion que sont les inclusions provenant du métal montrent que suivant les paramètres du milieu, et notamment le pH et le potentiel, ces marqueurs peuvent être stables ou non.

Dans le cas de la dissolution des inclusions au cours des processus de corrosion, celles-ci libèrent des ions  $\text{Fe}^{2+}$ , mais également des ions silicates. Il est impossible de conclure sur le devenir du fer des inclusions puisqu'il n'est pas différentiable de celui des produits de corrosion. En revanche, les ions silicates ne restent pas dans les produits de corrosion puisque aucune teneur plus élevée en silicium n'a été détectée localement dans les CPD ne contenant pas d'inclusions. Ceci peut signifier que les ions silicate peuvent migrer vers le milieu et précipitent probablement dans le MT dans lequel une forte teneur des solutions aqueuses en silicium peut induire la néoformation de quartz ou d'autres polymorphes tels que la calcédoine ou la silice amorphe. Il est donc possible qu'une partie des grains de quartz du MT soient formés à partir de la dissolution des inclusions du métal. Ceci pourrait expliquer les anomalies de l'interface CPD/MT observée dans certains cas (cf. chapitre 3 § 2.2.2 d/).

### 2.1.2 Migration d'ions

L'étude typologique a mis en évidence la migration d'ions, à travers les produits de corrosion. Il est évident que le fer des produits de corrosion migre vers le milieu transformé puisque les

grains de quartz du sol sont entourés, à proximité de l'objet, d'importantes quantités de fer. Il existe également des migrations d'ions exogènes tels que le calcium, le chlore, le phosphore, le silicium et le soufre vers l'intérieur des CPD.

- Calcium

L'élément exogène le plus couramment détecté est le calcium. Il a été analysé dans des liserés d'épaisseurs variables, sur un grand nombre d'objets, provenant des cinq sites étudiés. Il est détecté soit dans des agrégats, plutôt dans la zone interne des CPD, soit sous forme de liserés majoritairement localisés dans la zone externe, soit enfin, en bordure de fissures larges de plusieurs dizaines de micromètres, présentes à toutes les épaisseurs dans les CPD. Les phases identifiées sont des carbonates : la calcite  $\text{CaCO}_3$  ou des carbonates mixtes de calcium et de fer. Les liserés et les fissures, dans lesquels est détecté le calcium sur les objets archéologiques, ne sont pas systématiquement connectés au milieu transformé sur les coupes transversales. Ce type de phases a été observé sur des éprouvettes d'aciers placées pendant 6 mois à 25°C dans des cellules de corrosion contenant de l'argile compactée. Dans cette expérience, les phases carbonatées croissent à l'interface métal/milieu.

Il est possible de proposer deux hypothèses de provenance de cet élément. La première expliquerait sa présence dans les agrégats en zone interne des CPD : il s'agirait de calcium issu des inclusions du métal et qui peuvent en contenir en teneurs importantes (jusqu'à 10%<sub>mas</sub>). Ces agrégats seraient des témoins de la transformation d'inclusions provenant du métal. La seconde correspond au calcium détecté dans les liserés et les fissures qui proviendrait, lui, du milieu extérieur. Les ions calcium et carbonate diffusent dans les pores des produits de corrosion, et précipitent dans des zones de fissures dans lesquelles les paramètres du milieu (potentiel, pH...) sont plus propices. Lorsque l'on compare les teneurs en calcium des inclusions du métal avec celles des strates et des liserés, il semble que la seconde hypothèse soit la plus probable, mais elle n'en est pas pour autant exclusive.

Plusieurs cas d'agrégats de carbonates mixtes de fer et de calcium entourés d'un liseré fin de magnétite ont été observés. En se référant au diagramme potentiel-pH du fer en milieu carbonaté, cette configuration semble indiquer que localement un potentiel plutôt réducteur a conduit à leur formation.

Enfin dans le cas des objets du site de Glinet, le calcium se trouve soit sous forme d'agrégats composés de calcite, soit mêlé à la sidérite puisque cette phase peut en contenir jusqu'à 4%<sub>mas</sub>. Les teneurs importantes de calcium dans ces phases montrent qu'il provient essentiellement du milieu extérieur.

Ces observations sont à mettre en relation avec des données provenant de la thèse de E. Pons (2002) qui a elle aussi observé des strates de calcite dans les produits de corrosion internes<sup>6</sup> d'objets archéologiques datés de l'époque gallo-romaine à la guerre de 1914 – 1918.

- Phosphore

Le phosphore est un autre élément exogène qui a été observé dans les produits de corrosion, mais d'une occurrence plus faible que le calcium.

Dans certains cas, il se trouve associé à du fer, de l'oxygène, et parfois du calcium dans des proportions proches de celles de phosphates de fer de type  $\text{Fe}_3(\text{PO}_4)_2$ . Il pourrait s'agir de la phase nommée vivianite ou d'un phosphate de fer anhydre la sarcopside, de formule brute  $\text{Fe}_3(\text{PO}_4)_2$  également, qui correspondrait aux dosages effectués sur nos objets. Dans ce cas de figure, le phosphore est réparti au sein des liserés dans les CPD, qui forment un réseau parfois jointif avec le milieu transformé. A de telles teneurs, il ne peut que provenir du MT et peut parvenir dans les CPD par convection des solutions aqueuse du MT ou diffusion des ions phosphates et précipitations de ceux-ci dans les fissures des produits de corrosion. Néanmoins, aucun indice ne permet de déterminer d'une part à quelle période de l'enfouissement ont pu se produire ces migrations, et d'autre part, si la précipitation de phases contenant du phosphore dans les pores des CPD n'est pas elle-même la cause de la formation de ces fissures par expansion volumique locale.

Le phosphore est également présent dans les oxy-hydroxydes de fer à des teneurs inférieures à 1%<sub>mas</sub>, sur un certain nombre d'objets (sites de Cabaret et Avrilly). Dans ce cas de figure, il n'est pas exclu qu'il provienne du métal, puisque certains objets en contiennent jusqu'à 0,5%<sub>mas</sub>.

---

<sup>6</sup> Cette désignation correspond à celle de nos CPD selon la terminologie employée par Pons

- Chlore

Le chlore est un élément présent dans de nombreux objets des cinq sites étudiés : il est assez fréquent que des reprises de corrosion apparaissent après un maintien à l'air de certains d'entre eux. Ces phases, qui se forment de manière préférentielle à l'interface métal/produits de corrosion, contiennent de fortes teneurs en chlore (de l'ordre de 20%<sub>mas</sub>). Cependant, lorsque des échantillons ayant présenté des reprises de corrosion sont repolis, cet élément n'est plus détecté que localement dans les CPD, sur de petites zones difficilement distinguables des autres phases à l'examen optique. L'akaganéite a été identifiée sur un objet, associée à des teneurs en chlore allant jusqu'à 20%<sub>mas</sub>. Sur un autre objet, deux types de phases chlorées ont été identifiées : l'akaganéite, ainsi qu'un hydroxy-chlorure de fer, le  $\beta$ -Fe<sub>2</sub>(OH)<sub>3</sub>Cl, connu pour être un précurseur de l'akaganéite ou de la goethite (Refait, 1997), suivant les concentrations du chlore en solution. Néanmoins, même si le chlore est identifié dans les produits de corrosion des objets que nous avons étudiés, il est cependant soit localisé sur de très petites zones (de l'ordre de la dizaine de  $\mu\text{m}^2$ ), soit présent de manière homogène dans les CPD, mais à des teneurs ne dépassant pas 1%<sub>mas</sub>.

D'après les calculs thermodynamiques effectués dans le chapitre 3, les chlorures sont des espèces peu complexantes du fer dans l'eau pure dans la gamme de pH comprise entre 6 et 8. Il semble que le chlore ne soit pas un élément qui augmente la solubilité du fer. Le chlore est un élément exogène qui peut être moteur dans la formation des produits de corrosion comme le montre Turgoose (Turgoose, 1982, 1985). Mais d'après ce dernier, et d'après nos observations, il ne joue un rôle prépondérant que dans les mécanismes de formation des produits de corrosion lors de la remise à l'air des objets, c'est à dire en présence de grandes quantités d'oxygène gazeux puisqu'il peut être la cause d'importantes reprises de corrosion. En revanche, nos observations ne permettent pas de préciser son rôle potentiel dans les mécanismes de corrosion lors de l'enfouissement induisant un apport amoindri en oxygène gazeux. Sa présence témoigne néanmoins de la diffusion possible d'anions dans les produits de corrosion, jusqu'à l'interface avec le métal dans les eaux des sols. Un seul échantillon présente le cas de figure dans lequel la précipitation des espèces ioniques du fer est contrôlée par une phase minérale chlorée : le  $\beta$ -Fe<sub>2</sub>(OH)<sub>3</sub>Cl.

- Silicium

Le silicium est un élément que l'on peut trouver en quantités importantes (20%<sub>mas</sub>) dans les produits de corrosion sur un seul objet du site de Glinet. Cet élément se retrouve également à des teneurs moindres (inférieures à 1%<sub>mas</sub>), dans la goethite, notamment sur les objets de Cabaret. Pour cet élément, il est difficile de déterminer s'il provient du substrat métallique dans lequel les inclusions en contiennent de fortes teneurs, ou des minéraux du milieu. En effet, comme cela a été évoqué dans le paragraphe précédent (§ 2.1), dans certaines conditions de potentiel et de pH, les inclusions peuvent se dissoudre.

- Soufre

Le soufre tient une place à part dans la catégorie des éléments exogènes des produits de corrosion. Il se trouve comme le silicium et le phosphore, dans les produits de corrosion d'un certain nombre d'objets, à des teneurs inférieures à 1%<sub>mas</sub>. En revanche, sur les objets du site de Glinet il apparaît de manière conséquente. Des liserés de couleur claire ou sombre en microscopie optique se révèlent être des phases à environ 20%<sub>mas</sub> de soufre, dans lesquelles il est associé à du fer et à de l'oxygène. Des analyses ont montré qu'il est à l'état réduit - II. La présence de ce type de phase peut être due à l'action microbologique du milieu d'enfouissement, comme cela est indiqué dans quelques publications de notre bibliographie (cf. chapitre 1 § 2.4.2 et 3.2). Cependant, en conditions plus réductrices, et en présence de soufre dans le milieu, de telles phases peuvent se former sans intervention microbologique (Descostes, 2001).

### 2.1.3 Degrés d'oxydation du fer dans les produits de corrosion

Il est intéressant d'extraire de ces observations typologiques, des données sur les variations du degré d'oxydation du fer dans les produits de corrosion.

Pour chaque site un seul schéma type a été retenu (Figure 4), représentatif de la majorité des faciès rencontrés. Certains cas particuliers de faciès n'ont donc pas été pris en compte<sup>7</sup> (cf. chapitre 3).

---

<sup>7</sup> Il s'agit des objets Mont 6-2, Avri 2-1 et GL 02 07

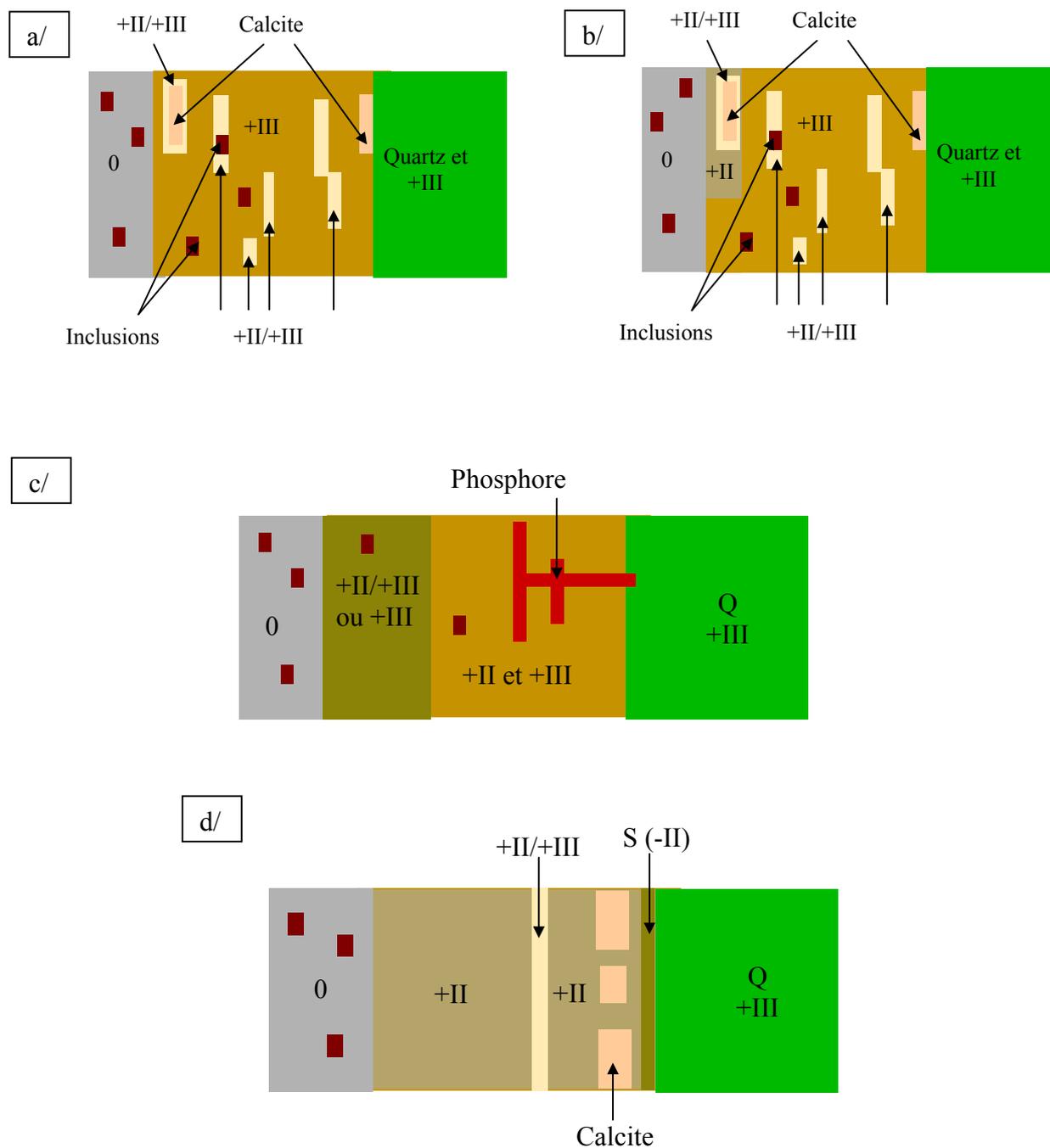


Figure 4 : Schéma récapitulatifs de localisation des degrés d'oxydation du fer dans les produits de corrosion a/ Cabaret et Montbaron, b/ Avrilly, c/ Montreuil en Caux et d/ Glinet

Pour la majorité des objets (Avrilly, Cabaret et Montbaron), le degré d'oxydation +III (goethite) est directement en contact avec le métal. Il est le degré d'oxydation majoritaire, bien que des liserés (ou îlots) de mélange +II/+III et +III (magnétite et/ou maghémite) se

retrouvent dans ces produits de corrosion. Cette configuration est la plus courante dans l'ensemble des objets archéologiques étudiés (Figure 4 a/).

Une variante de ce type de profils se présente sur quelques objets (Avrilly) : une fine couche de fer +II s'intercale entre le métal et le faciès précédent (Figure 4 b/).

Le site de Montreuil en Caux présente également des phases +III ou +II/+III (goethite ou magnétite) en contact avec le métal. En revanche les produits de corrosion sont constitués de mélanges de phases à grains très fins et de degrés d'oxydation différents : +II, +III et +II/+III (Figure 4 c/).

Comme nous l'avons vu précédemment, le site de Glinet est à part dans cette analyse (Figure 4 d/). Les produits de corrosion identifiés sont constitués de fer à l'état +II (sidérite) directement en contact avec le métal, puis vient régulièrement dans cette couche de produits de corrosion +II, un fin liseré de degré d'oxydation mixte +II/+III (magnétite), inclus dans la couche de +II. Enfin le fer est présent dans des liserés de phases soufrées dont la structure n'a pas été déterminée.

Il reste à signaler que dans tous les cas où cela a été possible, les phases identifiées dans le milieu transformé autour des grains de quartz ont un degré d'oxydation +III (sites de Cabaret, Montbaron, et Avrilly).

Ces schémas traduisent le fait que les degrés d'oxydation du fer, dans les produits de corrosion, ne sont pas toujours ordonnés selon un ordre croissant du métal vers le milieu. La succession +II / (+II/+III) / +III se retrouve rarement sur les objets archéologiques étudiés. Le fer +III est majoritaire dans les produits de corrosion caractérisés, mais la couche de fer +III intègre des mélanges de fer +II et +III sous forme de liserés non connectés entre eux.

## **2.2 Mécanismes de la formation des produits de corrosion**

### **2.2.1 Le MT**

Dans le MT, la teneur élémentaire moyenne en fer décroît progressivement des CPD vers le sol. Nous allons proposer dans ce qui suit une explication à ces profils observés.

Selon les observations effectuées dans le MT, il est difficile de caractériser les phases en présence. Il semblerait que ceci soit dû soit à une taille de grains plus fine des produits de corrosion dans cette zone, soit à une porosité plus importante du milieu qui rend les analyses de caractérisation plus difficiles. Une alternative à ces hypothèses serait que ces produits de corrosion pourraient être en partie amorphes ou mal cristallisés. Quoiqu'il en soit, la seule phase qui a pu être caractérisée dans le MT est une espèce de fer III : la goethite.

Les calculs de solubilité dans l'eau pure et en milieu complexé effectués sur les principaux produits de corrosion du fer montrent que :

- la goethite est d'autant moins soluble que le potentiel du milieu est élevé, quel que soit le pH,
- le domaine de stabilité de la magnétite varie en fonction du potentiel et du pH. Par exemple, dans l'eau pure, à pH 8 la solubilité de la magnétite est la plus faible pour un potentiel de 100 mV, alors qu'à pH 9 elle l'est pour un potentiel de -100 mV.

Les analyses effectuées sur les produits de corrosion des objets du corpus ne permettent pas de déterminer si la couche croît par un mécanisme de croissance vers l'extérieur. Cependant, la présence majoritaire dans les CPD de goethite, phase non conductrice, rend cette hypothèse plus difficile à envisager, puisque dans ce cas de figure, il est plus improbable que la réaction cathodique soit délocalisée dans les produits de corrosion.

A l'interface CPD/MT, les CPD sont composées de goethite puisque les liserés de magnétite ne sont plus observés dans cette zone. Au contact des solutions du milieu, la goethite peut se dissoudre et des espèces de fer III en solution peuvent alors migrer par diffusion ou convection vers le milieu. Cependant, dans le MT, le potentiel est plutôt oxydant et augmente, plus on s'éloigne de l'objet. L'augmentation du potentiel du milieu, induit donc une diminution de la solubilité de la goethite. Ainsi, les espèces de fer III reprécipitent dans le MT, d'autant plus rapidement que l'on s'éloigne de l'objet puisque le potentiel augmente. Ceci expliquerait la décroissance progressive de la teneur en fer des profils élémentaires moyens obtenus. Ces profils ne sont pas dus seulement à des phénomènes de diffusion pure en phase liquide.

La formation des phases du MT peut être due à des phénomènes de dissolution, transport par diffusion en phase liquide ou convection des espèces dissoutes, et reprecipitation des produits de corrosion, comme semblerait l'indiquer le mode de cristallisation différent des phases du MT par rapport à celui des CPD. Dans la suite, nous nous sommes plus particulièrement intéressés aux mécanismes de formation des CPD. Nous avons élaboré des hypothèses de formation de ces produits de corrosion à partir des indices de mécanismes recensés dans le paragraphe précédent.

### 2.2.2 Les CPD

Le cas des objets du site de Glinet est considéré à part : ceux-ci comportent des indices de la présence de corrosion bactérienne comme nous allons le développer dans le paragraphe suivant.

#### a/ Produits de corrosion des objets de Glinet

Le faciès de corrosion des objets du site de Glinet est rappelé sur le schéma de synthèse suivant :

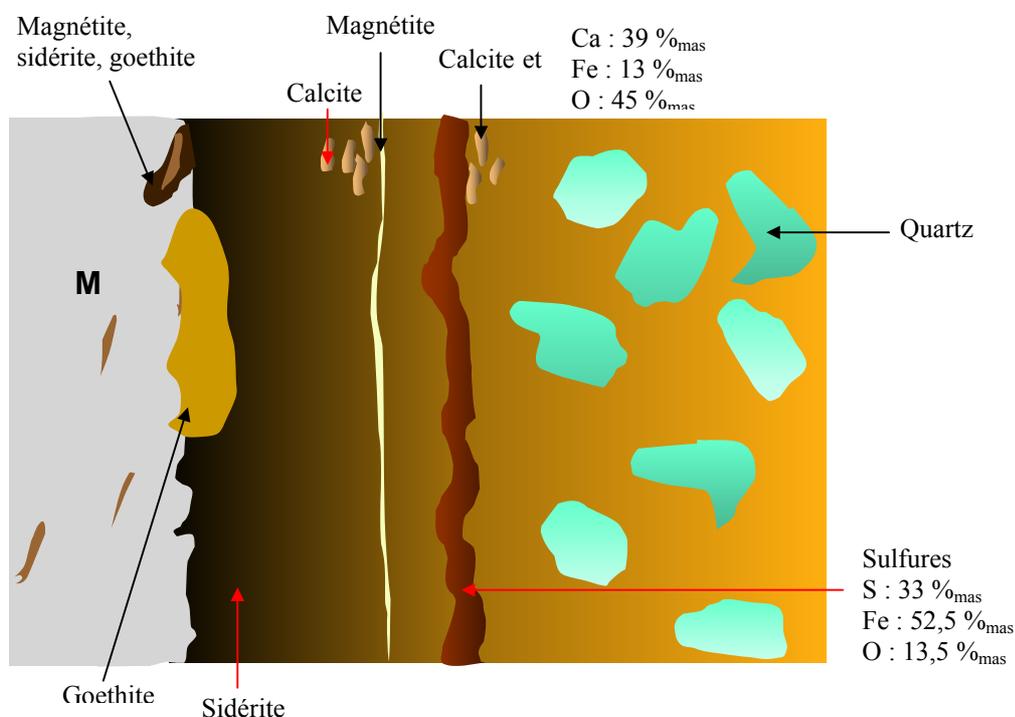


Figure 5 : Schéma de synthèse des faciès de corrosion de Glinet

Rappelons brièvement le contexte d'enfouissement des objets de Glinet. Le site est localisé sous une digue de retenue d'eau. La zone de fouille est donc continuellement détrempée. De plus les objets étudiés étaient localisés dans une zone entourée d'un coffrage en bois. De ce fait, le milieu d'enfouissement est relativement confiné et susceptible de contenir de fortes teneurs en matières organiques, en conditions saturées en eau. Glinet est un site ayant connu une activité sidérurgique. Ceci induit la présence de déchets de cette activité, sous forme de scories : ces déchets contiennent du fer à des teneurs importantes, mais aussi du calcium, provenant d'une part du minerai, et d'autre part de matériaux calcifiés utilisés à différentes phases de l'activité sidérurgique. Le type et l'agencement des produits de corrosion du fer sur les objets de Glinet conduit à trois remarques.

La première est suggérée par les phases identifiées sur l'ensemble du faciès de corrosion. La présence de phases contenant du soufre, corrélée à celle de sidérite nous conduit à envisager qu'une corrosion bactérienne a pu intervenir lors du processus de corrosion. Cette hypothèse est renforcée par le fait qu'une forte teneur en matière organique est disponible sur le lieu d'enfouissement (bois). Les phases contenant du soufre se présentent sous forme de liserés entourant de manière relativement continue les CPD en zone externe. Ces liserés, dans le volume de l'échantillon peuvent être soit des filaments, soit des strates. Le fait que ces liserés soient des strates pourrait être un indice que cette corrosion a été limitée dans le temps et aurait formé un dépôt uniforme sur l'ensemble des objets à une période donnée.

D'après quelques éléments de la bibliographie (cf. chapitre 1 § 2.4) cette activité, même si elle n'a pas d'influence directe sur les mécanismes de corrosion agit néanmoins comme un catalyseur de réactions électrochimiques et peut induire de la corrosion localisée. Cependant, il est constaté que ce type de corrosion n'est pas plus important sur les objets de Glinet que sur ceux des autres sites étudiés.

La deuxième remarque concerne l'observation de couches de sidérite en contact avec le métal. D'après nos calculs de solubilité, la sidérite est une phase très soluble (cf. chapitre 3 § 3.2.3) en milieu aqueux carbonaté. Si elle est observée sur nos faciès de corrosion, cela semble indiquer que certains paramètres du milieu diminuent sa solubilité. Lorsque l'on considère le diagramme potentiel – pH du fer en milieu carbonaté (cf. chapitre 1 § 2.2), le domaine de stabilité de la sidérite est large pour des potentiels plutôt réducteurs (en dessous de 0 V/ESH). Or la corrosion bactérienne est également un indicateur de potentiel réducteur puisque la faible solubilité des phases soufrées de valence -II n'est effective que dans des zones à bas

potentiels. L'identification de phases contenant du soufre corroborent donc le fait que le milieu soit réducteur (Descostes, 2001) et augmentent la tenue de la sidérite dans le milieu.

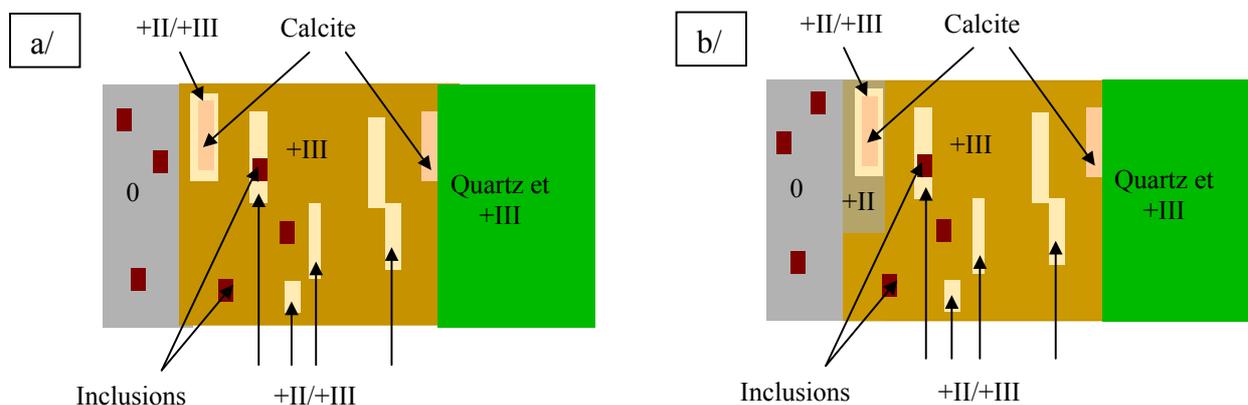
La présence de calcium en insertion dans la sidérite pourrait également avoir une influence sur la solubilité de cette phase en augmentant son domaine de stabilité bien qu'aucun élément de la bibliographie n'étaie à ce jour cette hypothèse. Enfin, la forte teneur en fer (26%<sub>mas</sub>) du milieu d'enfouissement peut jouer un rôle sur la tenue de la sidérite en milieu aqueux et la rendre stable dans des conditions où elle ne le serait pas.

La troisième remarque porte sur le liseré de magnétite observé régulièrement dans la couche de sidérite. Il est difficile d'établir le processus qui a pu conduire à sa formation. Sa présence très régulière et quasi continue autour des échantillons de Glinet conduit à penser qu'il pourrait être le résultat d'un changement des conditions d'enfouissement qui aurait eu une influence sur toute la zone où étaient localisés les objets, sur une courte période. Ce changement peut être causé soit par une chute de la teneur en carbonate des eaux du sol, soit par une variation des conditions potentiel – pH, qui conduirait à former de la magnétite plutôt que de la sidérite sur une courte période par rapport à la durée totale de l'enfouissement. Il est impossible de vérifier la première hypothèse, mais il est difficile d'envisager un phénomène susceptible de diminuer brusquement l'apport de carbonate. Pour la deuxième hypothèse, si l'on regarde le diagramme potentiel – pH du fer en milieu carbonaté, une légère augmentation de potentiel et/ou de pH peut conduire à la formation de magnétite plutôt que de sidérite. Dans ce dernier cas de figure, la magnétite serait alors le témoin de la localisation d'une isopotentielle dans la couche de sidérite sur certains objets.

Ces trois remarques montrent que les processus de corrosion des objets de cette zone du site de Glinet sont très complexes et font intervenir différents paramètres, très certainement fluctuants au cours du temps. Nos investigations ne nous permettent pas de reconstituer les causes des variations de ces paramètres. C'est pourquoi il paraît prématuré de proposer des mécanismes de corrosion dans ces conditions. Notamment, il est difficile d'expliquer la présence de goethite à l'interface métal/produits de corrosion, entre le métal et la couche de sidérite.

b/ Cas général

Cette partie s'appuie sur les cas les plus fréquemment rencontrés lors de la caractérisation des faciès de corrosion des objets archéologiques de l'étude<sup>8</sup>. En effet, ceux des objets des sites de Montbaron, Cabaret et Avrilly sont très proches : des filots de magnétite sont piégés dans une couche de goethite. Le rappel de ce schéma est présenté sur la figure suivante :



**Figure 6 : Schéma a/ du faciès de corrosion majoritaire et b/ une variante de ce faciès**

Sur ces faciès, comme nous l'avons observé précédemment, les liserés clairs de magnétite ne sont pas continus, et ne présentent pas systématiquement de pores ou de fissures associés. Des zones de calcite et des inclusions provenant des CPD peuvent être englobées dans ces liserés.

Les données collectées sur le milieu sont des indices qui permettent essentiellement de délimiter une gamme de pH autour de laquelle se situent les conditions d'enfouissement. Pour l'ensemble des sites étudiés, celui-ci est compris entre 6 et 8. Cela n'exclut pourtant pas la possibilité d'atteindre des valeurs de pH issues d'une gamme plus large au cours des processus de corrosion. Les potentiels qui ont été mesurés sur site sont compris entre  $-200$  et  $-150$  mV/ECS<sup>9</sup> (site de Montreuil en Caux, cf. annexe 1). Nous les utiliserons à titre très indicatif puisque des études sur les variations de potentiel dans les sols présentées dans le chapitre bibliographique (cf. chapitre 1 § 2.4.1), ainsi que les mesures de potentiel effectuées à Montreuil en Caux (cf. annexe 1), montrent que ce paramètre varie suivant les conditions lors des mesures : il est notamment tributaire des précipitations qui entraînent une augmentation de la teneur en oxygène.

<sup>8</sup> Cela signifie que les objets des sites de Glinet et de Montreuil en Caux ne sont pas pris en compte ici.

<sup>9</sup> Ceci correspond à des potentiels compris entre 40 et 90 mV/ESH

Les raisonnements élaborés à partir des données analytiques et thermodynamiques ne portent pas sur les premiers stades de la formation des produits de corrosion du fer. Celle-ci est décrite par les expérimentations de Misawa et al. (Misawa et al., 1974) présentées dans l'étude bibliographique (cf. chapitre 1 § 2.3). Ils vont avoir pour but d'expliquer la formation et l'évolution à long terme des CPD.

Le but de la formulation d'hypothèses de mécanisme est de déterminer les processus qui conduisent à l'établissement des faciès de corrosion observés : la goethite est majoritaire et la magnétite est identifiée sous forme de liserés non connectés entre eux, et non reliés au métal d'une part, et au milieu transformé d'autre part.

Ces processus sont établis à partir des quatre ensembles de données suivants :

1. les réactions électrochimiques : réactions anodique et cathodique,
2. les phénomènes de transport dans des produits de corrosion tels que la diffusion dans les pores, seule significative à une température de moins de 20°C de moyenne dans les sols,
3. les propriétés physiques des produits de corrosion comme la porosité ou la conductibilité,
4. les propriétés chimiques des produits de corrosion comme la solubilité calculée de ces phases en fonction du milieu aqueux.

Dans ce système, le métal, mais également les inclusions (constituées de phases de type fayalite-wüstite) sont susceptibles de délivrer des ions  $Fe^{2+}$ . Cependant pour simplifier les raisonnements, seul le métal sera considéré comme le siège de la réaction anodique. Cette hypothèse est justifiée par le fait que le fer métal est disponible en quantité plus abondante. Le domaine infini au contact des CPD, constitué du MT et du sol, est considéré comme un « réservoir » infini d' $O_2$ . En effet, il est en contact avec l'atmosphère du sol, ce qui permet un renouvellement régulier de l'oxygène dissous en solution, malgré des variations fréquentes dues aux changements de conditions météorologiques.

Le système de corrosion évolue au fur et à mesure de la formation de produits de corrosion. Ceci implique la modification des conditions physico-chimiques telles que le potentiel et le pH au sein de la couche de produits de corrosion. La diminution fortement probable de la teneur en oxygène dissous dans les solutions conduit à émettre une hypothèse sur les variations du potentiel dans les CPD : celui-ci diminue globalement dans les produits de corrosion en se rapprochant de l'interface métal/CPD. Cette hypothèse ne prend pas en compte les petites variations locales de ce paramètre. Pour le pH, il est plus difficile d'avoir

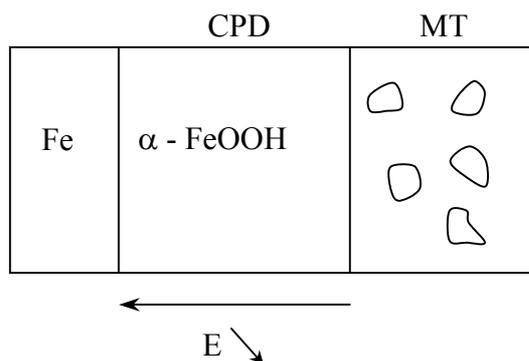
une idée de sa valeur au sein des produits de corrosion puisqu'il dépend de plusieurs facteurs. Néanmoins, le fait d'observer des phases telles que la goethite et la magnétite et parfois la sidérite, permet de dire, en se référant aux diagrammes potentiel-pH, que les solutions contenues dans les produits de corrosion sont tamponnées entre 6 et 11.

Trois hypothèses de départ portant sur les phases formées par les processus de corrosion sur le métal ont été émises. La première est la formation de goethite seule, et correspond à un enfouissement pour lequel le milieu fournit suffisamment d'oxygène en continu. Cela peut être également le cas de la formation d'une couche en corrosion atmosphérique avant l'enfouissement de l'objet (cf. chapitre 1). La deuxième est celle de la formation de magnétite dans le cas où l'objet est enfoui dans un milieu réducteur. Enfin la troisième hypothèse part de la formation d'une couche composée de goethite et de magnétite, toutes deux en contact avec le métal. Ceci est possible dans le cas où l'apport d'oxygène à la surface du métal diffère localement (cas d'une aération différentielle).

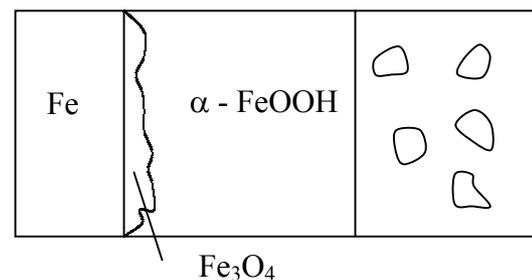
L'évolution possible de ces trois systèmes est présentée sous forme de schémas (figures suivantes).

### Hypothèse 1

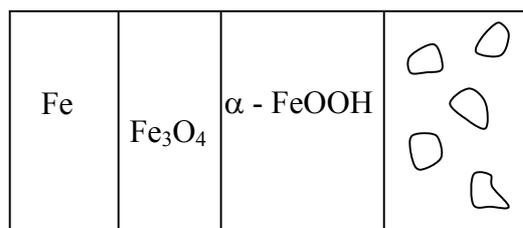
a/ Premières étapes :



b/



c/ à très long terme



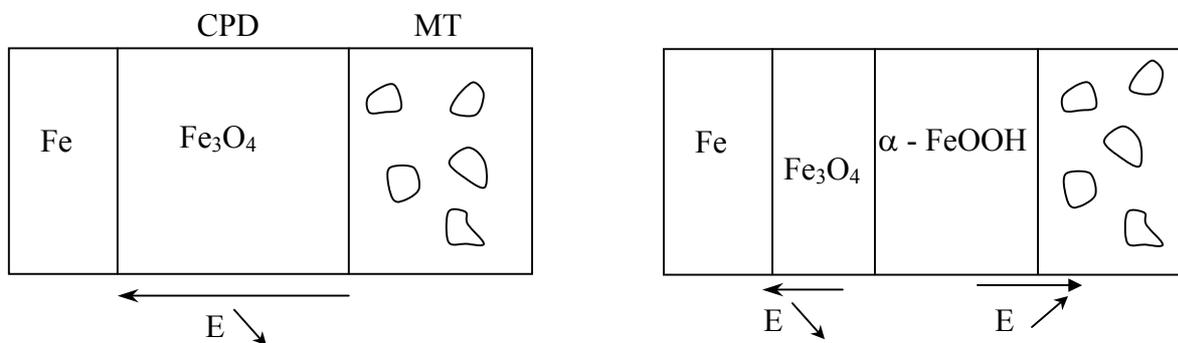
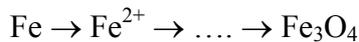
**Figure 7 : Schéma des processus de corrosion selon l'hypothèse 1**

La présence d'une couche de goethite dans un milieu disposant d'oxygène conduit à la baisse graduelle du potentiel dans les produits de corrosion. Il se forme donc à l'interface métal/produits de corrosion des ions  $\text{Fe}^{2+}$ . La goethite n'est pas une phase conductrice donc la réaction cathodique, réaction de dissociation de l'oxygène dissous en solution qui nécessite l'apport d'électrons issus de la réaction anodique, ne peut se faire qu'au niveau de l'interface métal/CPD. Les ions fer peuvent précipiter à cet interface et forment ainsi de la magnétite continue puisque le milieu est réducteur. A terme, l'évolution de ces couches ne peut se faire qu'au niveau du métal, ou au niveau de l'interface magnétite/goethite puisque la réaction cathodique peut se délocaliser jusqu'à cet interface étant donné la bonne conduction de la magnétite. Le système évolue vers une double couche de magnétite en interne et de goethite en externe.

### Hypothèse 2

a/ Premières étapes

b/ à très long terme



**Figure 8 : Schéma des processus de corrosion selon l'hypothèse 2**

Si la couche formée lors des premières étapes de la corrosion est la magnétite, le système évolue vers le même faciès que celui de l'hypothèse 1 puisqu'à l'interface métal/oxyde : le potentiel diminue et il continue à se former des ions  $\text{Fe}^{2+}$ . Ceux-ci précipitent soit à l'interface avec le métal, soit à l'interface avec le milieu. Au niveau de ce dernier, si le potentiel et le pH ne se maintiennent pas de manière à rester dans le domaine de stabilité de la magnétite, celle-ci peut se dissoudre et reprécipiter en goethite.

### Hypothèse 3

a/ Premières étapes (aération différentielle)

b/ à très long terme

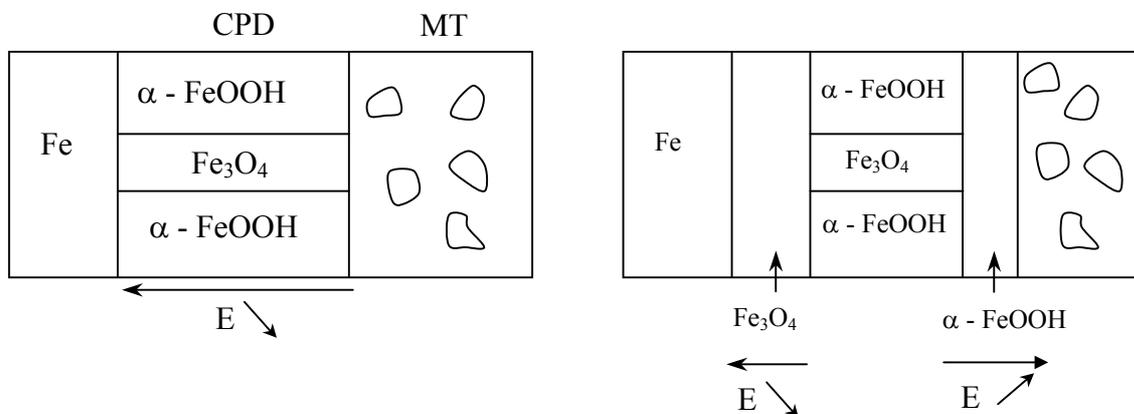


Figure 9 : Schéma des processus de corrosion selon l'hypothèse 3

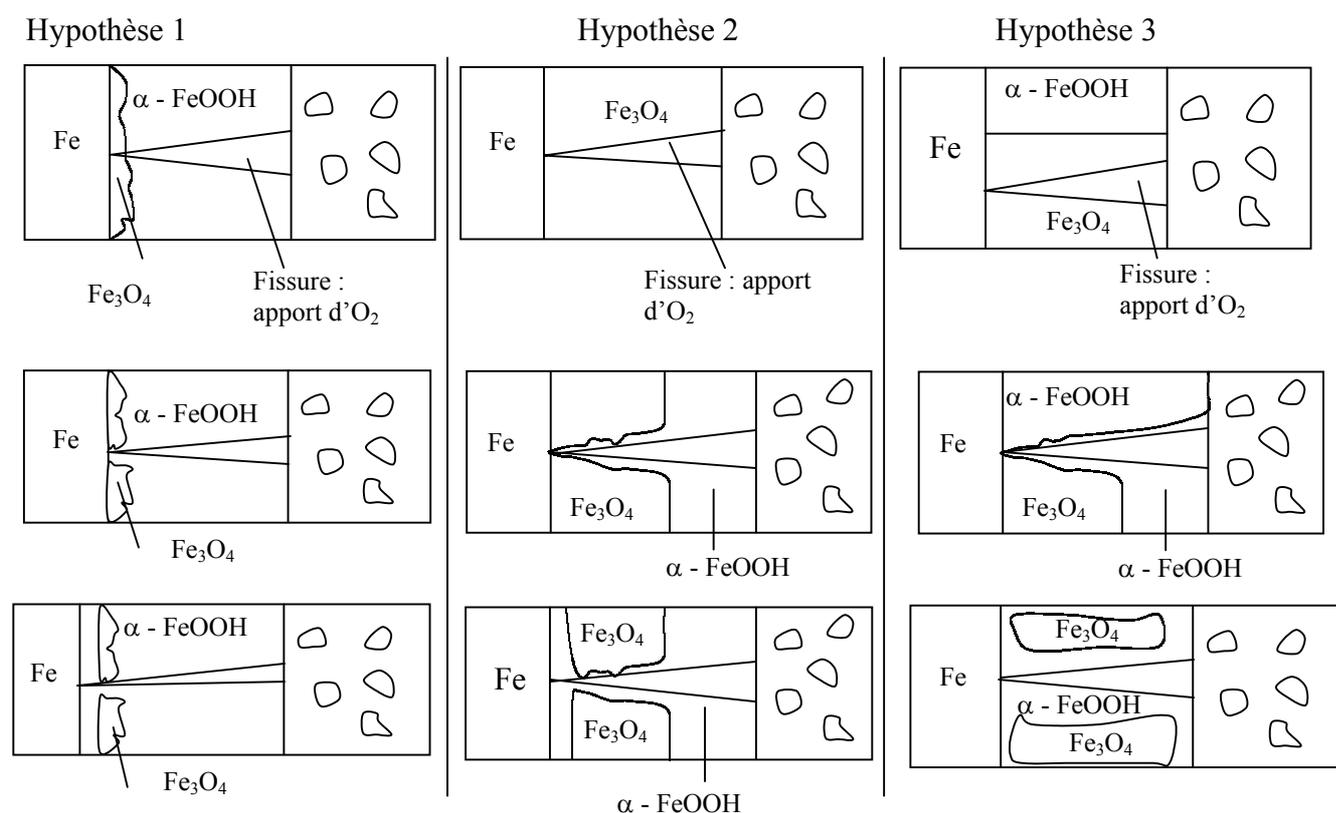
Enfin, la dernière hypothèse conduit, comme pour les deux précédentes, à la formation de magnétite en zone interne et éventuellement de goéthite en zone externe, suivant l'évolution des paramètres du milieu et donc du potentiel dans la couche.

La conclusion de ces trois raisonnements sur de simples considérations d'évolutions de la valeur de potentiel au sein de la couche de produits de corrosion et dans le milieu est qu'il n'est pas possible d'obtenir, à terme, les faciès que nous avons observés sur les objets archéologiques : présence majoritaire de produits de corrosion de fer +III, notamment à l'interface avec le métal, et d'îlots de phase fer +II/+III. C'est pourquoi ces raisonnements ont été repris sur la même base, mais en ajoutant la création de fissures au cours du processus de corrosion. La possibilité de faire apparaître des fissures dans les produits de corrosion peut être due à deux phénomènes :

- soit la modification de la structure du milieu par suite de changement climatiques, ce qui entraîne la formation de fissures qui se propagent du milieu vers le métal
- soit par la croissance des produits de corrosion qui, du fait de leur expansion volumique par rapport au métal, induisent des contraintes. Ceci impliquerait plutôt la formation de fissures parallèlement à l'interface métal/produits de corrosion puisque les contraintes apparaissent perpendiculairement à la surface du métal.

### Fissures perpendiculaires à l'interface métal/CPD

Si l'on ajoute des fissures perpendiculaires à l'interface métal/produits de corrosion dans les faciès obtenus pour les trois hypothèses précédentes, un apport d'oxydant sous forme d'oxygène provenant du milieu peut se faire jusqu'au fond de la fissure, ce qui entraîne une augmentation du potentiel vers le métal. A ce niveau, la goethite peut à nouveau précipiter, même si ces fissures apparaissent dans la magnétite (Figure 10).



**Figure 10 : Evolution du système de corrosion selon les trois hypothèses, dans le cas de formations de fissures du milieu vers le métal.**

Ces évolutions du système de corrosion par l'apparition de fissures conduisent à la disparition de la magnétite dont il ne resterait que des îlots, mais leur allongement pourraient ne pas être, comme cela est toujours observé sur nos faciès de corrosion, parallèle à l'interface métal/produits de corrosion.

### Fissures parallèles à l'interface métal/CPD

La deuxième cause de formation de fissures parallèles à l'interface envisagée peut être celle de l'expansion volumique des produits de corrosion qui induit des contraintes au sein de ceux-

ci. Prenons le cas de la formation d'une couche de goethite. Des fissures liées à l'expansion volumique de la goethite apparaissent, de plus en plus nombreuses lorsque l'on s'éloigne de l'interface. Ces fissures se remplissent de solution aqueuse contenant de l'oxygène dissous provenant du milieu, si elles débouchent sur des pores de la couche de corrosion. A l'interface métal/goethite, la réaction anodique se poursuit, libérant des ions  $\text{Fe}^{2+}$ . Si le potentiel est très bas à cet interface, il est possible de se situer dans un domaine d'instabilité de la magnétite (Figure 11, point 1). Ainsi, les ions  $\text{Fe}^{2+}$  ne précipitent pas localement, et diffusent à travers la couche de goethite. Ils atteignent les fissures occasionnées par les contraintes mécaniques siégeant dans la couche. Le potentiel est plus élevé dans les zones plus proches du milieu, ils peuvent donc précipiter sous forme de magnétite, étant donné qu'à ces valeurs de potentiel, le domaine potentiel-pH de stabilité de cette phase est atteint (Figure 11, point 2). Encore plus loin dans la couche, le potentiel augmente à nouveau, ce qui permet d'accéder au domaine de stabilité des espèces solides de fer III qui peuvent précipiter (Figure 11, point 3). Par ces hypothèses, les liserés de  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  sont dus aux fissures de contrainte engendrées par les produits de corrosion et qui sont ultérieurement comblées par de la magnétite.

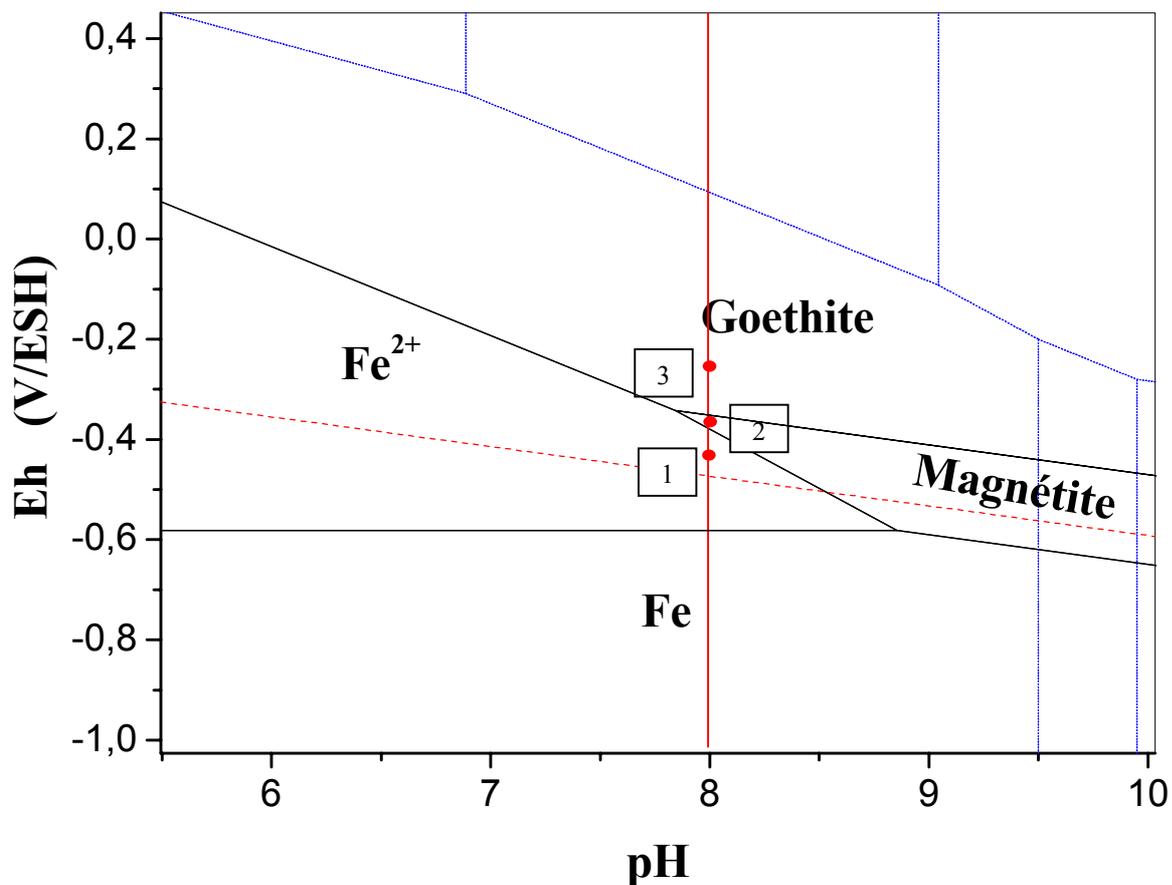


Figure 11 : Variation de potentiel suivant la localisation dans les CPD pour un pH de 8

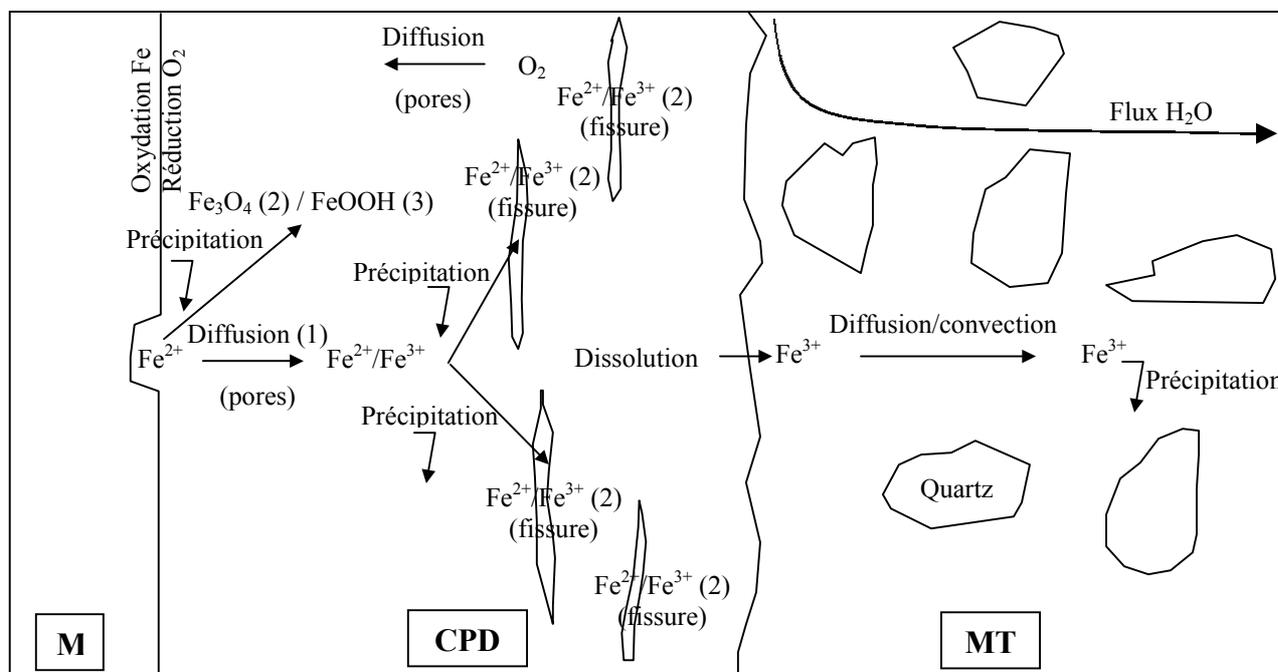
Une des manières de valider cette hypothèse serait de montrer que la porosité augmente localement dans les zones proches de l'interface métal/produits de corrosion du fait de la dissolution-migration des ions  $\text{Fe}^{2+}$  du métal vers les produits de corrosion.

Cette proposition de mécanisme est une première étape dans la connaissance des processus de corrosion du fer à long terme dans les sols. Ces raisonnements sont effectués à partir de données recueillies sur les objets archéologiques corrodés dont les cas particuliers ont été écartés. De plus, les migrations des espèces autres que le fer n'ont pas été considérées dans ces hypothèses.

L'ensemble de ces données ainsi que ces hypothèses de mécanismes à long terme ont cependant le mérite de mettre en évidence certains phénomènes dominants dans les processus de corrosion :

1. la diffusion des espèces dans les pores des produits de corrosion formés sur les objets archéologiques
2. les fissures formées dans les produits de corrosion jouent un rôle non négligeable dans les processus de corrosion.

Ces réflexions ont conduit à l'élaboration d'un schéma général qui résume les mécanismes de corrosion à long terme dans les sols des matériaux ferreux.



**Figure 12 : Schéma de synthèse des phénomènes de corrosion à long terme du fer dans les sols (les chiffres entre parenthèses se réfèrent aux points de la figure 11)**

## CONCLUSION

Afin d'appréhender le comportement du fer et de l'acier non allié à très long terme dans les sols, quarante objets de composition et de structure comparables ont été analysés. Ils ont été choisis car ils proviennent de milieux différents, mais a priori aéré, du fait de la relativement faible profondeur d'enfouissement. Un protocole analytique a été mis en place pour l'étude de ceux-ci. Les échantillons sont préparés pour obtenir des coupes transversales : cette préparation a l'avantage de mettre au jour sur le même échantillon les composantes du système de corrosion à savoir le matériau, les produits de corrosion et le milieu. Plusieurs observations et analyses sont effectuées successivement afin d'appréhender les caractéristiques de ce système selon trois critères fondamentaux :

1. La morphologie du système (observations visuelles à l'aide des microscopes optique et électronique à balayage)
2. La composition localement dans chaque domaine et sous-domaine du système (analyses élémentaires par EDS ou EPMA)
3. La structure, ainsi que la composition, localement pour chaque partie du système (caractérisation par microdiffraction des rayons X sous rayonnement synchrotron et par microspectroscopie Raman)

Afin de désigner par des expressions adaptées les composantes du système observé sur les coupes transversales, une terminologie a été mise en place. Le matériau et le milieu sont désignés respectivement par les termes de substrat métallique et sol. Les produits de corrosion

ont fait l'objet d'une distinction : selon leur localisation et leur morphologie, deux termes ont été adoptés. Les couches les plus proches du métal, d'aspect le plus dense ont été nommées « couches de produits denses » de corrosion (CPD). Les plus éloignées, caractérisées par la présence de composés du milieu tels que les grains de quartz, et dont la teneur moyenne en fer est supérieure à celle du milieu, mais inférieure à celle des CPD, sont désignés par le terme de « milieu transformé » (MT). Il a été mis en évidence que les limites du MT ne peuvent être clairement déterminées à ce jour que par l'établissement de profils moyennés de la teneur en fer.

Un premier résultat concerne l'influence potentielle de la composition du matériau sur le type de faciès de corrosion. Parmi les objets du corpus, les teneurs en carbone et en phosphore du substrat métallique peuvent atteindre l'un jusqu'à 0,8%<sub>mas</sub> et pour l'autre 0,5%<sub>mas</sub>. Ces éléments sont répartis de manière hétérogène dans un même objet d'une part, et sur l'ensemble des objets du corpus d'autre part. Cette disposition donne la possibilité de comparer la nature des produits de corrosion formés à partir de substrats métalliques de compositions différentes, dans un milieu identique. Les analyses ont conduit à la conclusion que ces différentes teneurs en carbone et en phosphore, dans la gamme des teneurs indiquées ci-dessus n'ont pas d'influence notable sur la formation et l'évolution des produits de corrosion.

D'un point de vue morphologique, les produits de corrosion se présentent sous forme d'avancées locales dans le métal d'une part et de couches régulières de produits de corrosion d'autre part. Deux causes liées à la structure du matériau ont été identifiées comme responsables de la corrosion localisée. La première est la corrosion intergranulaire qui semble due à la présence d'impuretés (Ca, Si, P...) aux joints de grain. Elle est généralement peu profonde, et bien inférieure au front de corrosion généralisée. La seconde est causée par la présence d'inclusions formées lors des procédés d'élaboration de l'objet. Lorsque le front de corrosion généralisée atteint une inclusion, les produits de corrosion pénètrent dans le métal le long de celle-ci. Ce phénomène peut conduire à des profondeurs de pénétration de la corrosion très importantes, qui induit dans certains cas la perforation du métal.

Les faciès de corrosion généralisée établis à partir des analyses nous ont conduit à distinguer deux ensembles. L'un est le faciès majoritaire observé sur l'ensemble des objets du corpus. L'autre est un système de corrosion particulier lié à des caractéristiques propres au milieu.

Commençons par examiner celui-ci : il regroupe un ensemble d'objets provenant exclusivement du site de Glinet. La zone de prélèvement a la particularité d'avoir été constamment saturée en eau (retenue d'eau) et en présence de matière organique (poutres). Les produits de corrosion identifiés sur les échantillons sont constitués de sidérite calcifiée (jusqu'à 4%<sub>mas</sub> de Ca), en contact avec le métal, ainsi que de liserés, en zone externe des CPD, constitués des éléments soufre, oxygène et fer. Le recoupement de ces informations avec des éléments de la bibliographie permettent de rapprocher ce type de faciès à certains cas avérés de corrosion bactérienne. Mais il est difficile de déterminer à quelle période et durant combien de temps cette corrosion a pu s'exercer. Dans ces produits de corrosion se trouve également régulièrement un liseré fin de magnétite, à peu près à égale distance entre le métal et le front de grains de quartz. Il est assez probable que ce liseré soit dû à une variation des conditions d'enfouissement qui a induit la formation de celui-ci sur tous les objets de la zone. Il est difficile de conclure plus avant par manque de données sur l'évolution des caractéristiques du milieu. L'ensemble des observations effectuées sur ces objets permet néanmoins de montrer que dans ces conditions particulières de corrosion, ceux-ci ne présentent pas une altération accrue par rapport aux autres objets du corpus.

Revenons au faciès de corrosion identifié sur les objets de Cabaret, Montbaron, Avrilly et dans une certaine mesure de Montreuil en Caux. Il est formé d'une couche de goethite, phase principale de la couche, en contact avec le métal et qui contient des marbrures plus claires, longilignes et plutôt parallèles à l'interface métal/produits de corrosion. Ces liserés ne sont pas reliés entre eux et sont constitués de magnétite et parfois de maghémite. Ils ne rejoignent ni le substrat métallique, ni le front de grain de quartz qui marque la limite entre les CPD et le MT. Des fissures apparaissent régulièrement dans les CPD, de largeurs variant de quelques micromètres à quelques dizaines de micromètres, et orientées parallèlement ou perpendiculairement à l'interface métal/produits de corrosion. Ce faciès présente parfois quelques variantes, dont la plus fréquente inclut une bande de sidérite à l'interface métal/produits de corrosion, au contact de la couche de goethite. Ils se rapprochent de ceux observés sur des éprouvettes d'aciers hypoeutectoïdes immergés quelques mois en eau de mer et rapportés par la bibliographie. Il s'avère que des produits exogènes sont localisés dans les CPD. Les principaux d'entre eux sont des carbonates soit mixtes de calcium et de fer, soit identifiés comme étant de la calcite. Des phosphates mixtes de fer et de calcium sont également à plusieurs reprises détectés. Enfin le chlore est un élément qui est détecté à l'interface métal/produits de corrosion. Ces informations indiquent que ces éléments,

provenant du milieu extérieur, migrent à travers les produits de corrosion, certainement par diffusion dans les pores et les fissures formées au cours du processus de corrosion. Ils peuvent dans certaines conditions précipiter dans les cavités des CPD lors de l'enfouissement.

Sur l'ensemble des objets du corpus, les phases identifiées entre les grains de quartz dans le MT sont constituées de goethite et parfois d'hématite. Cependant il a toujours été difficile de les identifier par les techniques d'analyse structurale qui ont été mises en œuvre ( $\mu$ XRD et  $\mu$ Raman). En effet, dans ces zones, les produits de corrosion ont un mode de cristallisation différent. Ainsi, la goethite contenue dans les CPD et le MT n'a pas la même réponse aux analyses structurales : ceci peut être dû à une différence de mécanisme de formation de cette phase.

Il semble que ce faciès soit l'aboutissement d'une évolution lente du système de corrosion en milieu aéré du fer. Cette hypothèse est renforcée par le fait que les objets entièrement corrodés présentent également ce type de faciès.

Afin de cerner le comportement en solution des phases identifiées, il a été fait appel à des calculs thermodynamiques. Les solubilités de la goethite, la magnétite et la sidérite ont été calculées en fonction du pH et du potentiel. Ces calculs montrent que la sidérite est une phase très soluble, quelles que soient les conditions du milieu, et notamment la teneur en carbonate du milieu. Ce résultat est étonnant lorsqu'il est confronté aux faciès de corrosion des objets de Glinet qui contiennent de la sidérite dans un milieu saturé en eau. Il paraît certain que dans ce cas, d'autres paramètres interviennent pour diminuer la solubilité de cette phase liés aux conditions spécifiques d'enfouissement (sidérite contenant du calcium, forte teneur en fer dans le milieu d'enfouissement). La magnétite, et surtout la goethite sont des phases peu solubles, voire très peu solubles pour une gamme de pH compris entre 6 et 8 et des potentiels oxydants. En revanche, en conditions très réductrices, ces deux phases voient leur solubilité augmenter.

A partir de l'ensemble des données recueillies d'une part au cours des analyses et d'autre part par les calculs thermodynamiques, des hypothèses de mécanisme de corrosion à long terme des aciers hypoeutectoïdes ont été émises en sol aéré. Elles sont basées sur un modèle simplifié des CPD comprenant majoritairement de la goethite, ainsi que des liserés de magnétite. Les développements effectués montrent que ces faciès de corrosion ne peuvent être

obtenus, que s'il est tenu compte du rôle des fissures qui se forment au cours des processus de corrosion. Ces fissures peuvent être induites par des contraintes exercées soit par le milieu, soit par la croissance des produits de corrosion. Dans les cavités ainsi formées dans la couche de goethite préalablement existante, la magnétite peut alors précipiter à partir des ions fer qui diffusent en phase liquide dans la couche, lorsque les conditions potentiel-pH à l'intérieur de celles-ci correspondent à celle du domaine de stabilité de cette phase. En ce qui concerne la formation du MT, la probable petite taille des grains des phases qui le composent d'une part, et la décroissance progressive de la teneur moyenne en fer systématique de ce domaine d'autre part semblent indiquer une formation différente de ces phases. Ainsi, le MT pourrait être le résultat d'une succession de dissolution des produits de corrosion déjà formés, soit dans les CPD, soit dans le MT, puis d'une migration des espèces dissoutes du fer dans les solutions du sol, à travers les porosités de la couche, par diffusion ou convection et d'une reprécipitation de celles-ci dans le MT ou dans le sol. Le sol est progressivement englobé dans le MT.

Le deuxième volet de cette étude concerne un aspect plus technologique : l'estimation de vitesses de corrosion des analogues archéologiques enfouis sur le long terme. Une méthode analytique a été mise en place : elle repose sur la mesure des épaisseurs des CPD et du MT et leur conversion en épaisseur équivalente de métal. Cependant, elle ne prend pas en compte la quantité de fer non détectable qui a peut-être migré dans le sol à une distance infinie. Une estimation de celle-ci a été établie à partir des solubilités de la goethite et de la magnétite calculées à différentes valeurs de potentiel et de pH. D'après ces calculs, la quantité de fer contenue dans le sol est négligeable par rapport à celle des CPD et du MT si l'on considère les faciès formés de goethite et de magnétite en milieu oxydant comme c'est le cas de la majorité des objets de notre corpus. Les vitesses maximum obtenues sont de l'ordre de 4  $\mu\text{m}/\text{an}$  pour l'ensemble des objets archéologiques du corpus. Ces valeurs sont faibles au regard des données établies dans la bibliographie sur des éprouvettes d'acier enfouies. De plus, elles se situent dans la fourchette basse des vitesses de corrosion moyennes établies sur des objets archéologiques au cours d'études précédentes. En conclusion, il semble que les vitesses moyennes de corrosion d'aciers hypoeutectoïdes enfouis dans un sol aéré soit en dessous de 10  $\mu\text{m}/\text{an}$ .

Les perspectives qui peuvent être données à cette étude sont multiples. Les premières sont liées à l'appréhension des mécanismes de corrosion à long terme. D'après les conclusions préalablement présentées, les fissures et les porosités des produits de corrosion semblent jouer un rôle primordial dans les phénomènes de transport des ions provenant du métal ou du milieu. Il est notamment important de quantifier la diffusion de l'oxygène dissous en solution dans les couches de corrosion des objets archéologiques par des expérimentations complémentaires. Celles-ci feraient appel entre autres à la caractérisation de la porosité des produits de corrosion formés sur ces objets sans les altérer. Le chlore est un élément qui migre facilement dans les produits de corrosion puisqu'il est détecté jusqu'à l'interface métal/produits de corrosion. Il semble qu'il n'ait qu'un rôle mineur dans les mécanismes de corrosion lors de l'enfouissement. Cependant il a un rôle très actif lors de la remise à l'air des objets enfouis. Dans un contexte de restauration et de conservation des objets archéologiques ferreux, il serait intéressant d'étudier les mécanismes des reprises de corrosion.

Enfin sur le plan technologique, il serait possible d'utiliser les données statistiques établies dans cette étude afin de tester les programmes de modélisation du comportement à long terme d'un acier hypoeutectoïde dans un sol et ainsi de mieux cadrer les données d'extrapolations obtenues.

---

## BIBLIOGRAPHIE

- Accary A. et Haijink B. (1983), La paléométagallurgie - outil de prévision, Actes du colloque Journées de paléométagallurgie, Compiègne, pp 9-32.
- Andra (2001), Référentiel matériaux Tome 4 : La corrosion des matériaux métalliques, ANDRA.
- Andra (2001), Référentiel matériaux Tome 2 : Les matériaux argileux, ANDRA.
- Angelini E., Barberis E., Ianco P. B., Rosalbino F. et Ruatta L. (1998), Effect of burial in different soils on the decay of iron artefacts : Laboratory investigations, Actes du colloque Metal 98 conference on metals conservation, Draguignan-Figanières, France, pp 106-110.
- Arribet-Deroin D. (2001), Fondre le fer en gueuses au XVI<sup>ème</sup> siècle : les haut-fourneaux de Glinet en pays de Bray (Normandie), Université Paris I Sorbonne.
- Barbillat J., Bougeard D., Buntinx G., Delhaye M. et Dhamelin court P. (1999), Spectrométrie Raman, *Techniques de l'Ingénieur*, P 2865, volume PA, pp 1-31.
- Barralis J. et Maeder G. (1993), Précis de métallurgie, AFNOR/Nathan, 6<sup>ème</sup> édition, Paris, 185 p.
- Bataillon C., Musy C. et Roy M. (2001), Corrosion des surconteneurs de déchets, cas d'un surconteneur en acier faiblement allié, *J. Phys IV France*, 11, pp 267-274.

- Beattie I. R. et Gilson T. R. (1970), The single-crystal Raman spectra of nearly opaque materials. Iron (III) oxide and chromium (III) oxide, *Journal of the Chemical Society (A)*, pp 980-986.
- Béranger G., Henry G. et Sanz G. (1994), *Le livre de l'acier*, Technique et Documentation - Lavoisier, Paris, 1491 p.
- Bernard M. C., Duval S., Joiret S., Keddam M., Ropital F. et Takenouti H. (2002), Analysis of corrosion products beneath an epoxy-amine varnish film, *Progress in Organic Coatings*, 45, pp 399-404.
- Bersani D., Lottici P. P. et Montenero A. (1999), Micro-Raman investigation of iron oxide films and powders produced by sol-gel syntheses, *Journal of Raman Spectroscopy*, 30, pp 355-360.
- Bertholon R. (2000), *La limite de la surface d'origine des objets métalliques archéologiques*, Caractérisation, localisation et approche des mécanismes de conservation, Université Paris I Sorbonne.
- Bertholon R. et Relier C. (1990), Les métaux archéologiques in *La conservation en archéologie, méthodes et pratique de la conservation-restauration des vestiges archéologiques*, sous la direction de M.-C. Berduccou, Masson, Paris, Milan, Barcelone, Mexico, pp 163-221.
- Boucherit N., Delichere P., Joiret S. et Hugot Le Goff A. (1989), Passivity of iron alloys studies by voltammetry and Raman spectroscopy, *Material Science Forum*, 44, pp 51-62.
- Boucherit N., Hugot Le Goff A. et Joiret S. (1991), Raman studies of corrosion films grown on Fe and Fe-Mo in pitting conditions, *Corrosion Science*, 32, 5/6, pp 497-507.
- Chevallier P., Dhez P., Legrand F., Erko A., Agafonov Y., Panchenko L. et Yakshin A. (1996), The LURE-IMT X-ray fluorescence photon microprobe, *Journal of Trace and Microprobe Techniques*, 14, 3, pp 517-539.
- Chivot J. (1998), Sélection de données thermodynamiques concernant le système Fe-H<sub>2</sub>O, CEA/FAR SCECF, RT-SCECF 481.
- Chivot J. (1999a), Sélection de données thermodynamiques concernant le système Fe-CO<sub>2</sub>-H<sub>2</sub>O et Ca-CO<sub>2</sub>-H<sub>2</sub>O - diagramme E-pH du système Fe-CO<sub>2</sub>-H<sub>2</sub>O en fonction de la température, CEA/SCECF, RT-SCECF 506.
- Chivot J. (1999b), Les diagrammes E-pH révisés du système fer-H<sub>2</sub>O en fonction de la température, CEA/SCECF, RT-SCECF 496.
- Cnaght P. (1982), *Maritime Monographs and Reports*, 53, cité par Novakova et al.

- Cornell R. et Schwertmann U. (2003), *The iron oxides - Structure, properties, occurrences and uses*, Wiley-VCH Verlag, 2<sup>nd</sup>e édition, Weinheim, 664 p.
- Crolet J.-L., Thévenot N. et Nestic S. (1996), Rôle des produits de corrosion conducteurs sur la protectivité des dépôts de corrosion, *La revue de métallurgie-CIT/Science des matériaux*, pp 269-279.
- David D. (2002), *Matériaux : Analogues archéologiques et corrosion*, BIO Intelligence Service, Paris, 75 p.
- Descostes M. (2001), *Evaluation d'une perturbation oxydante en milieux argileux : Mécanisme d'oxydation de la pyrite*, Université Paris VII.
- Dillmann P. (1998), *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 indirect)*, Université de Technologie de Compiègne.
- Dillmann P., Mazaudier F. et Hoerle S. (accepté), *Advances in understanding atmospheric corrosion of iron - rust characterisation of ancient ferrous artefacts exposed to indoor atmospheric corrosion*, *Corrosion Science*.
- Dillmann P., Populus P., Chevallier P., Fluzin P., Beranger G. et Firsov A. (1997), *Microdiffraction coupled with X-ray fluorescence microprobe. Application in archaeometry*, *Journal of Trace and Microprobe Techniques*, 15, 3, pp 251-262.
- Dillmann P., Neff D., Mazaudier F., Hoerle S., Chevallier P. et Beranger G. (2002), *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*, 12, pp 393-408.
- Duchaufour P. (1970), *Précis de pédologie*, Masson et C<sup>ie</sup>, Paris, 481 p.
- Dünnwald J. et Otto A. (1989), *An investigation of phase transitions in rust layers using raman spectroscopy*, *Corrosion Science*, 29, 9, pp 1167-1176.
- Eberhardt J. P. (1989), *Analyse structurale et chimique des matériaux. Diffraction des rayons X, électrons et neutrons. Spectrométrie des rayons X, électrons et ions. Microscopie électronique*, DUNOD, 614 p.
- Engstrom P., Fiedler S. et Riekel C. (1995), *Microdiffraction instrumentation and experiments on the microfocus beamline at the ESRF*, *Review of Scientific Instruments*, 66, 2, pp 1347-1350.
- de Faria D. L. A., Silva S. V. et Oliveira M. T. D. (1997), *Raman micro spectroscopy of some iron oxides and oxyhydroxides*, *Journal of Raman Spectroscopy*, 28, pp 873-878.

- Fell V. et Ward M. (1998), Iron sulphides : Corrosion products on artifacts from waterlogged deposits, Actes du colloque Metal 98 conference on metals conservation, Draguignan-Figanières, France, pp 111-115.
- Féron D. et Thierry D. (1998), Biodétérioration des matériaux in *Biodétérioration des matériaux*, sous la direction de C. Lemaitre, N. Pébère et D. Festy, EDP sciences, Les Ulis, pp 89-102
- Fluzin P. (1983), Notions élémentaires de sidérurgie in *Métallurgies africaines. Nouvelles contributions*, sous la direction de N. ECHARD, Musée de l'Homme, Paris, pp 13-44
- Foct F. et Gras J.-M. (2003), Semi-empirical model for carbon steel corrosion in long term geological nuclear waste disposal, Actes du colloque Prediction of long term corrosion behaviour in Nuclear Wastes System, Cadarache, France, EFC series 36, pp 91-102.
- Franco M. D., Gras J.-M. et Moncouyoux J.-P. (1996), Les matériaux et le stockage des déchets nucléaires, *RGN*, Mai-Juin, 3, pp 27-33.
- Fuillet F. (1989), Carte des sols de la région centre au 1/50.000 - Châteauroux, Chambre d'agriculture de l'Indre
- Gabrielli C., Jaouhari R., Joiret S. et Maurin G. (2000), In situ raman spectroscopy applied to electrochemical scaling. Determination of the structure of vaterite, *Journal of Raman Spectroscopy*, 31, pp 497-501.
- Galliano F., Gerwin W. et Menzel K. (1998), Monitoring of metal corrosion and soil solution at two excavation sites and in the laboratory, Actes du colloque Metal 98 conference on metals conservation, Draguignan-Figanières, France, pp 87-91.
- Gerwin W., Sharff W. et Baumhauer R. (1998), Corrosive decay of archaeological metal finds from different soils and effects of environmental pollution, Actes du colloque Metal 98 conference on metals conservation, Draguignan-Figanières, France, pp 100-105.
- Guillot I., Bertin F., Fluzin P., Benoit P. et Beranger G. (1995), La pointerolle, outil des mineurs du XVIe siècle : Synthèse des études métallographiques, Actes du colloque Paléoméallurgie du fer et cultures, Sevenans, France, pp 509-524.
- Hammersley A. P., Svensson S. O., Hanfland M., Fitch A. N. et Häusermann D. (1996), Two-dimensional detector software : From real detector to idealised image or two-theta scan, *High Pressure Research*, 14, pp 235-248.
- Keller P. (1969), Vorkommen, entstehung und phasenumwandlung von beta-FeOOH in rost, *Werstoffe und Korrosion*, Heft 2, pp 102-108.

- Lai B., Tun W., Xiao Y., Yang L., Legnini D., Cai Z., Krasnoperova A., Cerrina F., Fabrizio E. D. et Gentili M. (1995), Development of hard X-ray imaging microscope, *Review of Scientific Instruments*, 66, 2, pp 2287-2289.
- Landolt D. (1993), *Traité des matériaux : Corrosion et chimie de surface des matériaux*, , Presse polytechniques et universitaires romandes, Lausanne, 552 p.
- Legrand L., Abdelmoula M., Gehin A., Chausse A. et Genin J.-M. R. (2001), Electrochemical formation of a new Fe(II)-Fe(III) hydroxy-carbonate green rust : Characterisation and morphology, *Electrochimica Acta*, 46, pp 1815-1822.
- Lozet J. et Mathieu C. (1986), *Dictionnaire de science du sol*, Technique et Documentation - Lavoisier, Paris, 269 p.
- Memet J.-B. (2000), *La corrosion marine des structures métalliques portuaires : Étude des mécanismes d'amorçage et de croissance des produits de corrosion*, Université de La Rochelle.
- Michard G. (2002), *Chimie des eaux naturelles - principes de géochimie des eaux*, Publisud, Paris, 461 p.
- Miller B. et Chapman N. (1995), Postcards from the past : Archaeological and industrial analogs for deep repository materials, *Radwaste Magazine*, January, pp 32-42.
- Misawa T., Hashimoto K. et Shimodaira S. (1974), The mechanism of formation of iron oxide and oxyhydroxides in aqueous solutions at room temperature, *Corrosion Science*, 14, pp 131-149.
- Misawa T., Kyuno T., Suetaka W. et Shimodaira S. (1971), The mechanism of atmospheric rusting and the effect of Cu and P on the rust formation of low alloy steels, *Corrosion Science*, 11, pp 35-48.
- Nauer G., Strecha P., Brinda-Konopik N. et Liptay G. (1985), Spectroscopic and thermoanalytical characterization of standard substances for the identification of reaction products on iron electrodes, *Journal of Thermal Analysis*, pp 813-830.
- Neff D., Dillmann P., Lheritier M. et Querrien A. (à paraître), 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*.
- Neff D., Descostes M. et Dillmann P. (2004), 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, CEA, à paraître.

- Neff D., Dillmann P. et Beranger G. (2003), An analytical study of corrosion products formed on buried ferrous artefacts, Actes du colloque Prediction of long term corrosion behaviour in Nuclear Wastes System, Cadarache, France, EFC series 36, pp 295-315.
- Neff D. et Dillmann P. (2001), Phosphorus localisation and quantification in archaeological iron artefacts by micro-pixe analyses, *Nuclear Instrum. Methods*, 181, 1-4, pp 675-680.
- Nenner I., Doucet J. et Dexpert H. (1996), Rayonnement synchrotron et applications, *Techniques de l'Ingénieur*, P2700, volume PA, pp 1-27.
- Newville M., Sutton S., Rivers M. et Eng P. (1999), Micro-beam x-ray absorption and fluorescence spectroscopies at GSECARS : Aps beamline 13ID, *Journal of Synchrotron Radiation*, 6, pp 353-355.
- Novakova A., Gendler T., Manyurova N. et Turishcheva R. (1997), A Mössbauer spectroscopy study of the corrosion products formed at an iron surface in soil, *Corrosion Science*, 39, 9, pp 1585-1594.
- Oblonsky L. J. et Devine T. M. (1995), A surface enhanced Raman spectroscopic study of the passive films formed in borate buffer on iron, nickel, chromium and stainless steel, *Corrosion Science*, 37, 1, pp 17-41.
- Oblonsky L. J., Davenport A. J., Ryan M. P., Isaacs H. S. et Newman R. C. (1997), In situ x-ray absorption near edge structure study of the potential dependence of the formation of the passive film on iron in borate buffer, *Journal of Electrochemical Society*, 144, 7, pp 2398-23404.
- Oh S. J., Cook D. C. et Townsend H. E. (1999), Atmospheric corrosion of different steels in marine, rural and industrial environments, *Corrosion Science*, 41, pp 1687-1702.
- Oh S. J., Cook D. C. et Townsend H. E. (1998), Characterization of iron oxides commonly formed as corrosion products on steel, *Hyperfine Interaction*, 112, pp 59-65.
- Ohtsuka T., Kubo K. et Sato N. (1986), Raman spectroscopy in thin corrosion films on iron at 100 to 150°C in air, *Corrosion-NACE*, 42, pp 476-481.
- Papillon F., Jullien M. et Bataillon C. (2003), Carbon steel in compacted clay : Two long term tests for corrosion prediction, Actes du colloque Prediction of long term corrosion behaviour in Nuclear Wastes System, Cadarache, France, EFC series 36, pp 439-454.
- Pascal P. (1967), Nouveau traité de chimie minérale, Tome XVII, Masson, Paris, 938 p.
- Philibert J., Vignes A., Brechet Y. et Combrade P. (1998), Métallurgie du minerai au matériau, Masson, Paris, 1107 p.

- Pleiner R. (1987), Examination of some early la tène period knives from bohemia, Actes du colloque Symposium Liblice, pp 73-82.
- Pokorny J. et Pokorny A. (1994), Métallographie, *Techniques de l'Ingénieur*, M 90 - volume MB, pp 1-52.
- Pons E. (2002), 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, Université de Technologie de Compiègne.
- Pons E., Uran L., Joiret S., Goff A. H.-L., Lemaitre C. et David D. (2001), Long term behaviour of iron in clay soil : A study of archaeological analogues, Actes du colloque Prediction of long term corrosion behaviour in Nuclear Wastes System, Cadarache, France, EFC series 36, pp 334-345.
- Pourbaix M. (1975), Leçons en corrosion électrochimiques, CEBELCOR, 2<sup>nde</sup> édition, Bruxelles, 377 p.
- Refait P. et Genin J.-M. R. (1997), The mechanisms of oxidation of ferrous hydroxychloride  $\beta$ -Fe<sub>2</sub>(OH)<sub>3</sub>Cl in aqueous solution : The formation of akaganeite vs goethite, *Corrosion Science*, 39, 3, pp 539-553.
- Santarini G. (1998), Modélisation de la cinétique morphologique en corrosion générale et en corrosion localisée, *The Canadian Journal of Chemical Engineering*, 76, pp 1027-1038.
- Savoie S., Legrand L., Sagon G., Lecomte S., Chausse A., Messina R. et Toulhoat P. (2001), Experimental investigations on iron corrosion products formed in bicarbonate/carbonate-containing solutions at 90°C, *Corrosion Science*, 43, pp 2049-2064.
- Scharff W. et Huesmann I. (1995), Accelerated decay of metal soil finds due to soil pollution - first report, Actes du colloque Metal 95 conference on metals conservation, pp 17-20.
- Schwertmann U. et Cornell R. M. (2000), Iron oxydes in the laboratory, Wiley-VCH Verlag, Weinheim, 137 p.
- Serneels V. (1993), L'apport des analyses chimiques de minerais, scories et produits associés à l'étude de la sidérurgie ancienne, Actes du colloque La sidérurgie de l'est de la France dans son contexte européen - Archéométrie, Besançon.

- Simpson L. J. et Melendres C. A. (1996), Surface-enhanced raman spectroelectrochemical studies of corrosion films on iron in aqueous carbonate solution, *Journal of the Electrochemical Society*, 143, 7, pp 2146-2152.
- Soerensen B. et Gregory D. (1998), In situ preservation of artifacts in Nydam Mose, Actes du colloque Metal 98 conference on metals conservation, Draguignan-Figanières, France, pp 94-99.
- Sousa M. H., Rubim J. C., Sobrinho P. G. et Tourinho F. A. (2001), Biocompatible magnetic fluid precursors based on aspartic and glutamic acid modified maghemite nanostructure, *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, 225, pp 67-72.
- Sousa M. H., Tourinho F. A. et Ribim J. C. (2000), Use of Raman micro-spectroscopy in the characterization of  $m^{\text{II}}\text{Fe}_2\text{O}_4$  ( $m = \text{Fe}, \text{Zn}$ ) electric double layer ferrofluids, *Journal of Raman Spectroscopy*, 31, pp 185-191.
- Stewart J. W., Charles J. A. et Wallach E. R. (2001), Iron-phosphorus-carbon system part II - metallography behaviour of Oberhoffer's reagent, *Materials Science and Technology*, 16, pp 283-290.
- Susini J. (1995), Design parameters for hard X-ray mirrors : The european synchrotron radiation facility case, *Optical Engineering*, 34, 2, pp 361-376.
- Thibeau R. J., Brown C. W. et Heidersbach R. H. (1978), Raman spectra of possible corrosion products of iron, *Applied Spectroscopy*, 32, 6, pp 532-535.
- Thierry D., Persson D., Leygraf C., Boucherit N. et Hugot Le Goff A. (1991), Raman spectroscopy and XPS investigations of anodic corrosion films formed on Fe-Mo alloys in alkaline solution, *Corrosion Science*, 32, 3, pp 273-284.
- Turgoose S. (1985), The corrosion of archaeological iron during burial and treatment, *Studies in Conservation*, 30, pp 13-18.
- Turgoose S. (1982), Post-excavation changes in iron antiquities, *Studies in Conservation*, 27, pp 97-101.
- Tylecote R. F. (1979), A history of metallurgy, The Metal Society, London, 179 p.
- Vega E., Dillmann P., L'Héritier M., Fluzin P., Crew P. et Benoit P. (à paraître), Forging of phosphoric iron. An analytical and experimental approach., Actes du colloque Archaeometallurgy in Europe, Milan.

## Liste des abréviations

<b>EDS :</b>	Energy Dispersive Spectroscopy (spectroscopie à dispersion en énergie)
<b>EPMA :</b>	Electron Probe Microanalysis (microsonde électronique)
<b>MEB:</b>	Microscopie Electronique à Balayage
<b>MO :</b>	Microscopie Optique
<b>WDS :</b>	Wavelength Dispersive Spectroscopy (spectroscopie à dispersion en longueur d'onde)
<b>μXRD :</b>	micro X-ray Diffraction (microdiffraction)
<b>μRaman :</b>	microspectroscopie Raman
<b>CPD :</b>	Couches de Produits Denses de corrosion
<b>I :</b>	Inclusions (particules de seconde phase)
<b>M :</b>	Métal (substrat métallique)
<b>MT :</b>	Milieu Transformé
<b>SO :</b>	Surface Originelle
<b>S :</b>	Sol

## Liste des principaux produits de corrosion et leur formule chimique

<b>Goethite :</b>	$\alpha\text{-FeO(OH)}$
<b>Magnétite :</b>	$\text{Fe}_3\text{O}_4$
<b>Lépidocrocite :</b>	$\gamma\text{-FeO(OH)}$
<b>Akaganéite :</b>	$\beta\text{-FeO(OH)}$
<b>Hématite :</b>	$\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$
<b>Maghémite :</b>	$\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$
<b>Sidérite :</b>	$\text{FeCO}_3$

# Sommaire des annexes

<b>Annexe 1 : Corpus</b>	<b>1</b>
<b>Annexe 2 : Caractéristiques des sites</b>	<b>2</b>
<b>Annexe 3 : Données thermodynamiques</b>	<b>8</b>
<b>Annexe 4 : Fiches de synthèse</b>	<b>11</b>
<b>A. Montreuil en Caux</b>	<b>13</b>
<b>B. Cabaret (Las Tours)</b>	<b>25</b>
<b>C. Montbaron</b>	<b>77</b>
<b>D. Avrilly</b>	<b>103</b>
<b>E. Glinet</b>	<b>133</b>
<b>Annexe 5 : Calcul de la solubilité de la sidérite à différentes valeurs de <math>P_{CO_2}</math></b>	<b>165</b>

## Annexe 1 : Corpus

Site	Référence	Datation	Date de la fouille	Description	Référence de la fiche
Montreuil en Caux (Seine maritime)	Caux 01	2 <sup>ème</sup> siècle AD	Mai 2002	Pointe	A 1
	Caux 02			Tige recourbée	A 2
	Caux 03			Anneau	A 3
Cabaret (Lastours, Aude)	Cab 2a	12-13 <sup>ème</sup> siècle AD	Août 2001	Clou	B 1
	Cab 2b			Pointe	B 2
	Cab 5			Tête de clou	B 3
	Cab 14			Lopin de forge	B 4
	Cab 15			Lopin de forge	B 5
	Cab 16			Lopin de forge	B 6
	Cab 18			Plaque	B 7
	Cab 21 a, b, c, d, e, f, g, h			8 clous	B 8 à 15
Montbaron (Indre)	Mont 1	12-13 <sup>ème</sup> siècle AD	Août 2000	Fer à cheval avec motte de terre	C 1
	Mont 2			Soc de charrue (pointe)	C 2
	Mont 4			Plaque	C 3
	Mont 5			Pointe	C 4
	Mont 6			Lame de faux	C 5
	Mont 6-2			Clou	C 6
Avrilly (Eure)	Avri 1	15 <sup>ème</sup> siècle AD	Mai 2001	Clé	D 1
	Avri 2-1			Clou	D 2
	Avri 3			Lopin de fer	D 3
	Avri 6			Pointe	D 4
	Avri 7			Fer à cheval ?	D 5
	Avri 10			Non identifié	D 6
	Avri 10b			Même objet que le précédent	D 7
	Avri 11			Clou	D 8
Glinet (Seine maritime)	GL 00 03	16 <sup>ème</sup> siècle AD	Juillet 2000	Clou	E 1
	GL 02 01		Août 2002	Clou	E 2
	GL 02 02			Barreau	E 3
	GL 02 04			Pointe	E 4
	GL 02 05			Clou	E 5
	GL 02 06			Pointe	E 6
	GL 02 07			Pointe	E 7
	GL 02 08			Tige (section carrée)	E 8

## Annexe 2 : Caractéristiques des sites

### 1. Montreuil en Caux (2<sup>ème</sup> siècle AD)

Ce site est situé en Seine maritime (76), dans le pays de Caux, à environ 50 km de Dieppe à l'intérieur des terres. Sur le plan historique, le site est une ancienne fabrique de tuiles de l'époque romaine datée du 2<sup>ème</sup> siècle avant JC. La partie fouillée lors de cette campagne (fouilles dirigées par C. Colliou) est en fait le remblai d'une fosse d'extraction d'argile. Plusieurs sondages ont été réalisés lors de la fouille. Ils atteignaient une profondeur de un à deux mètres suivant la localisation. Au fond de chaque sondage apparaît une couche d'argile jaune ocre, caractéristique du type d'argile exploitée par la fabrique de tuiles. Les objets ont été retrouvés dans les partie supérieures (remblai) dans un sol de couleur brune. Ce sont de petits objets de travail (anneau, clous, broche) ne dépassant pas 15 centimètres de long.

En ce qui concerne les donnée qui intéressent la corrosion, la fouille a été réalisée sur un terrain agricole, susceptible d'avoir été enrichi par des engrais. Les terres de la région sont acides, et les agriculteurs ajoutent du calcaire afin d'améliorer le rendement des cultures. Dans cette région, la pluviométrie est abondante, elle peut dépasser 1200 mm d'eau par an (données Météo-France).

Lors de la fouille, des mesures de pH et de potentiel ont été effectuées sur une coupe stratigraphique (voir chapitre 2 pour les conditions expérimentales). Chaque mesure a été effectuée plusieurs fois sur le même point à plusieurs minutes d'intervalles afin de détecter d'éventuelles variations de ces valeurs après ouverture du terrain. Le Tableau 1 présente les résultats l'ensemble des mesures réalisées.

Si l'on regarde les valeurs du Tableau 1, le pH et le potentiel tendent à augmenter après un certain temps de maintien à l'air, après ouverture du sol : le milieu se réoxyde donc rapidement au contact avec l'atmosphère. C'est pourquoi nous n'avons considéré que les valeurs de potentiel et de pH juste après ouverture pour la Figure 1. Sur cette figure ont été tracés les diagrammes de potentiel et du pH en fonction de la profondeur dans la (Figure 1).

Tableau 1 : Mesures de pH et de potentiel du sol réalisées sur une coupe stratigraphique

Profondeur (cm)	Temps (min)	pH	E (mV/ECS)
0	0	-	-
	10	6,3	-151
	15	6	-
	19	5,8	-173
15	0	5,6	-146
	10	5,7	-165
	15	5,7	-135
19	0	5,5	-125
	10	5,6	-163
	15	5,7	-166
25	0	5,4	-116
	10	5,6	-153
	15	5,7	-182
30	0	5,9	-130
	10	6	-164
	15	6	-163
35	0	5,3	-156
	10	5,7	-
	15	5,7	-
	30	5,7	-
40	0	5,7	-155
	10	5,9	-188
	15	5,8	-180
57	0	5,7	-161
	10	5,7	-195
	15	5,7	-197

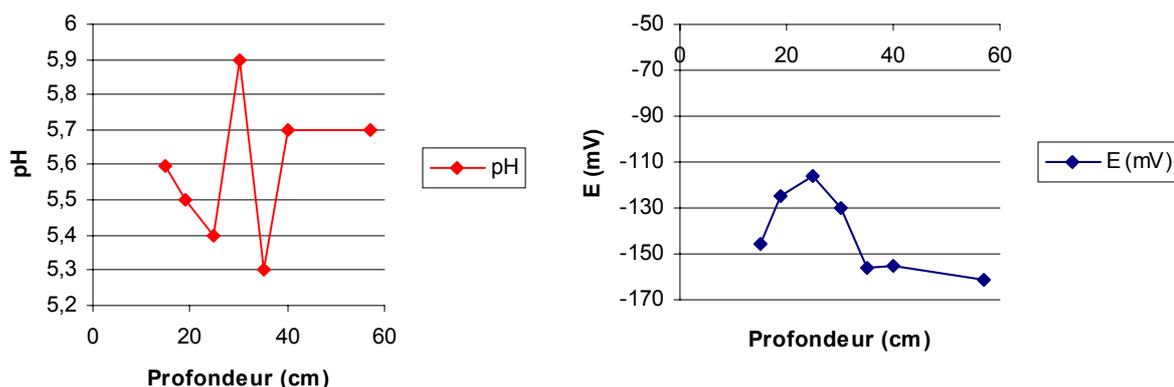


Figure 1 : Variation du potentiel (mV/ECS) et du pH en fonction de la profondeur

L'évolution de ces deux paramètres sur cet exemple ne montre pas de relation évidente avec la profondeur à laquelle ces mesures ont été réalisées, mais il semble que le pH se stabilise en profondeur alors que le potentiel diminue lentement vers des valeurs de plus en plus réductrices.

Ces mesures ont été réalisées en fin d'après-midi dans un des sondages creusés lors de la fouille. Le lendemain, après une nuit de mise à l'air, des mesures de pH et de potentiel ont été prises dans la matinée au fond du sondage : le pH est de 5,2 et le potentiel de  $-170$  mV/ECS. Le pH a baissé tandis que le potentiel est resté à peu près stable. Le Tableau 2 présente les résultats d'une autre série de mesures réalisées dans le même sondage après deux jours d'ouverture (mesures réalisées en matinée).

**Tableau 2 : Mesures de pH et de potentiel réalisées dans le sondage 2 après deux jours d'ouverture**

Temps (min)	pH	E (mV/ECS)
0	7	-50
10	6,5	-111
15	6,4	-122

Après deux jours d'ouverture, le pH a augmenté de 0,5 à 1 unité, ainsi que le potentiel, de 50 à 100 mV. Enfin d'autres mesures ont été prises en d'autres points des sondages, donnant des pH variant entre 5,7 et 6,3 et des potentiels compris entre  $-130$  et  $-180$  mV.

En conclusion, la gamme de potentiel mesurée lors de cette fouille est circonscrite entre  $-50$  et  $-200$  mV/ECS, présentant un écart maximum de 130 mV. Les mesures de pH montrent, elles, que celui-ci est d'environ 6,0 pour le site au moment des fouilles. Il a néanmoins été constaté que le potentiel est très sensible à la remise à l'air du sol et se rééquilibre rapidement au contact de l'atmosphère ce qui tend à augmenter le potentiel.

L'analyse des sols a été faite par les laboratoires de l'INRA (voir annexe 1). Les fractions granulométriques révèlent que ce sol est constitué majoritairement de limons (66%) et contient également 23% de particules fines. Ce sol est classé dans le domaine des limons argileux. La teneur en fer du sol est d'environ  $2,5\%_{\text{mas}}$  sur des prélèvements effectués loin des objets.

## **2. Cabaret (12-13<sup>ème</sup> siècle AD)**

La commune de Las Tours sur laquelle est localisé ce site se trouve dans le département de l'Aude, à environ 20 km au nord de Carcassonne, au sud de la montagne noire. Le site, fouillé par M. E. Gardel, est un village seigneurial situé sur les flancs d'une motte castrale qui a été abandonné lors de la croisade des Albigeois contre les Cathares vers 1250. Les objets restés

en place sont ceux qui ont été laissés sur le site au moment de l'abandon. Ceux que nous avons étudiés sont issus de l'atelier de la forge du village, où une grande quantité de petits clous et de lopins de fer ont été retrouvés à proximité d'un billot, certainement associé à une enclume. Les objets utilisés pour cette étude ont été sortis en août 2001. Cependant, la zone avait déjà commencé à être fouillée au cours de la campagne 2000, c'est à dire qu'une hauteur de sol variant entre 20 cm et 1,5 mètres de sol avait déjà été dégagée l'année précédant nos prélèvements. Ceux-ci ont été effectués à très faible profondeur, à pas plus de 20 cm de la surface.

Du fait du relief escarpé du site, aucune culture n'est possible. La pluviométrie de la région est en moyenne de 742 mm par an (données Météo-France). Par contre la région est très ensoleillée, ainsi, l'ETP (évapotranspiration potentielle) donnée pour Carcassonne est de 1096 mm par an, ce qui signifie que peu d'eau est susceptible de s'infiltrer dans le sol.

Des mesures de pH ont été effectuées suivant la méthode de dilution. Les valeurs de pH varient sur le site entre 8 et 9, quelle que soit la profondeur sous la surface de travail du sol prélevé (entre 0 et 20 cm). Les valeurs de pH données par les analyses INRA après séchage de sol sont dans cette gamme de pH (8,3 et 8,5).

Les analyses de la fraction granulométrique indiquent un sol à dominante sableuse (entre 64 et 65%) avec une fraction fine de l'ordre de 9%. La texture de ce sol est celle d'un sable limoneux. Les teneurs en fer mesurées sur les deux prélèvements est de 5,7%<sub>mas</sub> pour l'un, et 4,2%<sub>mas</sub> pour l'autre. Cette deuxième teneur qui est élevée peut être due au fait que le prélèvement a été effectué dans une zone contenant un grand nombre de petits clous qui rendait difficile le prélèvement hors de la zone d'influence des objets.

### **3. Montbaron (12-13<sup>ème</sup> siècle AD)**

Ce site est situé dans la région Centre, près de la ville de Levroux (Indre et Loire) dans une région constituée de grandes plaines recouvertes par des champs d'agriculture intensive. Le sol s'appuie à Montbaron sur un substrat calcaire. Le site est un ancien village seigneurial du 12-13<sup>ème</sup> siècle (fouilles dirigées par A. Querrien, (Neff et al. (à paraître)). Les objets retrouvés sur ce site ont attiré aux travaux agricoles et peuvent être de taille importante (soc de charrue, lame de faux, fer à cheval...). Ils ont été retrouvés dans des remblais comblés du temps de l'occupation du village, à des profondeurs variant entre 1 et 2 m.

La pluviométrie dans la région est d'environ 670 mm d'eau par an, et une ETP de 650 mm par an est indiquée pour l'ensemble de la région (Fuillet, 1989). Cette source précise que l'hiver

est une période de drainage, avec un excédent d'eau de 256 mm en mars, par contre l'été est déficitaire en eau, car en septembre la différence entre les précipitations et l'ETP peut atteindre 206 mm. La teneur en eau est variable selon la saison, cependant l'agriculture intensive de la région fournit un supplément d'eau en période sèche qui n'est pas comptabilisé dans la pluviométrie.

Des analyses de sol ont été effectuées sur prélèvements secs de sol, par le laboratoire d'analyse de sols de l'INRA. Elles indiquent un pH variant de 8,0 à 8,5.

Des analyses de texture indiquent une variabilité des sols qui vont des limons moyens sableux à l'argile lourde, dans laquelle la fraction fine atteint 51%.

#### **4. Avrilly (15-16<sup>ème</sup> siècle AD)**

La ville d'Avrilly est située dans le département de l'Eure, dans une région agricole. La pluviométrie dans la région est d'environ 611 mm par an, avec une ETP de 704 mm (données Météo-France), ce qui indique une quantité d'eau moyenne restant dans les sols plutôt faible. Le site fouillé est une zone artisanale du 15<sup>ème</sup> siècle comprenant plusieurs types d'activités (fouilles B. Le Cain). Les gros objets retrouvés sur le site étaient dans un foyer entouré de fines poussières noires. L'hypothèse d'un four de cémentation rempli de charbon a été avancée, mais la fonction précise de ce foyer n'a pas été élucidée par les analyses archéométriques.

Les analyses INRA de ce sol donnent un pH de 7,2.

La fraction granulométrique montre une prépondérance des limons dans ce sol, la fraction fine étant de 8%. La texture est celle d'un limon moyen sableux. La teneur en fer mesurée est de 2,1%<sub>mas</sub>.

#### **5. Glinet (16<sup>ème</sup> siècle AD)**

Le site de Glinet en Seine Maritime est l'emplacement d'une ancienne forge sidérurgique du 16<sup>ème</sup> siècle comprenant un haut fourneau. L'activité sidérurgique a cessé vers 1580 (sources historiques (Arribet-Deroin, 2001)). Ce site est fouillé par D. Arribet-Deroin.

Les objets étudiés ont été recueillis dans une zone entourée d'un coffrage en bois, proche de l'ancien haut fourneau. Une caractéristique importante du site qui peut jouer un rôle en corrosion est la présence d'une retenue d'eau à proximité du haut fourneau, nécessaire du temps de son activité sidérurgique pour actionner la roue hydraulique reliée aux soufflets. De

ce fait, la zone dans laquelle ont été retrouvés les objets a toujours été saturée en eau durant toute la durée de leur enfouissement.

La pluviométrie dans la région est d'environ 700 mm par an (données Météo-France).

Les mesures de pH sur site donnent des valeurs de 7,3 en moyenne par la méthode de la dilution ou par mesure par pH-mètre sur site. Les analyses INRA indiquent également un pH de 7 sur le prélèvement séché.

La fraction granulométrique comprend 81% de sable et seulement 4% de fraction fine : la texture est celle d'un sol sableux. La teneur en fer analysée dans cette zone est la plus élevée de tous les teneurs mesurées sur chaque site, puisqu'elle est de 26%<sub>mas</sub>. Ceci s'explique par le fait qu'un grand nombre d'objets ainsi que des déchets de sidérurgie ont été retrouvés confinés dans ce coffrage en bois, ce qui a conduit à la saturation du milieu en fer.

## Annexe 3 : Données thermodynamiques

### 1. : Données thermodynamiques utilisées dans cette étude

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

Fe(II)		$\text{Fe}^{2+} + x \text{H}_2\text{O} \leftrightarrow \text{Fe}(\text{OH})_x^{2-x} + x \text{H}^+$	$\log \beta_{1,x}^{\text{II}}$
	FeOH <sup>+</sup>	$\text{Fe}^{2+} + \text{H}_2\text{O} \leftrightarrow \text{Fe}(\text{OH})^+ + \text{H}^+$	9.4998
	Fe(OH) <sub>2</sub>	$\text{Fe}^{2+} + 2 \text{H}_2\text{O} \leftrightarrow \text{Fe}(\text{OH})_2 + 2 \text{H}^+$	20,5999
	Fe(OH) <sub>3</sub> <sup>-</sup>	$\text{Fe}^{2+} + 3 \text{H}_2\text{O} \leftrightarrow \text{Fe}(\text{OH})_3^- + 3 \text{H}^+$	31,8998
	Fe(OH) <sub>4</sub> <sup>2-</sup>	$\text{Fe}^{2+} + 4 \text{H}_2\text{O} \leftrightarrow \text{Fe}(\text{OH})_4^{2-} + 4 \text{H}^+$	46.1139
Fe(III)		$\text{Fe}^{3+} + x \text{H}_2\text{O} \leftrightarrow \text{Fe}(\text{OH})_x^{3-x} + x \text{H}^+$	$\log \beta_{1,x}^{\text{III}}$
	FeOH <sub>2</sub> <sup>+</sup>	$\text{Fe}^{3+} + \text{H}_2\text{O} \leftrightarrow \text{FeOH}_2^+ + \text{H}^+$	2.1598
	Fe(OH) <sub>2</sub> <sup>+</sup>	$\text{Fe}^{3+} + 2 \text{H}_2\text{O} \leftrightarrow \text{Fe}(\text{OH})_2^+ + 2\text{H}^+$	5.6708
	Fe(OH) <sub>3</sub>	$\text{Fe}^{3+} + 3 \text{H}_2\text{O} \leftrightarrow \text{Fe}(\text{OH})_3 + 3\text{H}^+$	12,5583
	Fe(OH) <sub>4</sub> <sup>-</sup>	$\text{Fe}^{3+} + 4 \text{H}_2\text{O} \leftrightarrow \text{Fe}(\text{OH})_4^- + 4\text{H}^+$	21.6018

**Tableau 2 : Constantes de stabilité des différents couples acido-basiques considérés dans cette étude.**

Espèce	Equilibre	lg K
H <sub>2</sub> O	$\text{H}_2\text{O} \leftrightarrow \text{H}^+ + \text{OH}^-$	-13.99
HCO <sub>3</sub> <sup>-</sup>	$\text{H}_2\text{CO}_3 \leftrightarrow \text{HCO}_3^- + \text{H}^+$	-6,35
CO <sub>3</sub> <sup>2-</sup>	$\text{HCO}_3^- \leftrightarrow \text{CO}_3^{2-} + \text{H}^+$	-10,33
H <sub>2</sub> CO <sub>3</sub>	$\text{CO}_2 + \text{H}_2\text{O} \leftrightarrow \text{H}_2\text{CO}_3$	-1,46
PO <sub>4</sub> <sup>3-</sup>	$\text{HPO}_4^{2-} \leftrightarrow \text{PO}_4^{3-} + \text{H}^+$	-12,3812
H <sub>2</sub> PO <sub>4</sub> <sup>-</sup>	$\text{HPO}_4^{2-} + \text{H}^+ \leftrightarrow \text{H}_2\text{PO}_4^-$	7,2054
H <sub>3</sub> PO <sub>4</sub>	$\text{HPO}_4^{2-} + 2 \text{H}^+ \leftrightarrow \text{H}_3\text{PO}_4$	9,3751
HSO <sub>4</sub> <sup>-</sup>	$\text{SO}_4^{2-} + \text{H}^+ \leftrightarrow \text{HSO}_4^-$	1,9791
H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	$\text{SO}_4^{2-} + 2 \text{H}^+ \leftrightarrow \text{H}_2\text{SO}_4$	-1,0209

**Tableau 3 : Constantes de solubilité des phases de fer utilisées dans cette étude.**

	Phase minérale	Formule	Equilibre	Lg K <sub>s</sub>
Fe(II)	Sidérite	FeCO <sub>3</sub>	$\text{Fe}^{2+} + \text{CO}_2 + \text{H}_2\text{O} \leftrightarrow \text{FeCO}_3 + 2 \text{H}^+$	0,4695
	Hydroxyde ferreux	Fe(OH) <sub>2</sub>	$\text{Fe}^{2+} + 2 \text{H}_2\text{O} \leftrightarrow \text{Fe}(\text{OH})_2 + 2 \text{H}^+$	-
	Fayalite	Fe <sub>2</sub> SiO <sub>4</sub>	$\text{Fe}_2\text{SiO}_4 + 4 \text{H}^+ \leftrightarrow 2 \text{Fe}^{2+} + 2 \text{H}_2\text{O} + \text{SiO}_{2(\text{aq})}$	19,0495
Fe(III)	Gœthite	α-FeOOH	$\text{Fe}^{3+} + 2 \text{H}_2\text{O} \leftrightarrow \alpha\text{-FeOOH} + 3 \text{H}^+$	0,2698
	Lépidocrocite	γ-FeOOH	$\text{Fe}^{3+} + 2 \text{H}_2\text{O} \leftrightarrow \gamma\text{-FeOOH} + 3 \text{H}^+$	-
	Hydroxyde ferrique	Fe(OH) <sub>3</sub>	$\text{Fe}^{3+} + 3 \text{H}_2\text{O} \leftrightarrow \text{Fe}(\text{OH})_3 + 3 \text{H}^+$	-
Fe(II)+Fe(III)	Magnétite	Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub>	$\text{Fe}^{2+} + 2 \text{Fe}^{3+} + 4 \text{H}_2\text{O} \leftrightarrow \text{Fe}_3\text{O}_4 + 8 \text{H}^+$	10,014

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

	Complexant	Espèce	Equilibre	lg K	
Fe(II)	HCO <sub>3</sub> <sup>-</sup>	FeCO <sub>3</sub>	Fe <sup>2+</sup> + HCO <sub>3</sub> <sup>-</sup> ↔ FeCO <sub>3</sub> + H <sup>+</sup>	-4.6373	
		FeHCO <sub>3</sub> <sup>+</sup>	Fe <sup>2+</sup> + HCO <sub>3</sub> <sup>-</sup> ↔ FeHCO <sub>3</sub> <sup>+</sup>	1.4401	
		Fe(CO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> <sup>2-</sup>	Fe <sup>2+</sup> + 2 HCO <sub>3</sub> <sup>-</sup> ↔ Fe(CO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> <sup>2-</sup> + 2 H <sup>+</sup>	-13.2042	
		FeOHCO <sub>3</sub> <sup>-</sup>	Fe <sup>2+</sup> + HCO <sub>3</sub> <sup>-</sup> + H <sub>2</sub> O ↔ FeOHCO <sub>3</sub> <sup>-</sup>	-14.3587	
	Cl <sup>-</sup>	FeCl <sup>+</sup>	Fe <sup>2+</sup> + Cl <sup>-</sup> ↔ FeCl <sup>+</sup>	-0.1605	
		FeCl <sub>2</sub>	Fe <sup>2+</sup> + 2 Cl <sup>-</sup> ↔ FeCl <sub>2</sub>	-2.4541	
		FeCl <sub>4</sub> <sup>2-</sup>	Fe <sup>2+</sup> + 4 Cl <sup>-</sup> ↔ FeCl <sub>4</sub> <sup>2-</sup>	-1.9	
	PO <sub>4</sub> <sup>3-</sup>	FeH <sub>2</sub> PO <sub>4</sub> <sup>+</sup>	Fe <sup>2+</sup> + HPO <sub>4</sub> <sup>2-</sup> + H <sup>+</sup> ↔ FeH <sub>2</sub> PO <sub>4</sub> <sup>+</sup>	2.7	
		FeHPO <sub>4</sub>	Fe <sup>2+</sup> + HPO <sub>4</sub> <sup>2-</sup> ↔ FeHPO <sub>4</sub>	3.6	
		FePO <sub>4</sub> <sup>-</sup>	Fe <sup>2+</sup> + HPO <sub>4</sub> <sup>2-</sup> ↔ FePO <sub>4</sub> <sup>-</sup> + H <sup>+</sup>	-4.3918	
	SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup>	FeSO <sub>4</sub>	Fe <sup>2+</sup> + SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup> ↔ FeSO <sub>4</sub>	2.2	
	Fe(III)	HCO <sub>3</sub> <sup>-</sup>	FeCO <sub>3</sub> <sup>+</sup>	Fe <sup>3+</sup> + HCO <sub>3</sub> <sup>-</sup> ↔ FeCO <sub>3</sub> <sup>+</sup> + H <sup>+</sup>	-0,6044
			Fe(CO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> <sup>-</sup>	Fe <sup>3+</sup> + 2 HCO <sub>3</sub> <sup>-</sup> ↔ Fe(CO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> <sup>-</sup> + 2 H <sup>+</sup>	-13,2515
FeOHCO <sub>3</sub>			Fe <sup>3+</sup> + H <sub>2</sub> O + HCO <sub>3</sub> <sup>-</sup> ↔ FeOHCO <sub>3</sub> + 2 H <sup>+</sup>	-14,1537	
Cl <sup>-</sup>		FeCl <sup>2+</sup>	Fe <sup>3+</sup> + Cl <sup>-</sup> ↔ FeCl <sup>2+</sup>	-0,8108	
		FeCl <sub>2</sub> <sup>+</sup>	Fe <sup>3+</sup> + 2 Cl <sup>-</sup> ↔ FeCl <sub>2</sub> <sup>+</sup>	2,13	
		FeCl <sub>4</sub> <sup>-</sup>	Fe <sup>3+</sup> + 4 Cl <sup>-</sup> ↔ FeCl <sub>4</sub> <sup>-</sup>	-0,79	
PO <sub>4</sub> <sup>3-</sup>		FeH <sub>2</sub> PO <sub>4</sub> <sup>2+</sup>	Fe <sup>3+</sup> + HPO <sub>4</sub> <sup>2-</sup> + H <sup>+</sup> ↔ FeH <sub>2</sub> PO <sub>4</sub> <sup>2+</sup>	4,17	
		FeHPO <sub>4</sub> <sup>+</sup>	Fe <sup>3+</sup> + HPO <sub>4</sub> <sup>2-</sup> ↔ FeHPO <sub>4</sub> <sup>+</sup>	10,18	
SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup>		FeSO <sub>4</sub> <sup>+</sup>	Fe <sup>3+</sup> + SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup> ↔ FeSO <sub>4</sub> <sup>+</sup>	1,9276	
		Fe(SO <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> <sup>-</sup>	Fe <sup>3+</sup> + 2 SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup> ↔ Fe(SO <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> <sup>-</sup>	3,2137	
NO <sub>3</sub> <sup>-</sup>		FeNO <sub>3</sub> <sup>2+</sup>	Fe <sup>3+</sup> + NO <sub>3</sub> <sup>-</sup> ↔ Fe(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> <sup>+</sup>	1	

## 2. : Expression des constantes $\alpha_{II}$ et $\alpha_{III}$

La quantité totale de fer en solution peut s'écrire selon le formalisme suivant :

$$\Sigma[\text{Fe}] = \Sigma[\text{Fe}^{(II)}] + \Sigma[\text{Fe}^{(III)}] = \alpha_{II} [\text{Fe}^{2+}] + \alpha_{III} [\text{Fe}^{3+}] \quad (1.)$$

où  $\alpha_{II}$  et  $\alpha_{III}$  sont des constantes. Dans le cas de la seule présence des complexes hydroxylés du fer :

$$\alpha_{II} = 1 + \sum_{x=1}^4 \frac{\beta_{1,x}^{II}}{(\text{H}^+)^x} \quad (2.)$$

et

$$\alpha_{III} = 1 + \sum_{x=1}^4 \frac{\beta_{1,x}^{III}}{(\text{H}^+)^x} \quad (3.)$$

Dans le cas de la présence des autres complexants,  $\alpha_{II}$  et  $\alpha_{III}$  deviennent respectivement :

$$\alpha_{II} = 1 + \sum_{x=1}^4 \frac{\beta_{1,x}^{II}}{(\text{H}^+)^x} + \theta_{\text{HCO}_3^-}^{II} + \theta_{\text{Cl}^-}^{II} + \theta_{\text{PO}_4^{3-}}^{II} + \theta_{\text{SO}_4^{2-}}^{II} \quad (4.)$$

et

$$\alpha_{III} = 1 + \sum_{x=1}^4 \frac{\beta_{1,x}^{III}}{(\text{H}^+)^x} + \theta_{\text{HCO}_3^-}^{III} + \theta_{\text{Cl}^-}^{III} + \theta_{\text{PO}_4^{3-}}^{III} + \theta_{\text{SO}_4^{2-}}^{III} + \theta_{\text{NO}_3^-}^{III} \quad (5.)$$

avec

$$\theta_{\text{HCO}_3^-}^{III} = \frac{K_{Al} \alpha P_{\text{CO}_2}}{(\text{H}^+)^2} \left[ K_{\text{FeCO}_3^+} + \frac{K_{\text{Fe}(\text{CO}_3)_2^-} \alpha P_{\text{CO}_2}}{(\text{H}^+)^2} + \frac{K_{\text{FeOHCO}_3}}{(\text{H}^+)} \right] \quad (6.)$$

$$\theta_{\text{Cl}^-}^{III} = (\text{Cl}^-) [K_{\text{FeCl}^{2+}} + K_{\text{FeCl}_2^+} (\text{Cl}^-) + K_{\text{FeCl}_4^-} (\text{Cl}^-)^3] \quad (7.)$$

$$\theta_{\text{PO}_4^{3-}}^{III} = (\text{HPO}_4^{2-}) [K_{\text{FeH}_2\text{PO}_4^+} (\text{H}^+) + K_{\text{FeHPO}_4^+}] \quad (8.)$$

$$\theta_{\text{SO}_4^{2-}}^{III} = (\text{SO}_4^{2-}) [K_{\text{Fe}(\text{SO}_4)_2^-} (\text{SO}_4^{2-}) + K_{\text{FeSO}_4^+}] \quad (9.)$$

$$\theta_{\text{NO}_3^-}^{III} = (\text{NO}_3^-) K_{\text{FeNO}_3^{2+}} \quad (10.)$$

et

$$\theta_{\text{HCO}_3^-}^{II} = \frac{K_{Al} \alpha P_{\text{CO}_2}}{(\text{H}^+)} \left[ \frac{K_{\text{FeCO}_3^0}}{(\text{H}^+)} + K_{\text{FeHCO}_3^+} + \frac{K_{\text{Fe}(\text{CO}_3)_2^-} \alpha P_{\text{CO}_2}}{(\text{H}^+)^3} + \frac{K_{\text{FeOHCO}_3^-}}{(\text{H}^+)^2} \right] \quad (11.)$$

$$\theta_{\text{Cl}^-}^{II} = (\text{Cl}^-) [K_{\text{FeCl}^+} + K_{\text{FeCl}_2} (\text{Cl}^-) + K_{\text{FeCl}_4^-} (\text{Cl}^-)^2] \quad (12.)$$

$$\theta_{\text{PO}_4^{3-}}^{II} = (\text{HPO}_4^{2-}) \left[ K_{\text{FeH}_2\text{PO}_4^+} (\text{H}^+) + K_{\text{FeHPO}_4^+} + \frac{K_{\text{FePO}_4^-}}{(\text{H}^+)} \right] \quad (13.)$$

$$\theta_{\text{SO}_4^{2-}}^{II} = (\text{SO}_4^{2-}) K_{\text{FeSO}_4} \quad (14.)$$

## Annexe 4 : Fiches de synthèse

**A. Montreuil en Caux**

**B. Cabaret (Las Tours)**

**C. Montbaron**

**D. Avrilly**

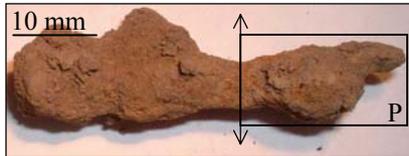
**E. Glinet**

### Légende des schémas de métallographie

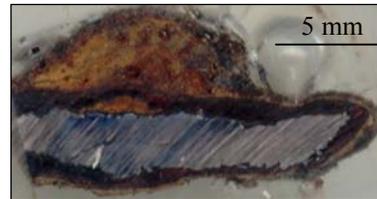
	Ferrite (%C < 0,02)		Fer phosphoreux
	0,02 < %C < 0,2		Produits de corrosion
	0,2 < %C < 0,5		Orientation des inclusions
	0,5 < %C < 0,8		

**Caux 01****Description**

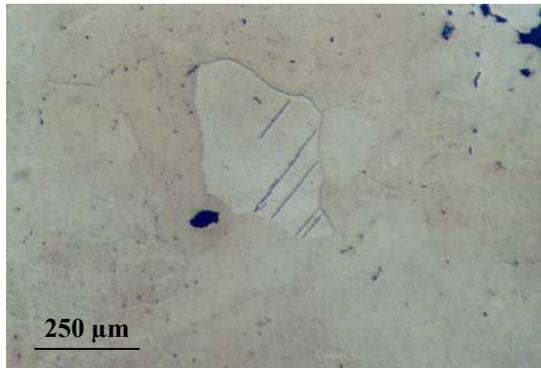
Lopin

**Découpe**

Découpe selon le plan P

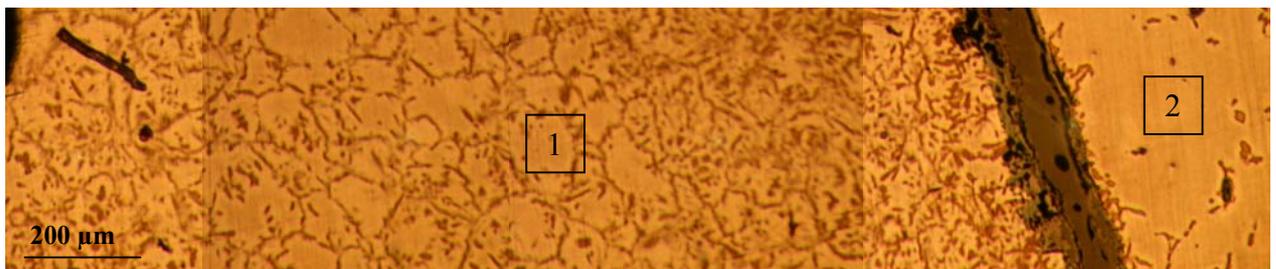
**Substrat métallique**

- **Eléments mineurs**  
C : < 0,02 %<sub>mas</sub>, ferrite et ferrite maclée



Attaque nital, MO

**P** : répartition hétérogène, présence de deux bandes délimitées par des pénétrations localisées de la corrosion.



Attaque Oberhoffér, MO

- **Structure**

- **Particules de seconde phase : Inclusions**

- bonne propreté inclusionnaire, inclusions de type fayalite – wüstite et inclusions monophasées

- Dosages élémentaires d'inclusions de la matrice métallique, EDS (%<sub>mas</sub>) :

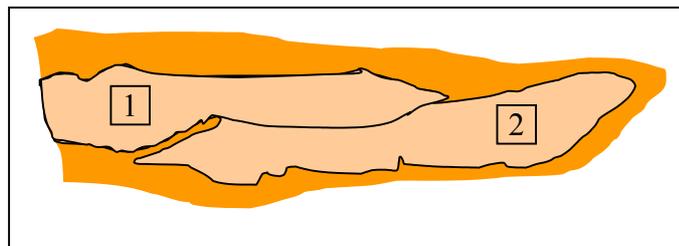
Elt	incl 1	incl 2
O	38	36
Mg	--	0,9
Al	7,1	6,1
Si	26	23
P	0,5	0,7
S	déTECTÉ	0,5
Cl	déTECTÉ	déTECTÉ
K	2,2	2,1
Ca	4,0	3,7
Mn	2,3	1,9
Fe	19	25

- **Schéma récapitulatif**

- Répartition du phosphore dans le métal :

- 1/ forte hétérogénéité de répartition

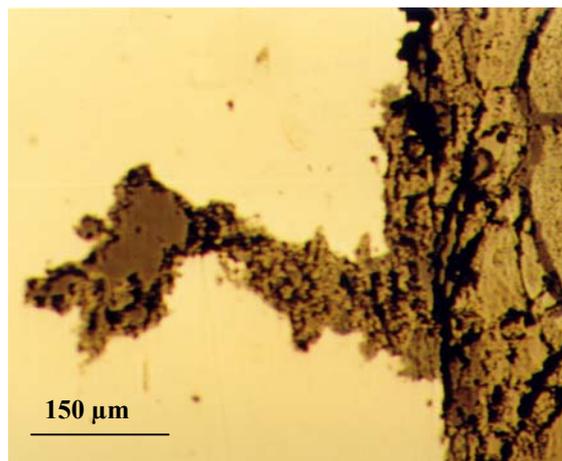
- 2/ faible hétérogénéité de répartition



### Typologie de la corrosion

- **Corrosion localisée**

- Le long des inclusions :  $p_{\max}$  de 2 mm (perforation du métal)



MO

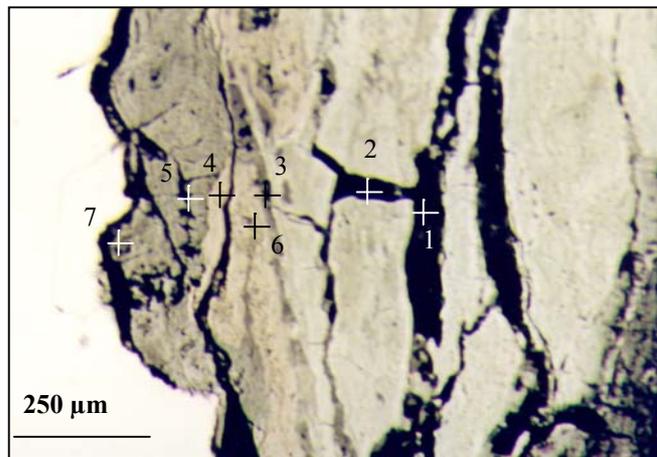
- **Marqueurs**

- Internes : inclusions

	Incl 1	Incl 2	Incl 3	Incl 4	Incl 5
Distance des inclusions à l'interface M/CPD (en µm)	180	80	170	180	170

Externes : grains de quartz

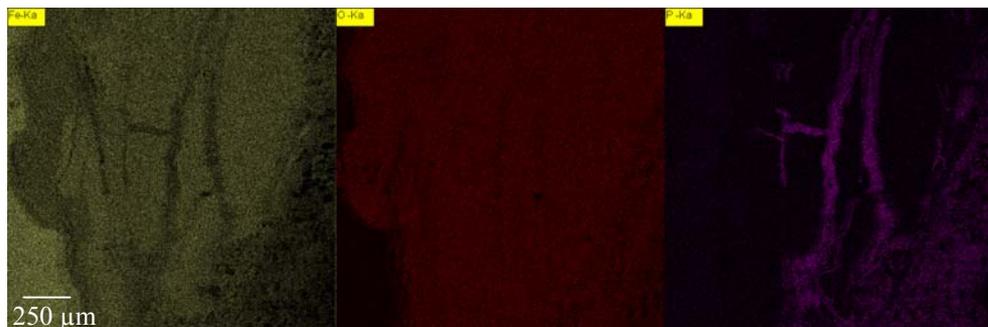
- **Produits exogènes dans les CPD**



CPD, MO

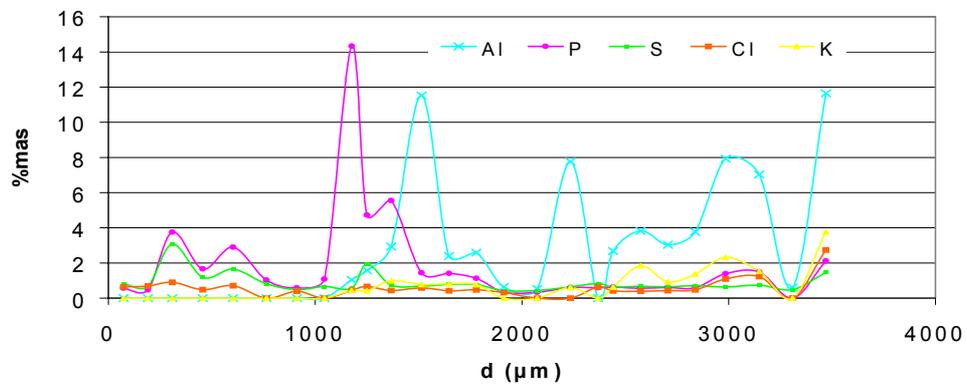
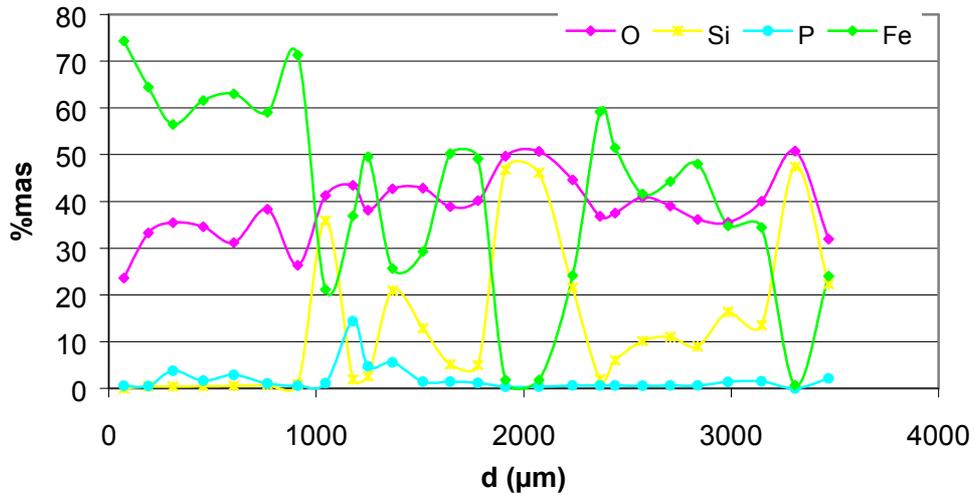
Pointés dans l'oxyde, EDS/MEB et cartographie élémentaire EDS de la zone:

Elt (%mas)	Pointé 1	Pointé 2	Pointé 3	Pointé 4	Pointé 5	Pointé 6
O	34	31	23	32	38	31
Mg	0,4	--	--	--	--	--
Al	--	3,2	--	--	--	--
Si	déTECTÉ	3,0	0,6	déTECTÉ	déTECTÉ	déTECTÉ
P	16,6	8,2	0,6	2,0	1	1,6
S	--	0,6	0,5	0,5	déTECTÉ	déTECTÉ
Cl	déTECTÉ	déTECTÉ	--	2,4	déTECTÉ	0,5
K	0,5	déTECTÉ	--	--	--	--
Fe	48	53	75	62	60	66

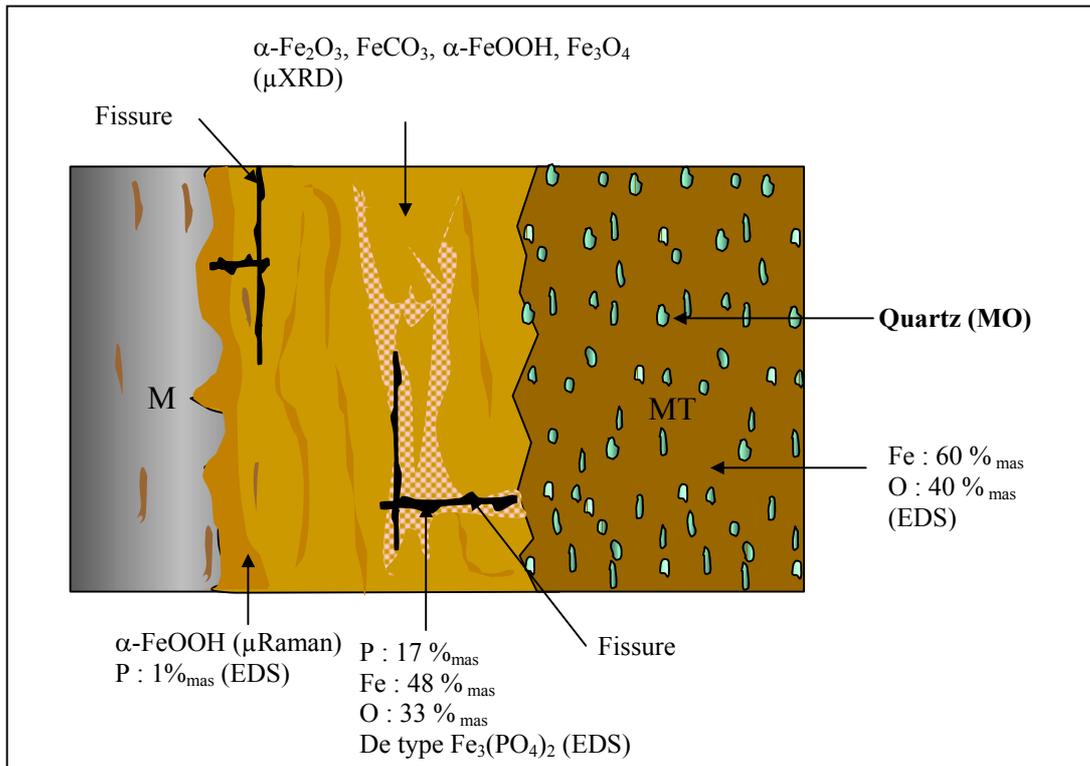


• **Profil élémentaire dans les CPD**

Oxydes, profil partant de l'interface métal/oxyde vers la résine, EDS/MEB :



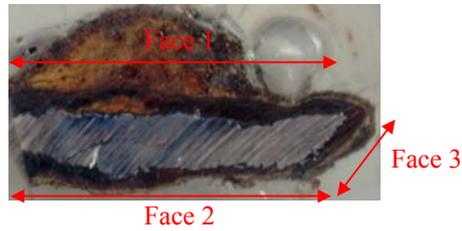
• **Schéma de synthèse**



**Vitesse de corrosion**

- Epaisseurs

CPD : mesures des épaisseurs en  $\mu\text{m}$



Face	Zone	E CPD	Emoy CPD	Eequi CPD	Eequi moy CPD
1	1	520	640	249	302
	2	180		86	
	3	1200		574	
	4	60		29	
	5	960		459	
	6	360		172	
2	7	100	440	48	206
	8	260		124	
	9	460		220	
	10	700		335	
	11	640		306	
3	12	400	380	191	182
	13	520		249	
	14	220		105	

MT : profil de distribution réalisé sur Caux 03

Epaisseur équivalente de métal : 182  $\mu\text{m}$

**Vitesses ( $\mu\text{m}/\text{an}$ )**

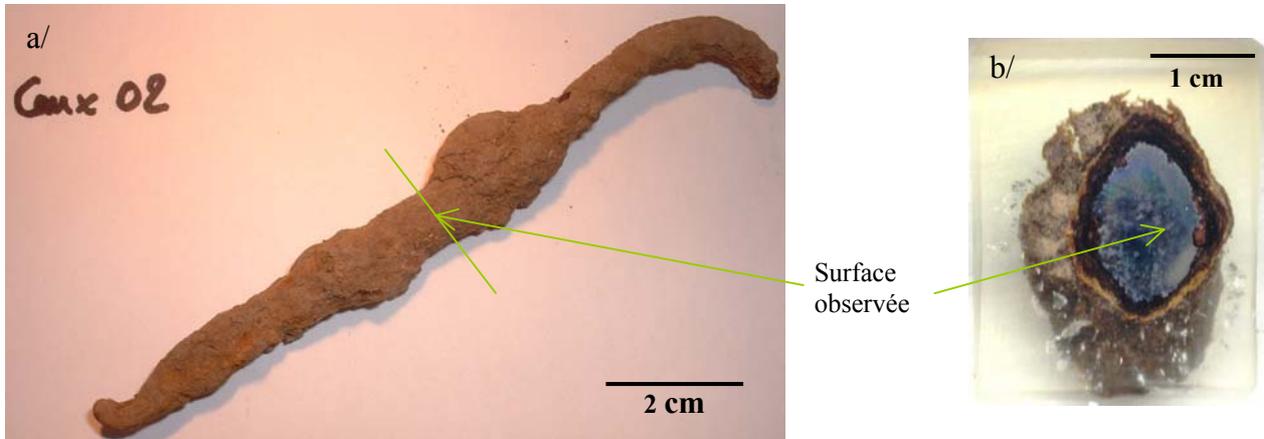
Face	Zone	V CPD	Vmoy CPD	V MT	V total
1	1	0,1	0,1	0,1	0,2
	2	0,1			0,2
	3	0,3			0,4
	4	< 0,1			0,1
	5	0,3			0,4
	6	0,1			0,2
2	7	< 0,1	0,1	0,1	0,1
	8	0,1			0,2
	9	0,1			0,2
	10	0,2			0,3
	11	0,2			0,3
3	12	0,1	0,1	0,1	0,2
	13	0,1			0,2
	14	0,1			0,2

Vmax = 0,4  $\mu\text{m}/\text{an}$

Vmoy = 0,2  $\mu\text{m}/\text{an}$

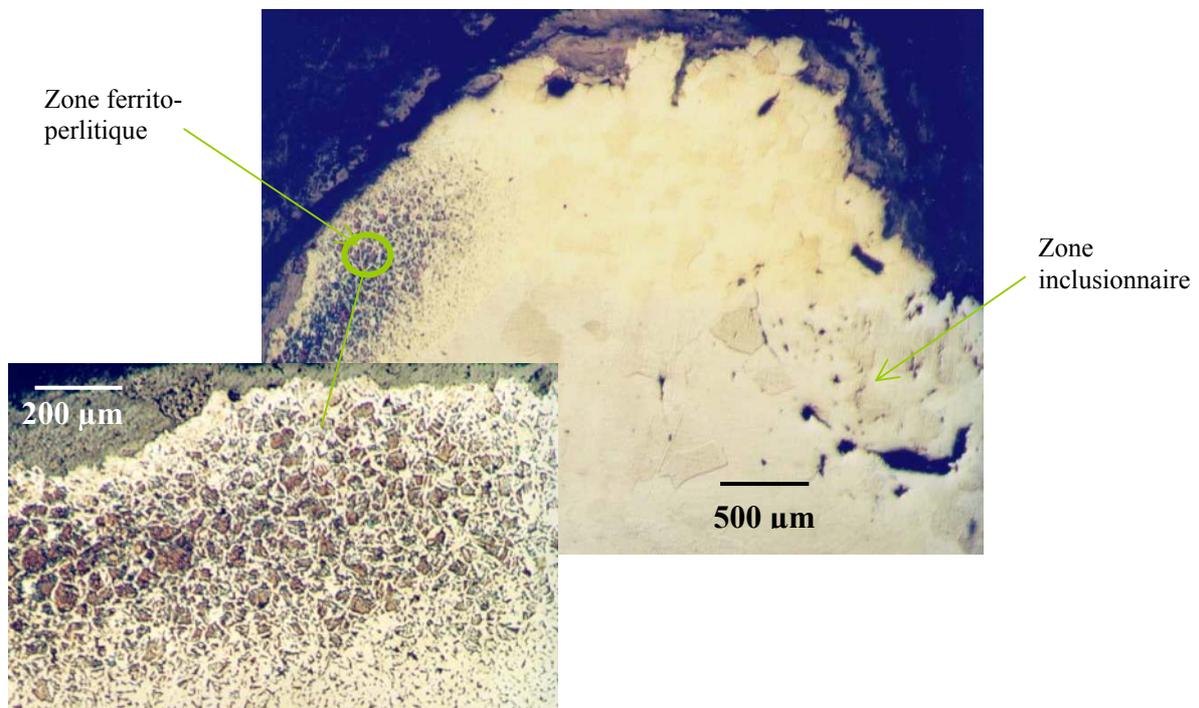
**Caux 02****Découpe**

a/ vue globale de l'objet et ligne de coupe, b/ Section observée

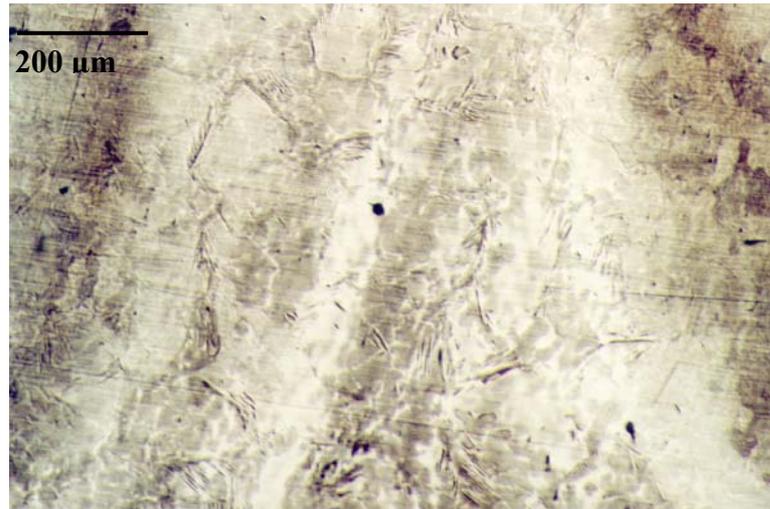
**Substrat métallique**

- **Éléments mineurs**

**Carbone** : ferrite et zone ferrito-perlitique (0,4%<sub>mas</sub>), taille des grains comprise entre 65 et 180  $\mu\text{m}$

**Attaque Nital, micrographie optique**

**Phosphore** : répartition hétérogène, appauvrissement en P autour des inclusions



Attaque Oberhoffer, microscopie optique

- **Particules de seconde phase**  
**Inclusions** : Bonne propreté inclusionnaire, inclusions de type fayalite wüstite

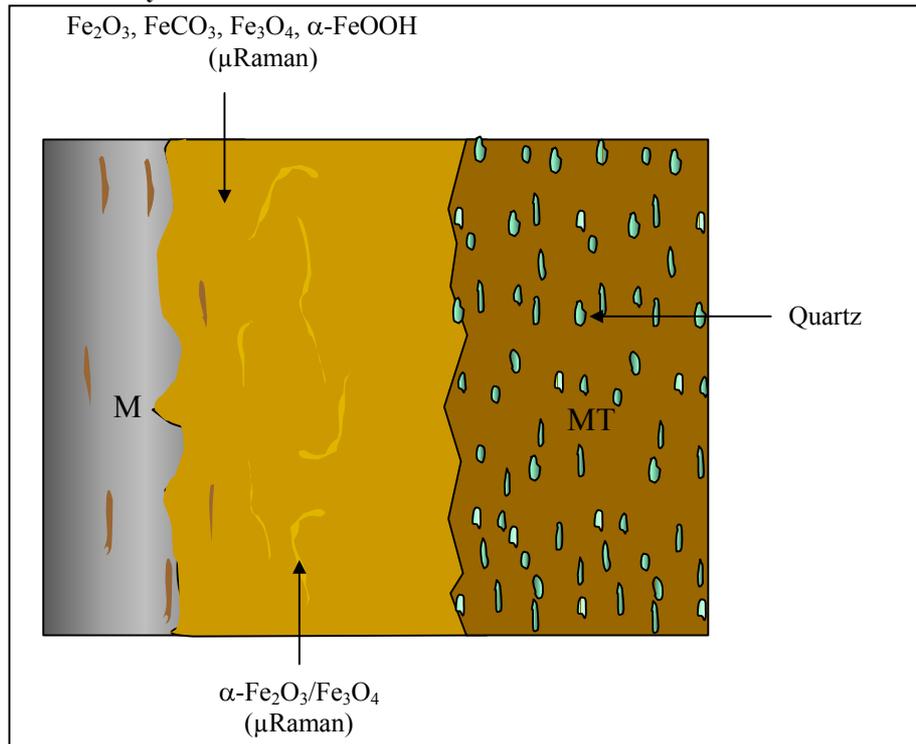
Dosage des inclusions (EDS, %<sub>mas</sub>) :

Elt	Incl 1	Incl 2	Incl 3	Incl 4	Incl 5	Incl 6	Incl 7	Incl 8	Incl 9	Incl 10
<b>O</b>	31	29	30	30	32	31	29	29	33	26
<b>Mg</b>	0,5	0,4	0,3	0,2	0,4	0,4	0,4	0,5	-	-
<b>Al</b>	3,0	1,1	1,9	3,2	3,1	1,7	1,1	1,1	3,7	2,5
<b>Si</b>	14,	14	13	16	14	14	11	12	6,4	7,9
<b>P</b>	6,9	2,9	4,8	5,1	6,5	5,8	5,3	5,0	11	3,1
<b>S</b>	-	-	-	0,9	0,8	-	-	-	0,7	0,5
<b>K</b>	1,2	0,8	1,6	1,7	1,4	2,1	0,4	0,7	2,4	0,2
<b>Ca</b>	3,4	0,8	2,0	3,0	4,6	2,4	2,3	1,6	6,0	1,1
<b>Fe</b>	40	51	46	40	37	43	51	51	37	59
<b>Total</b>	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100

### Typologie de la corrosion

- **Corrosion localisée** : corrosion le long des inclusions
- **Marqueurs**  
**internes** : non observées  
**externes** : grains de quartz

- **Schéma de synthèse**



**Vitesse de corrosion**

- **Épaisseurs**

CPD : mesures des épaisseurs en  $\mu\text{m}$

Zone	E CPD	Emoy CPD	Eequi CPD	Eequi moy CPD
1	760	776	363	371
2	1107		529	
3	987		472	
4	773		370	
5	253		121	

MT : profil de distribution réalisé sur Caux 03

Épaisseur équivalente de métal : 182  $\mu\text{m}$

**Vitesses ( $\mu\text{m}/\text{an}$ )**

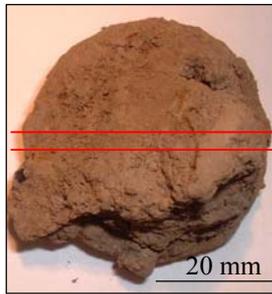
Zone	V CPD	Vmoy CPD	V MT	V total
1	0,2	0,2	0,1	0,3
2	0,3			0,4
3	0,3			0,4
4	0,2			0,3
5	0,1			0,2

$V_{\text{max}} = 0,4 \mu\text{m}/\text{an}$

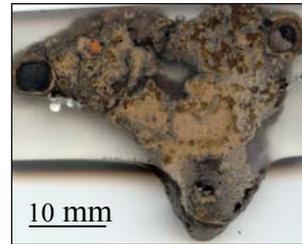
$V_{\text{moy}} = 0,3 \mu\text{m}/\text{an}$

## Caux 03

### Découpe

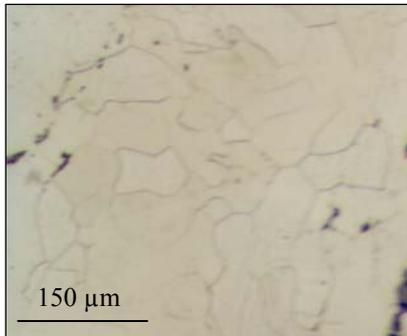


Découpe



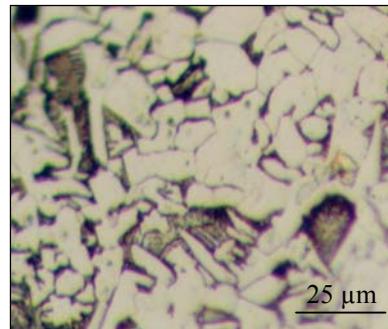
### Substrat métallique

- **Éléments mineurs**  
**Carbone** : 0,02 – 0,2%<sub>mas</sub>, matrice ferritique et ferrito- perlitique, ferrite maclée



Ferrite

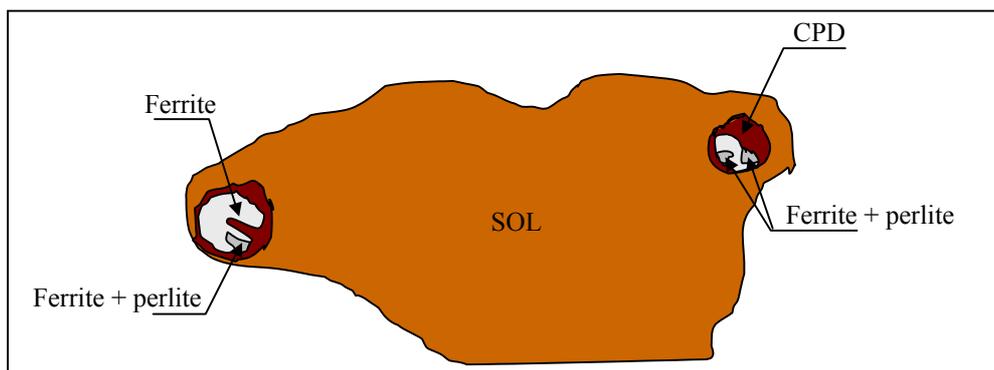
Attaque nital, MO



Ferrite + perlite

- **Particules de seconde phase**  
**Inclusions** : propreté inclusionnaire moyenne, inclusions monophasées

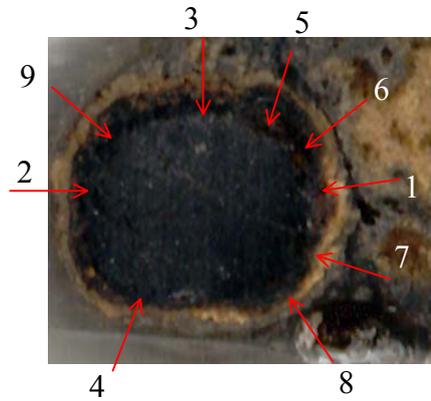
- **Schéma récapitulatif**



**Vitesse de corrosion**

- **Epaisseurs**

CPD : mesures des épaisseurs en  $\mu\text{m}$

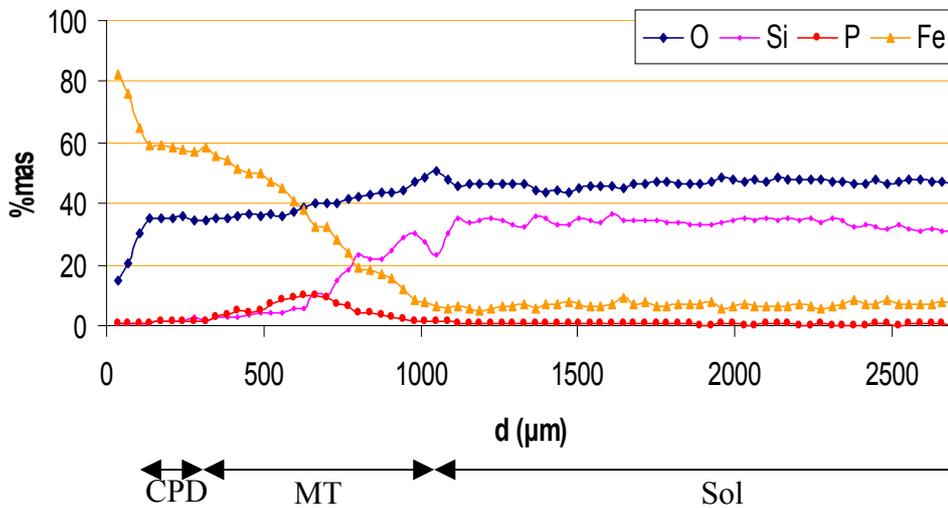


Zone	E CPD	Emoy CPD	Eequi CPD	Eequi moy CPD
1	580	300	278	146
2	120		58	
3	340		162	
4	280		134	
5	320		154	
6	380		182	
7	200		96	
8	400		192	
9	120		58	

MT : profil de distribution du fer (cartographie spectrale EDS)



Taille des fenêtres d'analyse :  $1160 \times 34 \mu\text{m}^2$   
(zone 1)



Epaisseur équivalente de métal : 182  $\mu\text{m}$

- Vitesses ( $\mu\text{m}/\text{an}$ )

Zone	V CPD	Vmoy CPD	V MT	V total
1	0,2	0,1	0,1	0,3
2	< 0,1			0,1
3	0,1			0,2
4	0,1			0,2
5	0,1			0,2
6	0,1			0,2
7	0,1			0,2
8	0,1			0,2
9	< 0,1			0,1

Vmax = 0,3  $\mu\text{m}/\text{an}$

Vmoy = 0,2  $\mu\text{m}/\text{an}$

**Cab 2a****Description**

Clou

**Découpe**

Surface observée



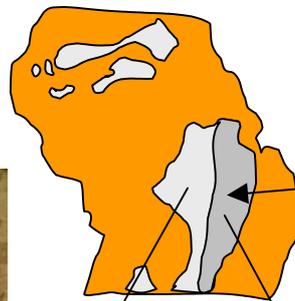
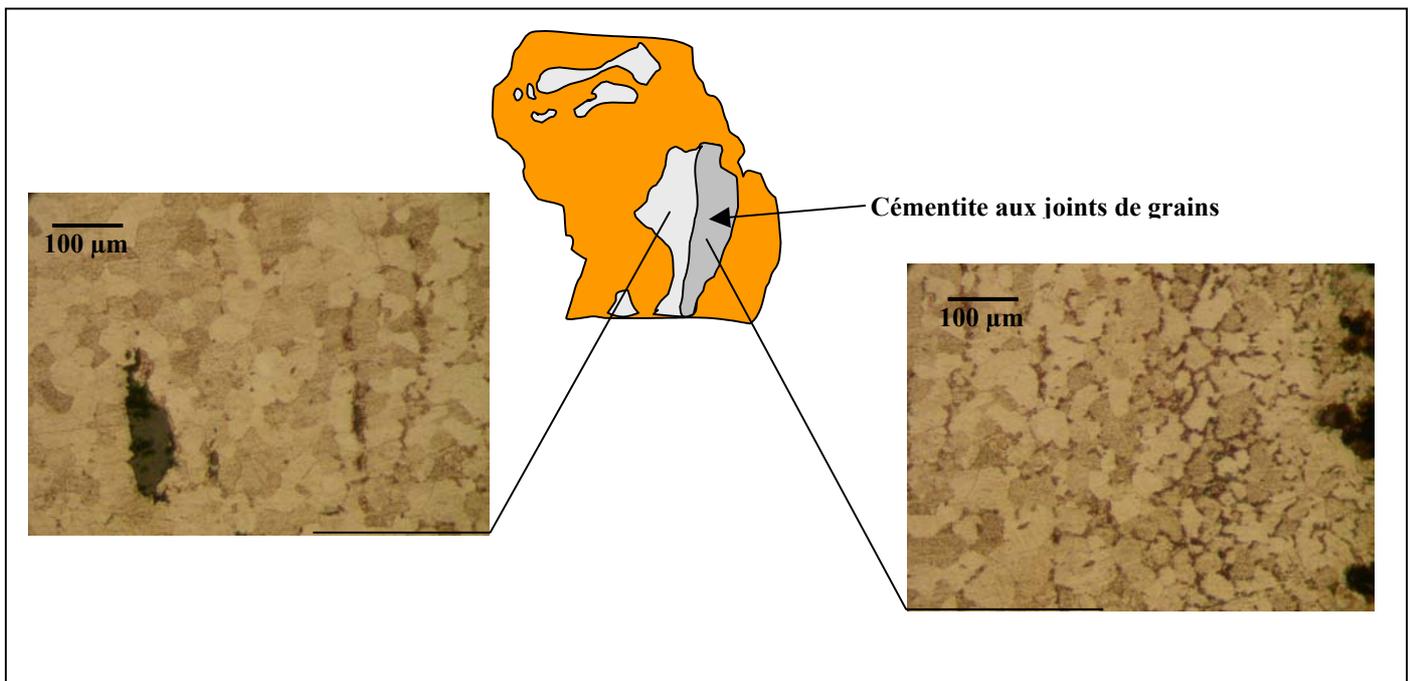
Face polie

4 mm

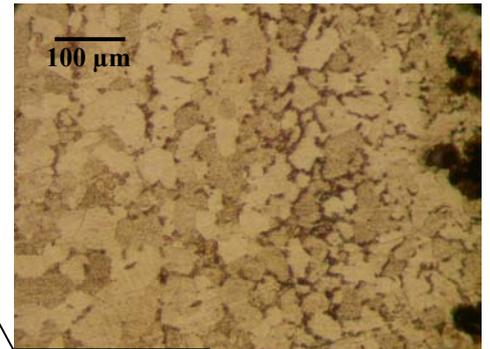
5 mm

**Substrat métallique**

- **Éléments mineurs**  
**Carbone :** ferrite et cémentite tertiaire aux joints de grain



Cémentite aux joints de grains



- **Particules de seconde phase**  
**Inclusions:** de type fayalite - wüstite  
Analyse EDS (%<sub>mas</sub>)

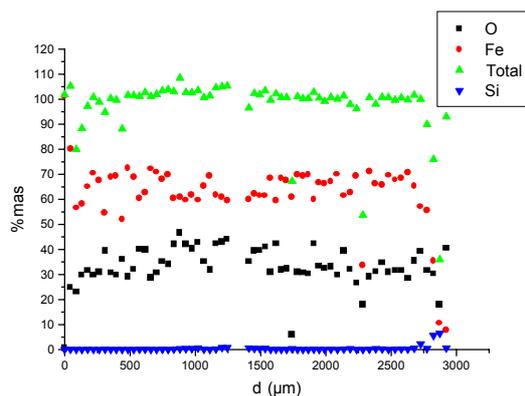
Elt	Incl1	Incl2	Incl3	Incl4	Incl5	Incl6
<b>O</b>	43	62	37	37	36	36
<b>Mg</b>	-	0,7	0,3	0,3	0,3	0,3
<b>Al</b>	5,6	2,8	3,2	3,3	3,5	3,3
<b>Si</b>	26	15	17	17	17	17
<b>P</b>	1,4	5,8	2,3	1,5	1,0	0,7
<b>S</b>	-	-	0,5	0,4	0,3	0,3
<b>K</b>	2,6	1,4	1,9	1,6	1,8	1,6
<b>Ca</b>	3,0	3,3	2,6	1,9	2,4	2,4
<b>Mn</b>	1,6	1,0	1,2	1,3	1,3	1,3
<b>Fe</b>	16	8,2	33	36	37	38
<b>Total</b>	100	100	100	100	100	100

Analyses d'inclusions entourées de produits de corrosion dans le métal : inclusion + oxyde autour de l'inclusion

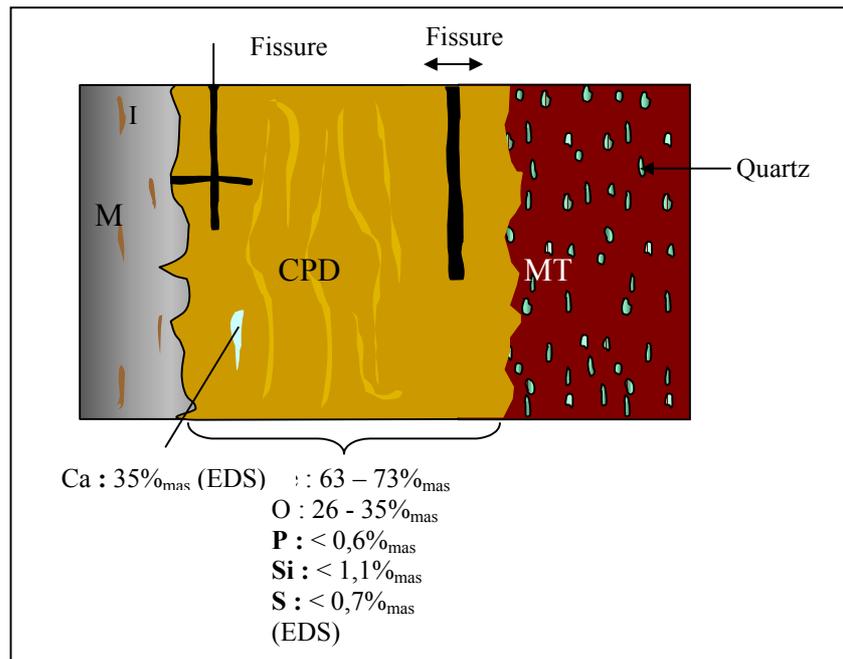
Elt	1		2	
	Produits de corrosion	Inclusion	Produits de corrosion	Inclusion
<b>O</b>	24	46	25	41
<b>Mg</b>	0,1	0,6	-	0,7
<b>Al</b>	0,3	5,9	0,1	4,5
<b>Si</b>	0,7	30	0,5	24
<b>P</b>	0,3	0,6	0,2	0,7
<b>S</b>	0,7	0,4	0,4	0,3
<b>Cl</b>	-	-	11,4	0,3
<b>K</b>	0,2	2,5	0,1	3,6
<b>Ca</b>	0,3	2,5	0,2	3,0
<b>Mn</b>	0,2	1,3	0,1	2,3
<b>Fe</b>	74	10	62	19
<b>Total</b>	100	100	100	100

### Typologie de la corrosion

- **Marqueurs**  
**Internes :** non détectés  
**Externes :** grains de quartz
- **Produits exogènes dans les CPD**  
**Phosphore :** localement dans les CPD jusqu'à 0,6%<sub>mas</sub> (EDS)  
**Silicium :** localement, jusqu'à 1,1%<sub>mas</sub> (EDS)  
**Calcium :** sous forme de petits agrégats, jusqu'à 35%<sub>mas</sub>  
**Soufre :** localement, jusqu'à 0,7%<sub>mas</sub> (EDS)
- **Analyses élémentaire des CPD**  
Profil EPMA du métal (d = 0 µm) vers le MT (d = 2700 µm)



- **Schéma récapitulatif**



### Vitesses de corrosion

- **Épaisseurs**

CPD (épaisseurs en  $\mu\text{m}$ )

Mesure	E CPD	E equi CPD	E moy	Eequi moy
1	403	193	1155	552
2	1907	912		

- **Vitesses**

Mesure	VCPD	Vmoy
1	0,2	0,7
2	1,1	

$V_{\text{max}} = 1,1 \mu\text{m}/\text{an}$

$V_{\text{moy}} = 0,7 \mu\text{m}/\text{an}$

### Cab 2b

**Description**

Clou

**Découpe**



5 mm

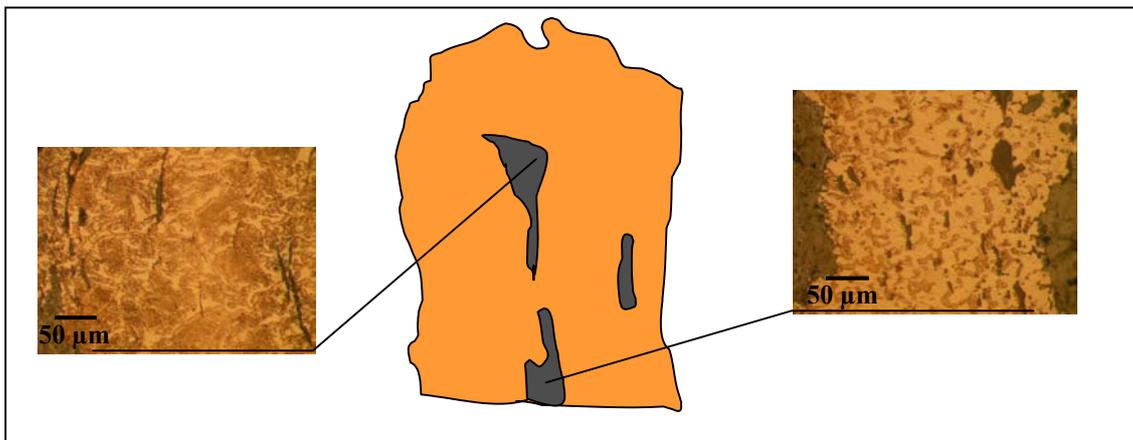
Surface observée



2 mm

**Substrat métallique**

- **Eléments mineurs**  
Carbone : matrice ferrito-perlitique

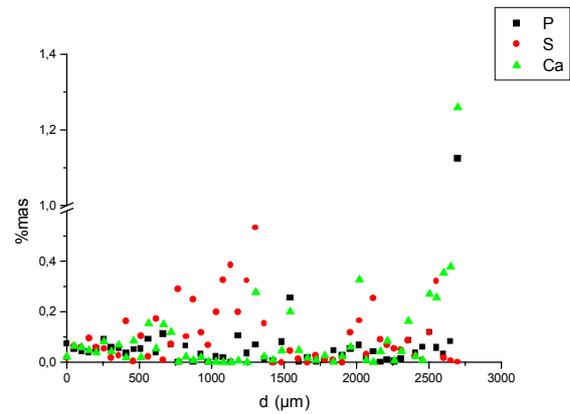
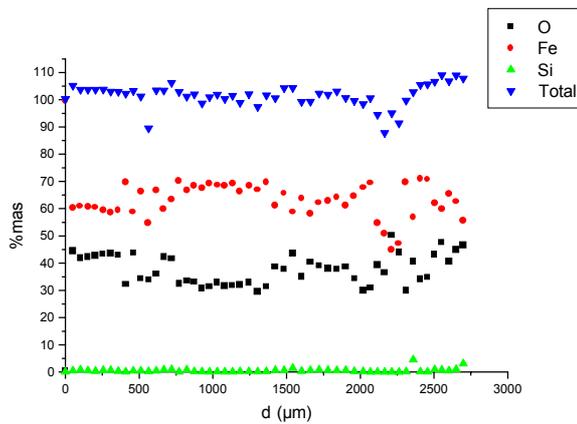


- **Particules de seconde phase**  
Inclusions : propreté inclusionnaire moyenne  
analyses EDS (%<sub>mas</sub>)

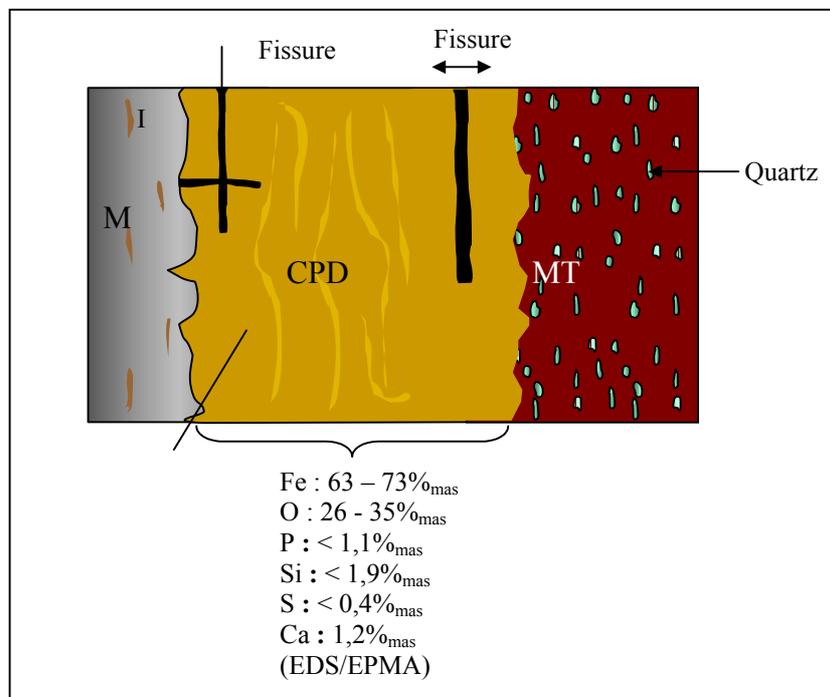
Elt	Incl1	Incl2	Incl3	Incl4	Incl5	Incl6
<b>O</b>	34	57	34	41	34	33
<b>Mg</b>	0,7	0,4	1,0	1,0	0,5	0,3
<b>Al</b>	3,2	2,4	3,0	4,3	2,5	2,4
<b>Si</b>	16	14	15	25	14	14
<b>P</b>	-	-	-	-	0,6	0,4
<b>S</b>	-	-	-	-	0,5	0,3
<b>Cl</b>	-	-	-	1,2	3,4	0,3
<b>K</b>	2,4	1,9	3,5	4,1	2,3	2,7
<b>Ca</b>	2,0	1,5	5,5	3,1	2,3	2,3
<b>Ti</b>	-	-	-	-	0,5	0,5
<b>Mn</b>	1,7	1,0	3,4	3,4	1,8	2,4
<b>Fe</b>	40	22	34	17	37	41
<b>Total</b>	100	100	100	100	100	100

**Typologie de la corrosion**

- **Marqueurs**  
Internes : inclusions  
Externes : grains de quartz
- **Produits exogènes dans les CPD**  
Phosphore : localement dans les CPD jusqu'à 1,1%<sub>mas</sub> (EPMA)  
Silicium : localement, jusqu'à 1,9%<sub>mas</sub> (EDS)  
Calcium : localement, jusqu'à 1,2%<sub>mas</sub> (EPMA)  
Soufre : localement, jusqu'à 0,4%<sub>mas</sub> (EPMA)
- **Analyses élémentaires dans les CPD**  
Profil EPMA du métal (d = 0 µm) vers le sol



• **Schéma récapitulatif**



**Vitesses de corrosion**

- Epaisseurs  
CPD

Mesure	E CPD	E equi CPD	Emoy	Eequi moy
1	412	197	512	245
2	380	182		
3	533	255		
4	587	281		
5	147	70		
6	160	77		
7	109	52		
8	160	77		
9	867	414		
10	947	453		
11	1333	638		

- Vitesses

Mesure	VCPD	Vmoy
1	0,3	0,3
2	0,2	
3	0,3	
4	0,4	
5	0,1	
6	0,1	
7	0,1	
8	0,1	
9	0,5	
10	0,6	
11	0,8	

$V_{max} = 0,8 \mu\text{m}/\text{an}$

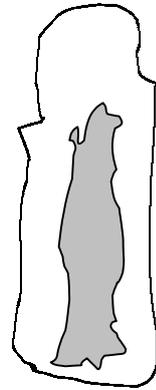
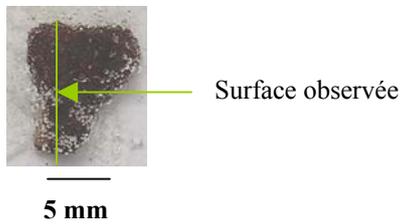
$V_{moy} = 0,3 \mu\text{m}/\text{an}$

## Cab 5

### Description

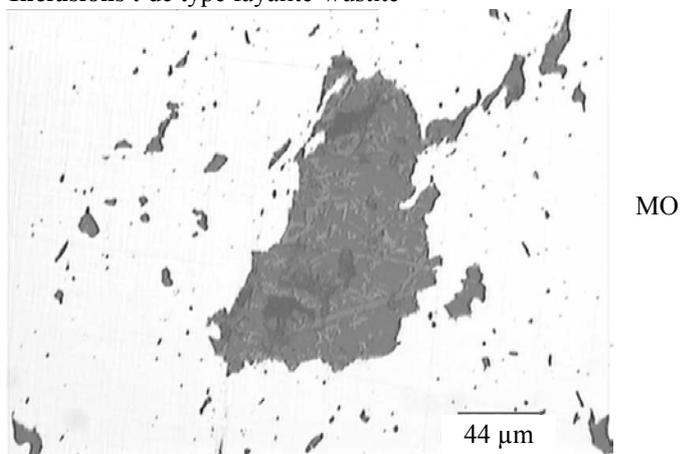
Clou

### Découpe



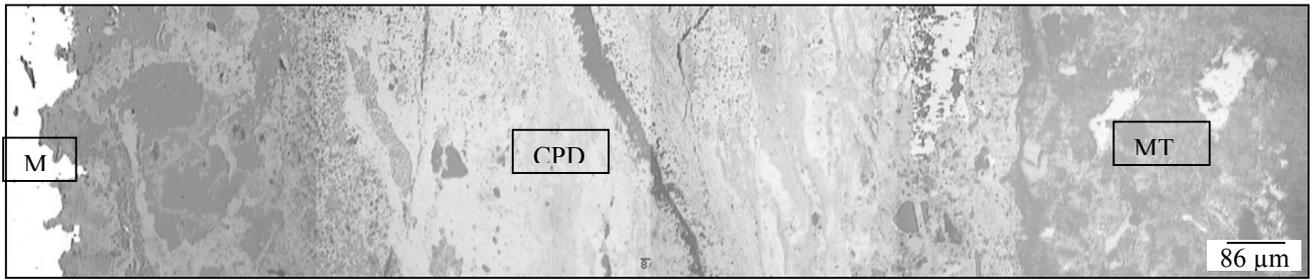
### Substrat métallique

- **Eléments mineurs**  
Carbone : ferrite
- **Particules de seconde phase**  
Inclusions : de type fayalite-wüstite

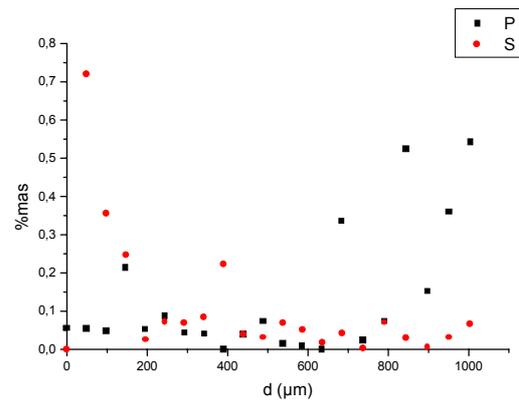
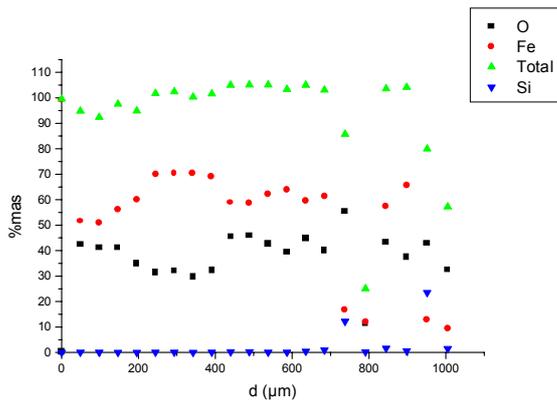


### Typologie de la corrosion

- **Marqueurs**  
Internes : inclusions  
Externes : grains de quartz
- **Morphologie des CPD**  
Aspect marbré : MO

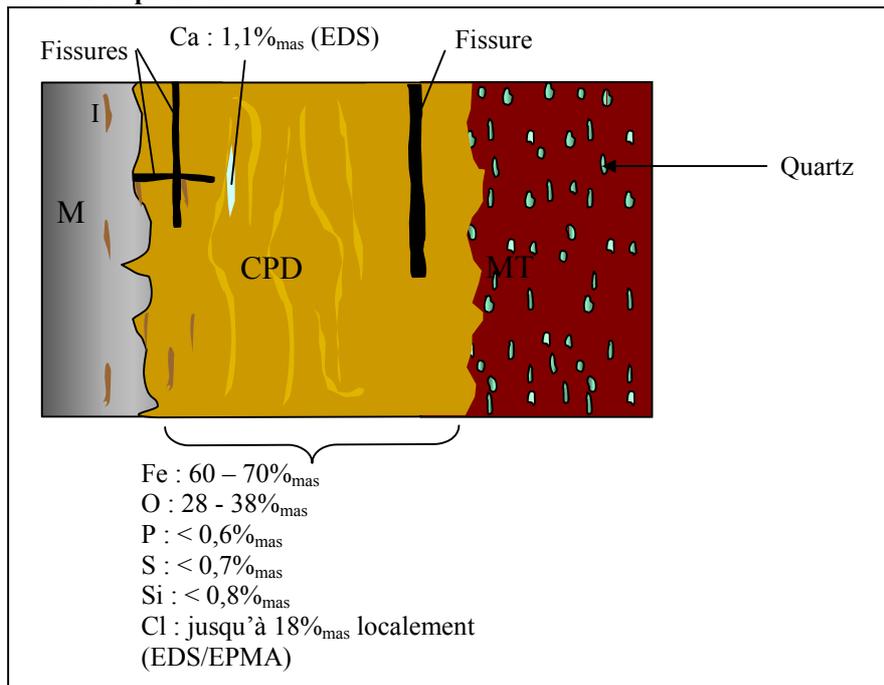


- Analyse élémentaire des CPD**  
 Profil EPMA du métal ( $d = 0 \mu\text{m}$ ) vers le MT ( $d = 700 \mu\text{m}$ )



- Produits exogènes dans les CPD**  
**Phosphore** : jusqu'à  $0,6\%_{\text{mas}}$  (EPMA)  
**Soufre** : jusqu'à  $0,7\%_{\text{mas}}$  (EPMA)  
**Silicium** : jusqu'à  $0,8\%_{\text{mas}}$  (EDS)  
**Chlore** : très localement jusqu'à  $18\%_{\text{mas}}$  (EDS)  
**Calcium** : dans des agrégats, jusqu'à  $1,1\%_{\text{mas}}$  (EDS)

- Schéma récapitulatif**



**Vitesses de corrosion**

- **Epaisseurs  
CPD**

Mesure	E CPD	E equi CPD	Emoy	Eequi moy
1	925	442	860	411
2	907	434		
3	987	472		
4	867	414		
5	960	459		
6	973	465		
7	581	278		
8	680	325		

- **Vitesses**

Mesure	VCPD	Vmoy
1	0,6	0,5
2	0,5	
3	0,6	
4	0,5	
5	0,6	
6	0,6	
7	0,4	
8	0,4	

$V_{max} = 0,6 \mu\text{m}/\text{an}$

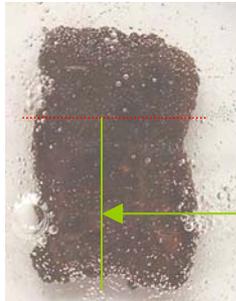
$V_{moy} = 0,5 \mu\text{m}/\text{an}$

## Cab 14

### Description

Lopin

### Découpe

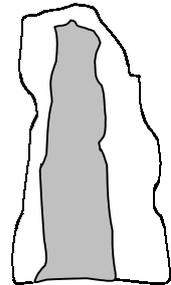


1 cm

Surface observée



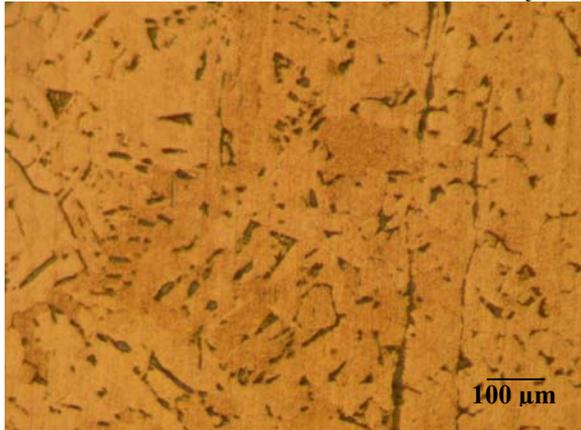
3 mm



### Substrat métallique

- Eléments mineurs**

**Carbone** : < 0,02 – 0,1%<sub>mas</sub>, ferrite, carbures au joints de grains



Attaque Nital, MO

**Phosphore** : présence de structures fantômes

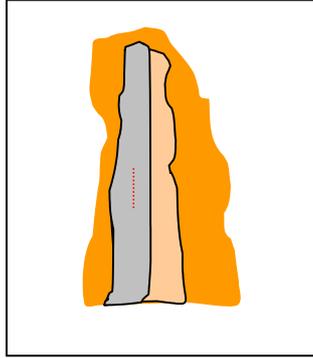
- Particules de seconde phase**

**Inclusions** : fines et allongées

Analyses EDS (%<sub>mas</sub>)

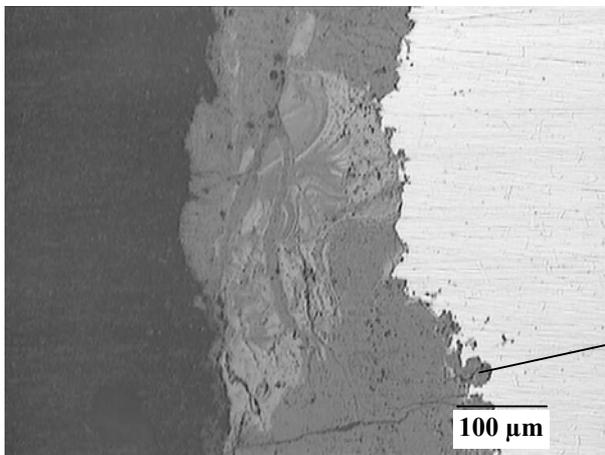
Elt	Incl1	Incl1	Incl3	Incl4	Incl5
O	42	41	31	32	37
Mg	1,4	1,7	0,2	0,3	0,8
Al	2,7	3,0	0,8	1,0	1,2
Si	33	32	13	13	18
P	-	-	2,8	3,5	0,3
S	-	-	0,5	0,5	0,3
Cl	-	-	0,3	0,3	2,7
K	6,7	6,8	1,6	1,9	1,2
Ca	5,3	5,0	1,9	2,1	2,0
Mn	-	-	2,6	2,5	1,0
Fe	9,7	9,9	46	43	35
Total	100	100	100	100	100

- **Schéma récapitulatif**



### Typologie de la corrosion

- **Corrosion localisée**  
Avancée locales sans cause identifiée

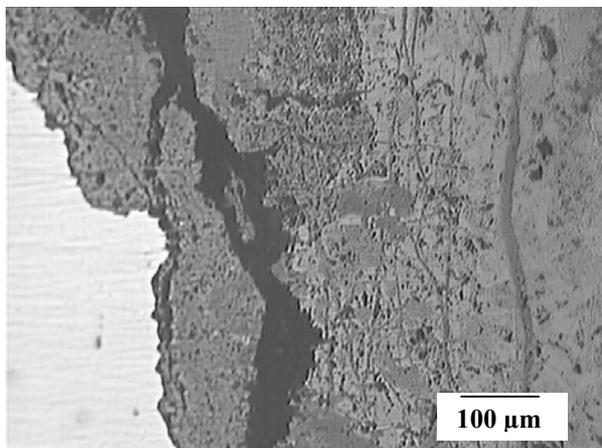


MO

« Boursouflure »

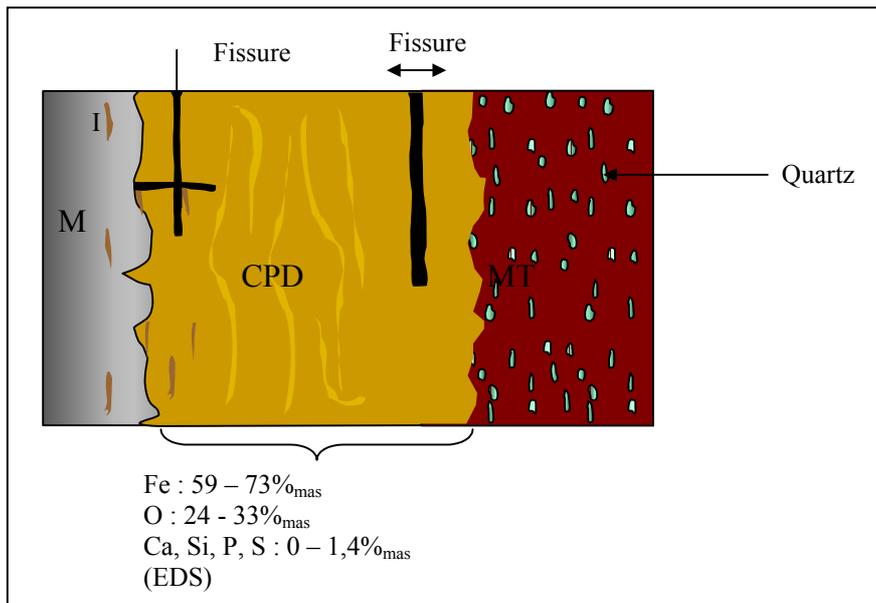
- **Marqueurs**  
Internes : inclusions  
Externes : grains de quartz
- **Produits exogènes dans les CPD**  
**Phosphore** : présence de phosphore relevée localement dans les CPD (jusqu'à 1,3%<sub>mas</sub>)  
**Silicium** : localement, jusqu'à 1%<sub>mas</sub>  
**Calcium** : localement, jusqu'à 1,4%<sub>mas</sub>  
**Soufre** : localement, jusqu'à 0,8%<sub>mas</sub>

- **Morphologie des CPD**



MO

- Schéma récapitulatif



### Vitesses de corrosion

- Epaisseurs

#### CPD

Mesure	E CPD	E equi CPD	Emoy	Eequi moy
1	768	367	771	369
2	917	439		
3	996	476		
4	920	440		
5	587	281		
6	440	210		

- Vitesses

Mesure	VCPD	Vmoy
1	0,5	0,5
2	0,6	
3	0,6	
4	0,6	
5	0,4	
6	0,3	

V<sub>max</sub> = 0,6 µm/an

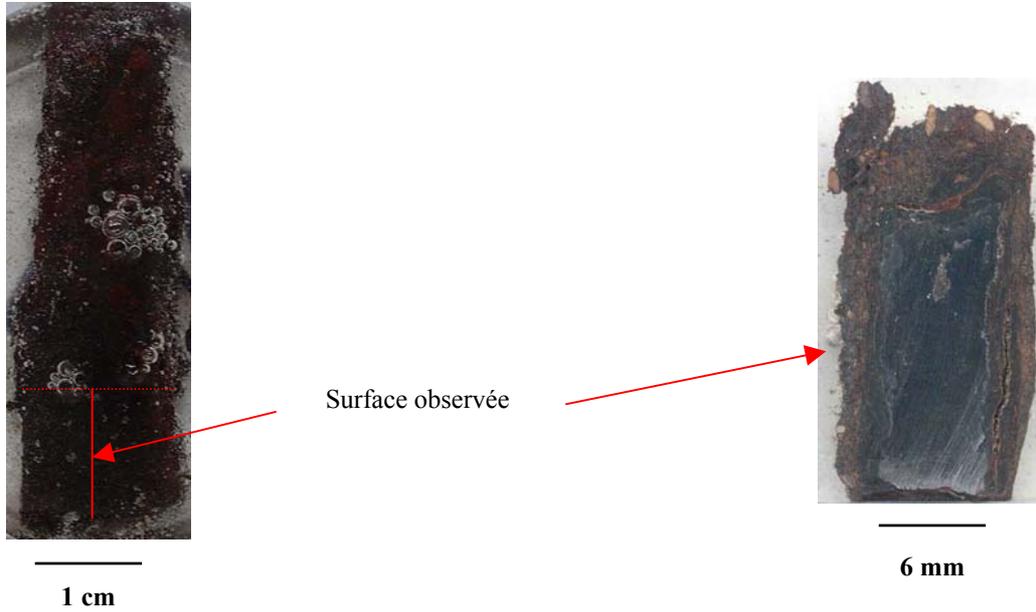
V<sub>moy</sub> = 0,5 µm/an

## Cab 15

### Description

Lopin

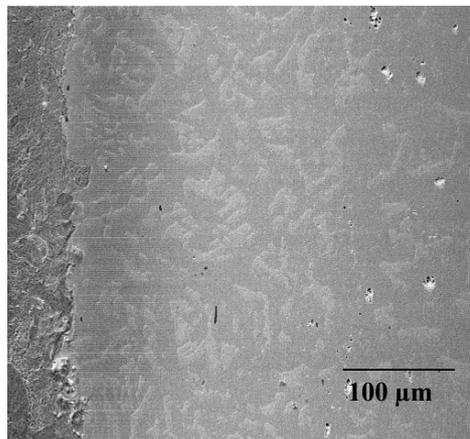
### Découpe



Lopin de fer de longueur 5 cm et de section rectangulaire (13x5 mm<sup>2</sup>).

### Substrat métallique

- **Éléments mineurs**  
**Carbone** : matrice ferrito-perlitique (environ 0,1%<sub>mas</sub>), répartition homogène



Attaque Nital, MEB

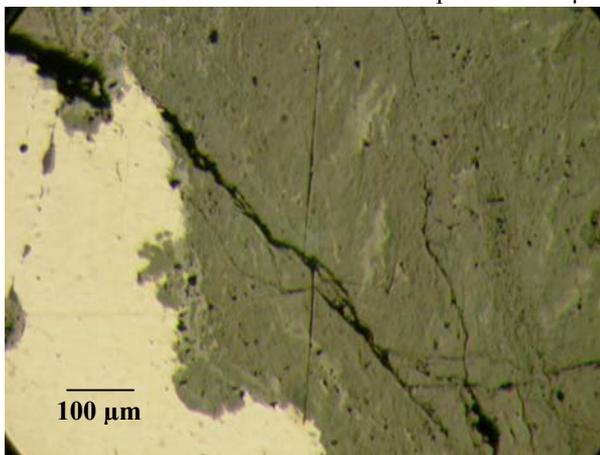
- **Particules de seconde phase**  
**Inclusions** : de type fayalite-wüstite

Analyses EDS (%<sub>mas</sub>)

Elt	1	2	3
O	43	38	38
Mg	-	0,7	0,9
Al	51	5,2	5,1
Si	0,3	23	23
P	0,2	1,0	0,6
S	0,2	0,4	0,4
K	0,1	3,7	3,5
Ca	0,1	3,9	4,3
Mn	0,2	3,0	3,2
Fe	4,8	21	21
<b>Total</b>	100	100	100

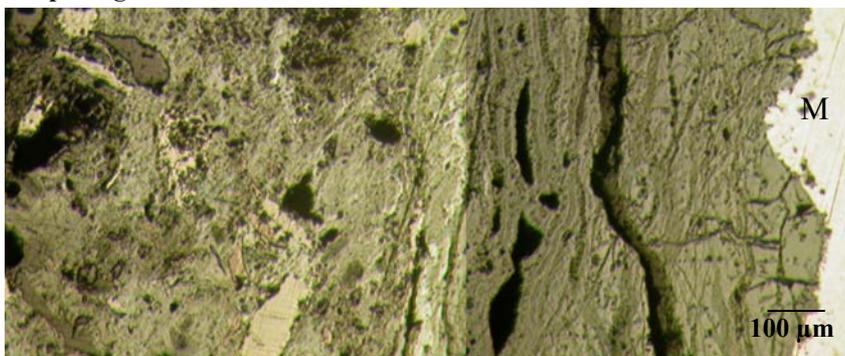
### Typologie de la corrosion

- **Corrosion localisée**  
Avancée locales sans cause identifiée :  $p_{max} = 120 \mu m$



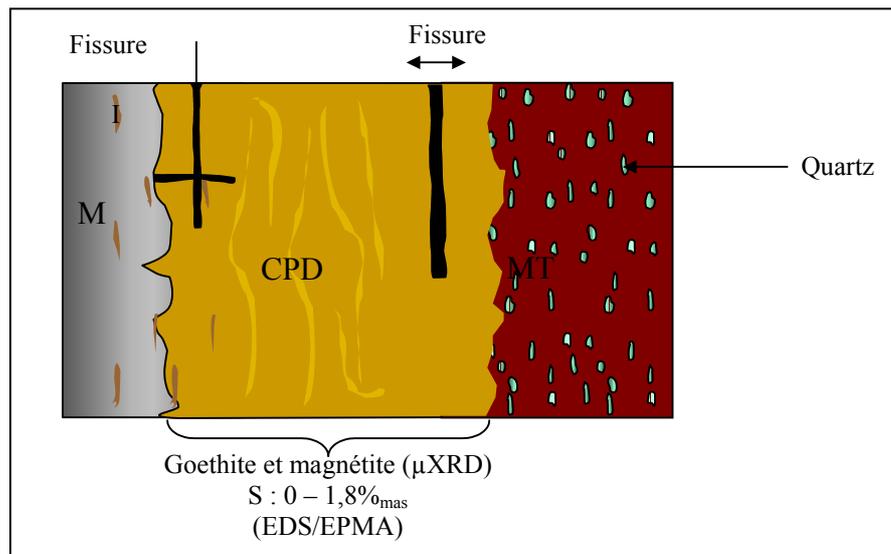
MO

- **Marqueurs**  
**Internes** : inclusions  
**Externes** : grains de quartz
- **Produits exogènes dans les CPD**  
**Phosphore** : présence de phosphore relevée localement dans les CPD (jusqu'à 0,4%<sub>mas</sub>)  
**Soufre** : localement, jusqu'à 1,8%<sub>mas</sub>
- **Morphologie des CPD**



Fissures parallèles et perpendiculaires à l'interface métal/CPD

- **Schéma récapitulatif**



### Vitesses de corrosion

- **Epaisseurs CPD**

Mesure	E CPD	Emoy	E equi CPD	Eequi moy
1	477	514	228	246
2	622		297	
3	465		222	
4	461		220	
5	581		278	
6	477		228	

- **Vitesses**

Mesure	VCPD	Vmoy
1	0,3	0,3
2	0,4	
3	0,3	
4	0,3	
5	0,4	
6	0,3	

Vmax = 0,4 μm/an  
Vmoy = 0,3 μm/an

## Cab 16

### Description

Lopin de fer de longueur 5,5 cm et de section rectangulaire (11 x 5 mm<sup>2</sup>)

### Découpe



1 cm

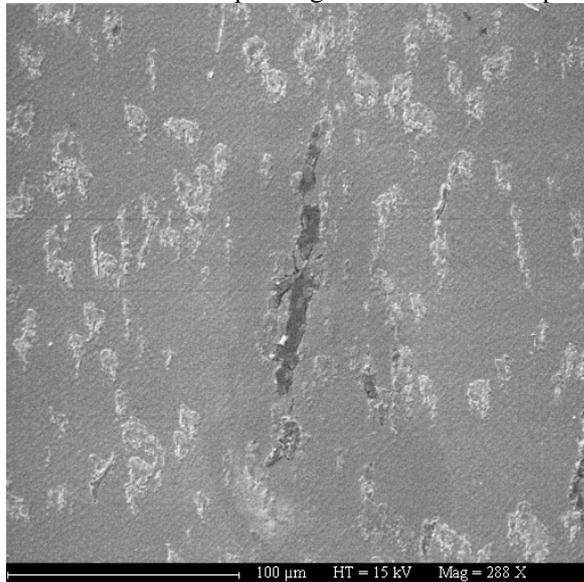
Surface observée



7 mm

### Substrat métallique

- **Eléments mineurs**  
Carbone : matrice à perlite globulaire et ferrite équiaxe



Phosphore, soufre, manganèse : dosages EPMA (%<sub>mas</sub>)

	1	2	3	4
<b>P</b>	-	-	0,035	0,028
<b>S</b>	-	0,015	-	0,007
<b>Mn</b>	0,052	-	0,025	-

- **Particules de seconde phase**  
Inclusions : dosage EDS (%<sub>mas</sub>)

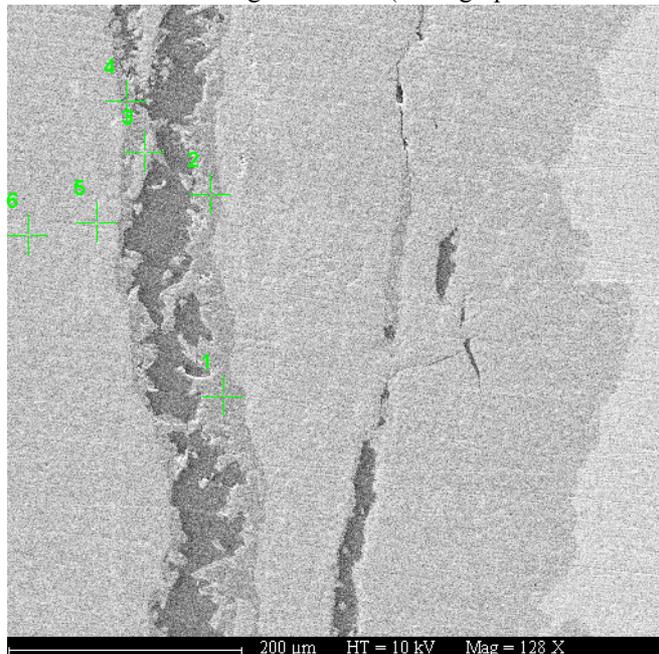
Elt	1	2	3	4
<b>O</b>	38	40	38	36
<b>Mg</b>	1,7	2,3	1,3	1,5
<b>Al</b>	4,0	4,4	4,1	3,3
<b>Si</b>	19	22	17	16
<b>P</b>	-	0,3	0,5	0,4
<b>K</b>	2,3	3,1	2,6	2,5
<b>Ca</b>	6,5	6,2	6,0	5,0
<b>Mn</b>	6,7	8,0	5,7	6,7
<b>Fe</b>	23	13	25	28
<b>Total</b>	100	100	100	100

### Typologie de la corrosion

- **Marqueurs**  
Internes : inclusions  
Externes : grains de quartz
- **Produits exogènes dans les CPD**  
**Calcium** : présent sous forme de liserés (jusqu'à 20  $\mu\text{m}$  d'épaisseur) de calcite ou de carbonates mixtes de calcium de fer et de magnésium (analyses  $\mu\text{Raman}$  et EDS)

Elt	6	7
<b>O</b>	53	53
<b>Mg</b>	0,8	1,4
<b>Si</b>	0,4	0,4
<b>P</b>	0,7	0,6
<b>S</b>	0,4	0,4
<b>Ca</b>	41	40
<b>Fe</b>	3,8	4,1
<b>Total</b>	100,00	100,00

Calcium détecté le long de fissures (micrographie MEB et analyses EDS)



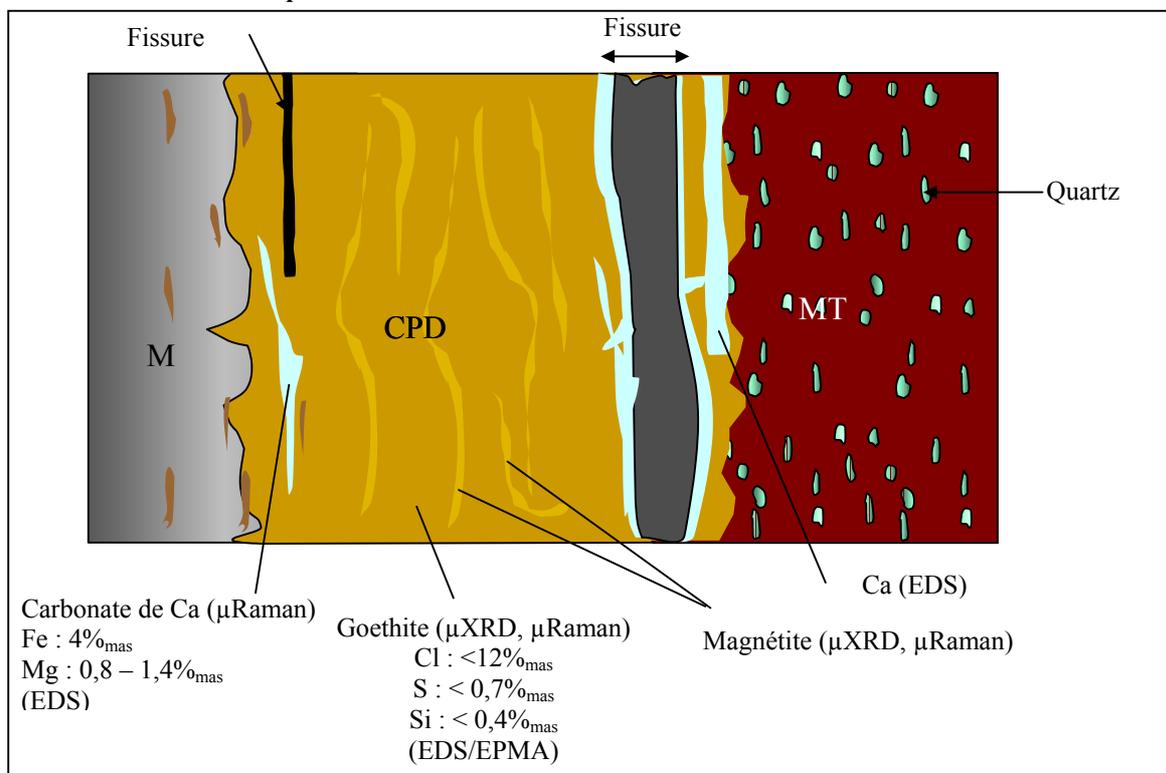
Elt	1	2	3	4	5	6
O	54	54	32	49	37	39
Mg	0,7	2,9	0,5	0,6	0,5	-
Si	-	-	0,7	1,4	0,6	0,3
P	0,7	0,6	0,5	0,9	0,4	-
Cl	-	-	-	1,49	-	-
Ca	42	40	1,3	39	0,7	0,3
Fe	2,6	2,8	65	7,9	61	60
Total	100,00	100,00	100,00	100,00	100,00	100,00

**Chlore** : jusqu'à 12%<sub>mas</sub> localement dans les CPD

**Soufre** : jusqu'à 0,7%<sub>mas</sub>

**Silicium** : jusqu'à 0,4%<sub>mas</sub>

• **Schéma récapitulatif**



**Vitesses de corrosion**

• **Epaisseurs CPD**

Mesure	E CPD	Emoy	E equi CPD	Eequi moy
1	3280	2838	1568	1357
2	2964		1417	
3	3036		1452	
4	3108		1486	
5	1800		861	

- **Vitesses**

Mesure	VCPD	Vmoy
1	2,0	1,7
2	1,8	
3	1,8	
4	1,9	
5	1,1	

$V_{\max} = 2,0 \mu\text{m/an}$

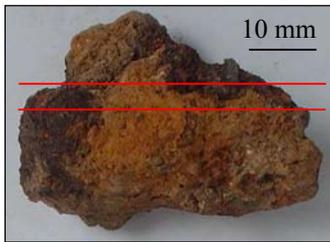
$V_{\text{moy}} = 1,7 \mu\text{m/an}$

## Cab 18

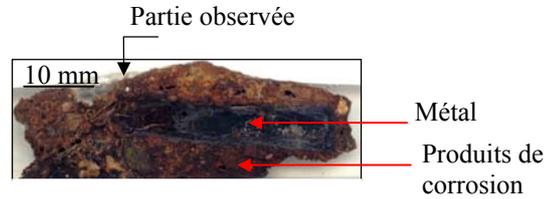
### Description

Plaque

### Découpe



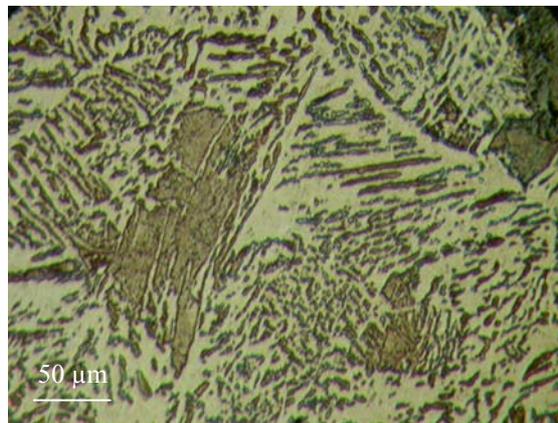
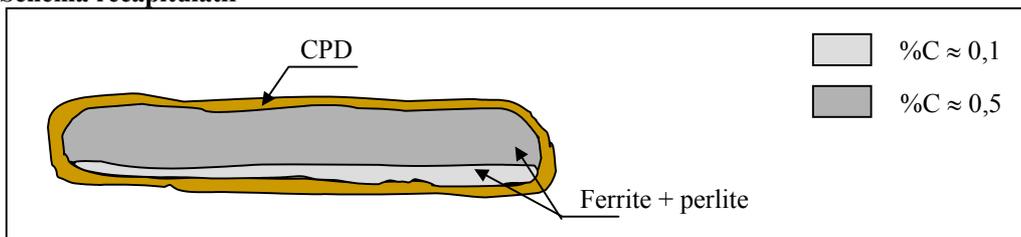
Découpe



### Substrat métallique

- **Éléments mineurs**  
**Carbone:** 0,1 – 0,5 %<sub>mas</sub>, matrice ferrito-perlitique

- **Schéma récapitulatif**

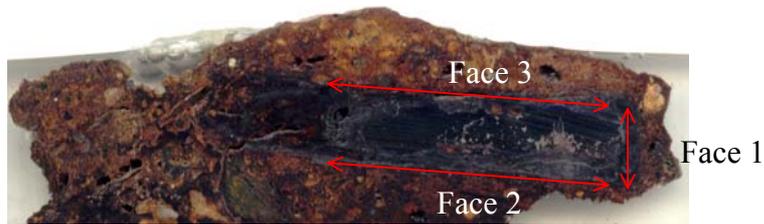


Ferrite + perlite  
 attaque nital, MO

- **Particules de seconde phase**  
**Inclusions :** bonne propreté inclusionnaire, inclusions monophasées de petite taille

**Vitesses de corrosion**

- Epaisseurs CPD



Face	Zone	Epaisseur CPD ( $\mu\text{m}$ )	Epaisseur moy des CPD	Epaisseur équivalente de métal	Epaisseur équivalente moy
1	1	1240	1130	592	540
	2	1020		488	
2	3	1380	1180	660	564
	4	900		430	
	5	1500		718	
	6	840		402	
	7	1280		612	
3	8	860	740	412	354
	9	640		306	
	10	460		220	
	11	760		364	
	12	980		468	

- Vitesses

Face	Zone	Vitesse CPD	Vitesse CPD moy
1	1	0,7	0,7
	2	0,6	
2	3	0,8	0,7
	4	0,5	
	5	0,9	
	6	0,5	
	7	0,8	
3	8	0,5	0,4
	9	0,4	
	10	0,3	
	11	0,5	
	12	0,6	

$V_{\text{max}} = 0,8 \mu\text{m}/\text{an}$

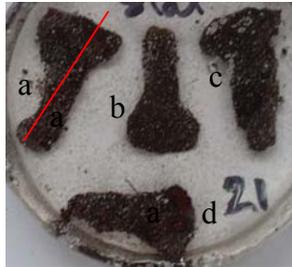
$V_{\text{moy}} = 0,6 \mu\text{m}/\text{an}$

## Cab 21 a

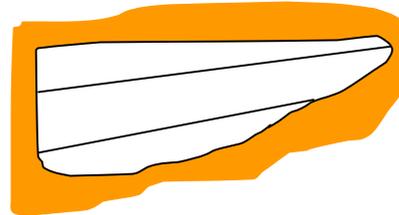
### Description

Clou

### Découpe



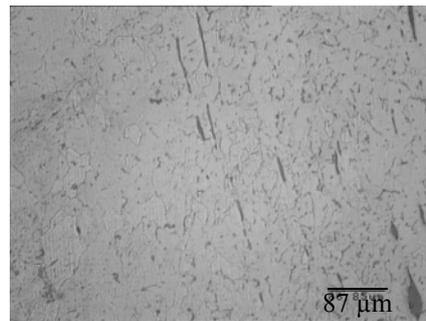
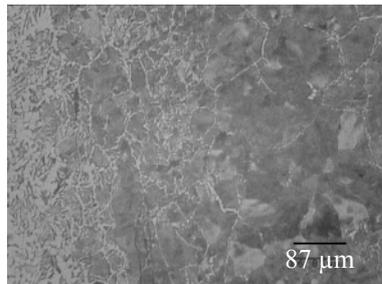
↔  
3 cm



↔  
7 mm

### Substrat métallique

- **Éléments mineurs**  
**Carbone** : perlite et ferrite, structure en bandes ( $< 0,02 - 0,8\%_{\text{mas}}$ )

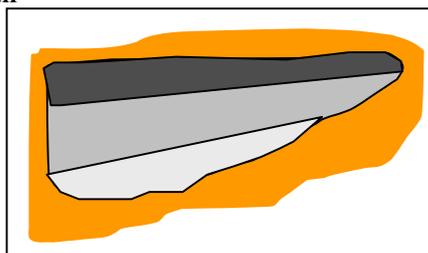


- **Structure**  
**Particules de seconde phase : Inclusions**

Analyses EDS ( $\%_{\text{mas}}$ )

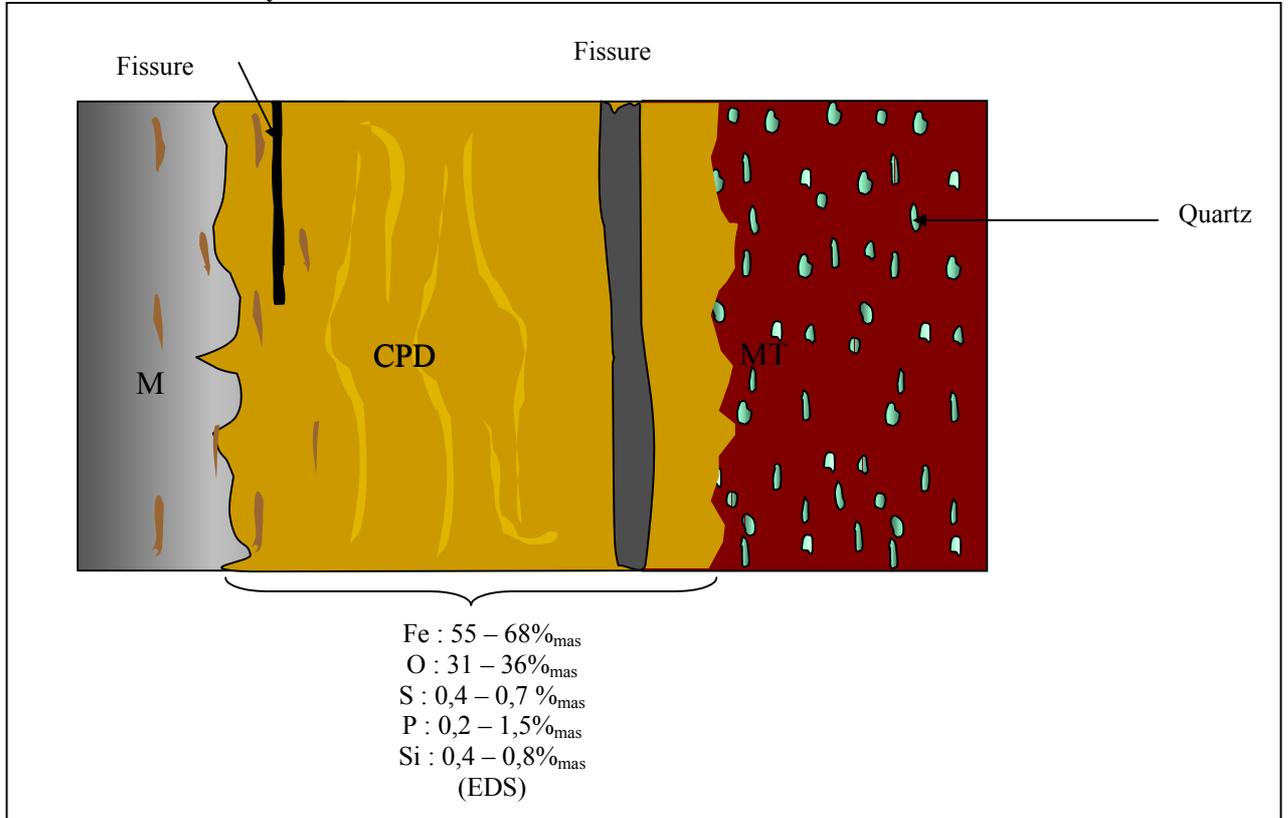
Elt	1	2
<b>O</b>	38	33
<b>Mg</b>	1,4	0,9
<b>Al</b>	2,1	1,0
<b>Si</b>	8,2	4,1
<b>P</b>	1,3	0,5
<b>S</b>	-	0,4
<b>K</b>	0,9	0,7
<b>Ca</b>	4,3	2,5
<b>Mn</b>	10	4,5
<b>Fe</b>	34	53

- **Schéma récapitulatif**



**Typologie de la corrosion**

- **Marqueurs**  
**Internes** : inclusions  
**Externes** : grains de quartz
- **Schéma de synthèse**



**Vitesses de corrosion**

- **Epaisseurs CPD**

• Mesure	E CPD	E equi CPD	Emoy	Eequi moy
1	79	38	290	139
2	196	94		
3	248	119		
4	145	69		
5	88	42		
6	260	124		
7	367	175		
8	741	354		
9	440	210		
10	324	155		
11	239	114		
12	244	117		
13	397	190		

- Vitesses

Mesure	VCPD	Vmoy
1	0,1	0,2
2	0,1	
3	0,2	
4	0,1	
5	0,1	
6	0,2	
7	0,2	
8	0,4	
9	0,3	
10	0,2	
11	0,1	
12	0,2	
13	0,2	

$V_{\max} = 0,4 \mu\text{m}/\text{an}$

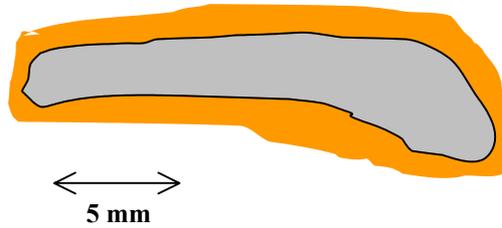
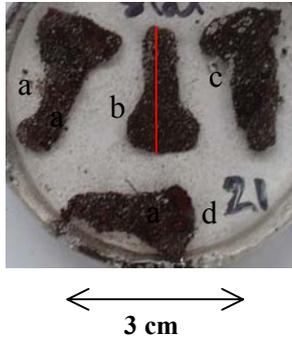
$V_{\text{moy}} = 0,2 \mu\text{m}/\text{an}$

## Cab 21 b

### Description

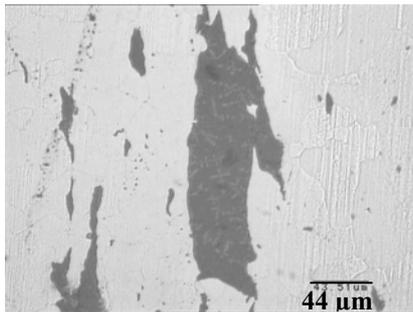
Clou

### Découpe



### Substrat métallique

- **Eléments mineurs**  
Carbone : < 0,02 – 0,1
- **Structure**  
**Particules de seconde phase :** Inclusions de type fayalite – wüstite

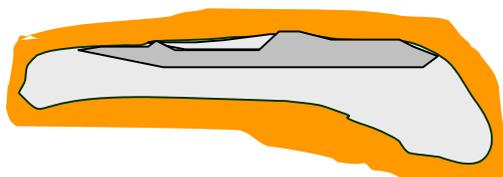


MO

Dosages EDS (%<sub>mas</sub>)

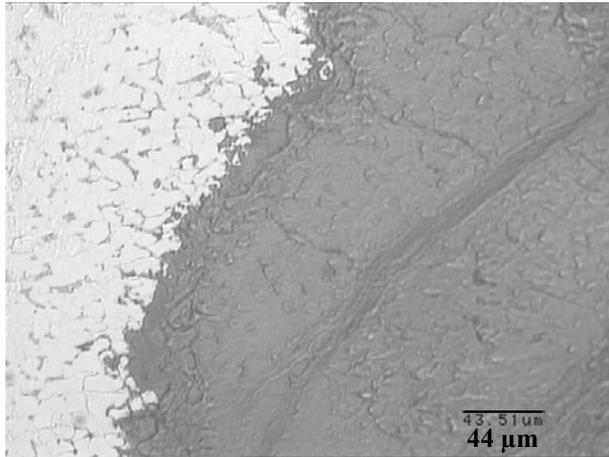
Elt	1	2
<b>O</b>	32	29
<b>Mg</b>	0,7	0,7
<b>Al</b>	3,4	3,4
<b>Si</b>	14	13
<b>P</b>	2,0	1,5
<b>K</b>	3,0	3,3
<b>Ca</b>	2,7	2,6
<b>Mn</b>	3,1	3,0
<b>Fe</b>	40	43
<b>Total</b>	100	100

- **Schéma récapitulatif**

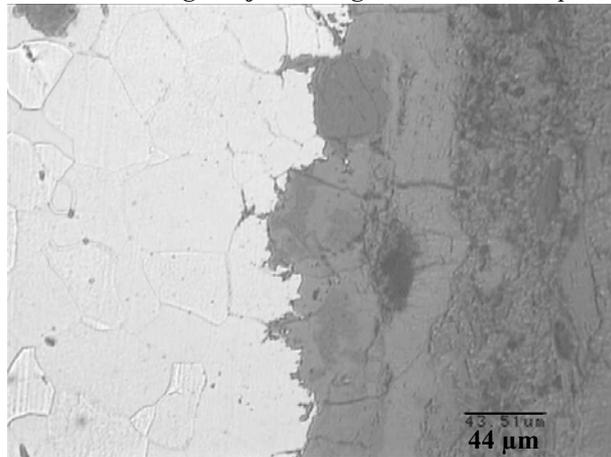


**Typologie de la corrosion**

- **Corrosion localisée**  
**corrosion préférentielle : perlite à l'interface métal/CPD**

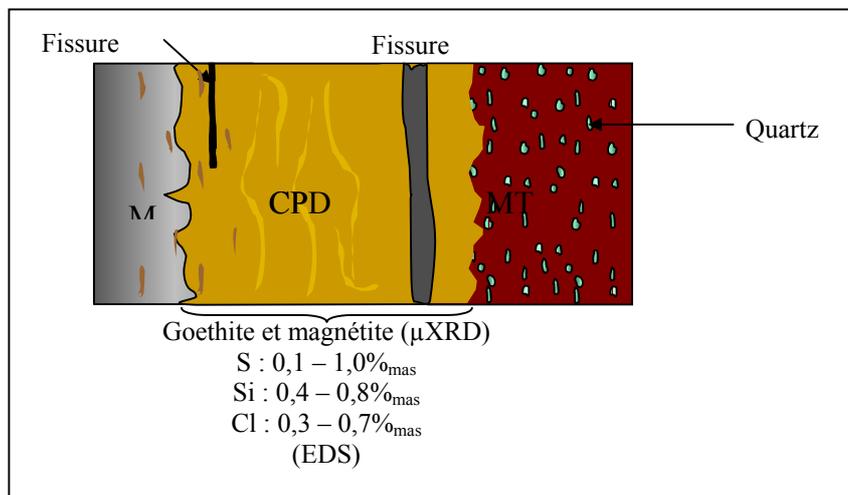


**corrosion le long des joints de grain : zone ferritique**



- **Marqueurs**  
**Internes : inclusions**  
**Externes : grains de quartz**

- **Schéma récapitulatif**



**Vitesses de corrosion**

- **Epaisseurs CPD**

Mesure	E CPD	E equi CPD	Emoy	Eequi moy
1	427	204	503	241
2	547	261		
3	320	153		
4	325	156		
5	303	145		
6	264	126		
7	252	120		
8	656	314		
9	671	321		
10	685	328		
11	293	140		
12	947	453		
13	853	408		

- **Vitesses**

Mesure	VCPD	Vmoy
1	0,3	0,3
2	0,3	
3	0,2	
4	0,2	
5	0,2	
6	0,2	
7	0,2	
8	0,4	
9	0,4	
10	0,4	
11	0,2	
12	0,6	
13	0,5	

Vmax = 0,6 µm/an

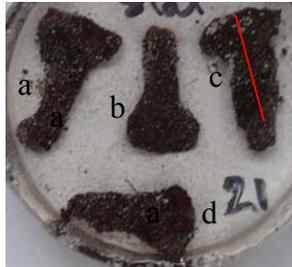
Vmoy = 0,3 µm/an

## Cab 21 c

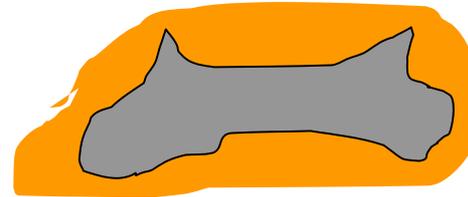
### Description

Clou

### Découpe



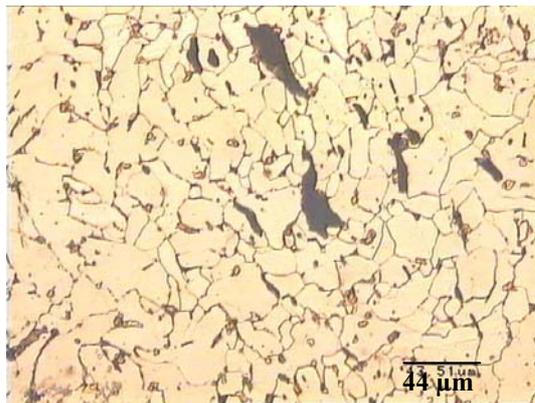
↔  
3 cm



↔  
5 mm

### Substrat métallique

- **Eléments mineurs**  
**Carbone** : matrice ferrito-perlitique (<0,02 – 0,1%<sub>mas</sub>)



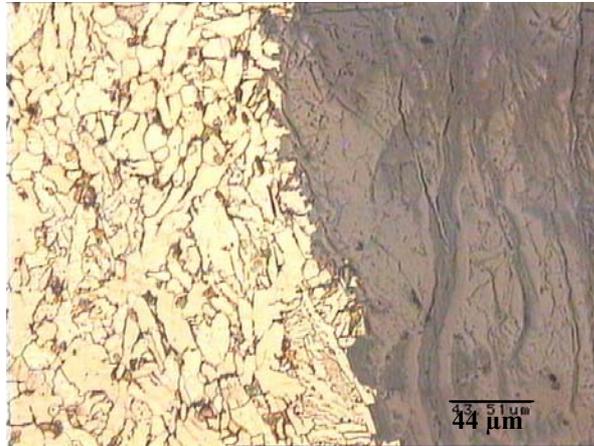
- **Structure**  
**Particules de seconde phase** : Inclusions de type fayalite – wüstite

Dosage EDS (%<sub>mas</sub>)

<b>Elt</b>	<b>1</b>
<b>O</b>	36
<b>Mg</b>	0,9
<b>Al</b>	4,5
<b>Si</b>	17
<b>K</b>	3,1
<b>Ca</b>	2,0
<b>Mn</b>	1,9
<b>Fe</b>	35
<b>Total</b>	100

**Typologie de la corrosion**

- **Corrosion localisée**  
**Avancées locales le long des carbures** (micrographie optique, attaque Nital)



**Le long d'une ligne d'inclusions (soudure) sur 3 mm** (micrographie optique, attaque Nital)

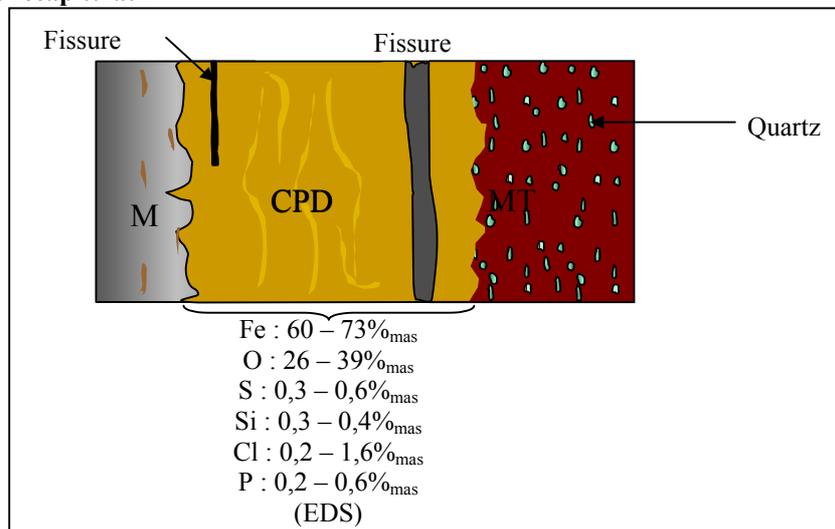


Dosages EDS (%<sub>mas</sub>)

Elt	Inclusion	Oxyde
<b>O</b>	42	37
<b>Mg</b>	1,1	0,5
<b>Al</b>	6,0	0,5
<b>Si</b>	27	1,9
<b>K</b>	3,8	0,2
<b>Ca</b>	1,8	0,3
<b>Mn</b>	2,9	0,3
<b>Fe</b>	16	58
Total	100	100

- **Marqueurs**  
**Internes** : non détectées  
**Externes** : grains de quartz

• **Schéma récapitulatif**



**Vitesses de corrosion**• **Epaisseurs****CPD**

Mesure	E CPD	E equi CPD	Emoy	Eequi moy
1	1640	784	1062	508
2	1773	848		
3	1240	593		
4	1187	567		
5	164	78		
6	303	145		
7	1128	539		

• **Vitesses**

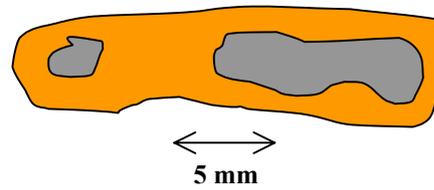
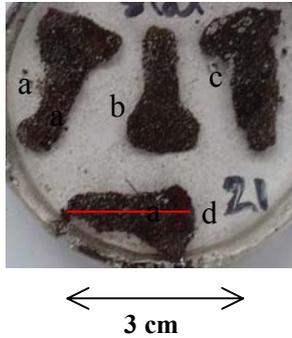
Mesure	VCPD	Vmoy
1	1,0	0,6
2	1,1	
3	0,7	
4	0,7	
5	0,1	
6	0,2	
7	0,7	

$V_{max} = 1,1 \mu\text{m}/\text{an}$

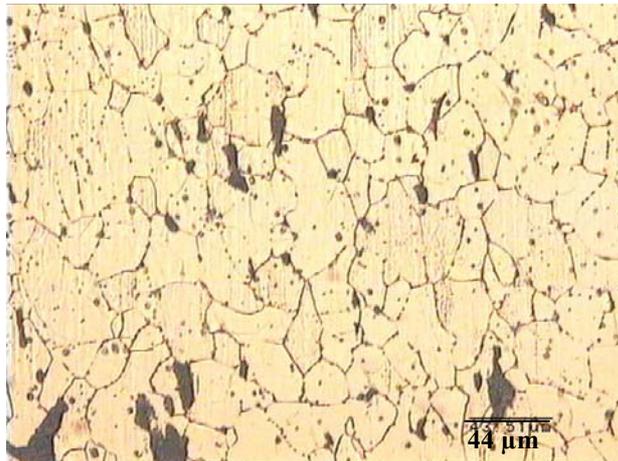
$V_{moy} = 0,6 \mu\text{m}/\text{an}$

**Cab 21 d****Description**

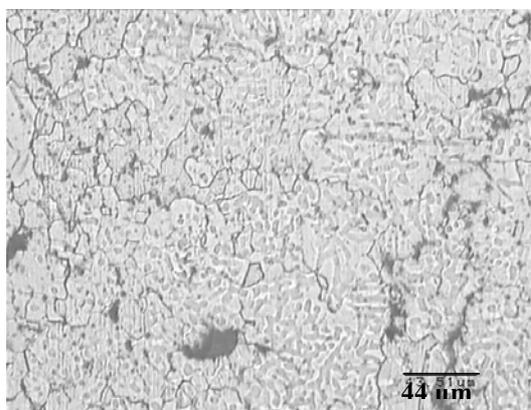
Clou

**Découpe****Substrat métallique**

- **Eléments mineurs**  
**Carbone : ferrite équiaxe**

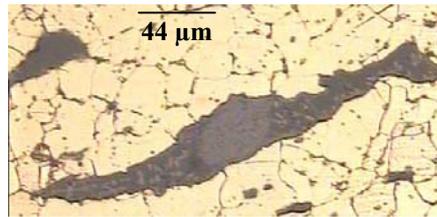


Attaque Nital, MO

**Phosphore : attaque Nital, (structure fantôme)**

Attaque Nital, MO

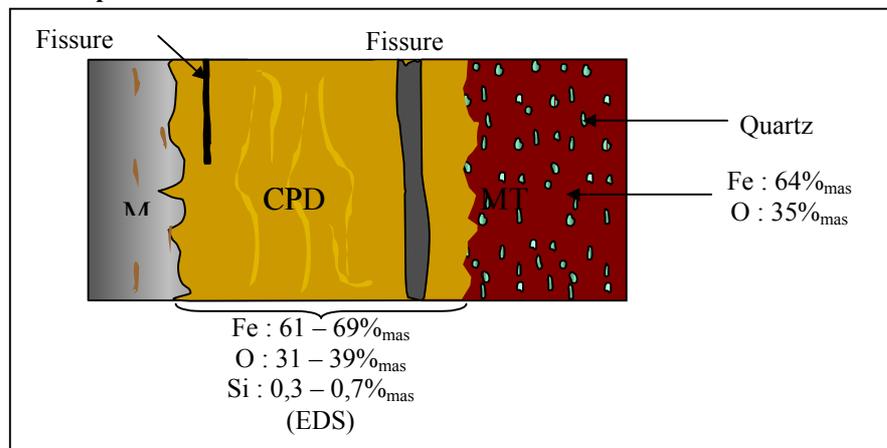
- **Structure**  
**Particules de seconde phase** : Inclusions de type fayalite – wüstite



**Typologie de corrosion**

- **Marqueurs**  
**Internes** : non détectés  
**Externes** : grains de quartz

- **Schéma récapitulatif**



**Vitesses de corrosion**

- **Epaisseurs CPD**

Mesure	E CPD	E equi CPD	Emoy	Eequi moy
1	373	179	350	167
2	373	179		
3	164	78		
4	308	147		
5	293	140		
6	269	129		
7	308	147		
8	216	103		
9	408	195		
10	316	151		
11	293	140		
12	360	172		
13	247	118		
14	497	238		
15	549	263		
16	257	123		
17	411	196		
18	508	243		
19	491	235		
20	363	173		

## • Vitesses

Mesure	VCPD	Vmoy
1	0,2	0,2
2	0,2	
3	0,1	
4	0,2	
5	0,2	
6	0,2	
7	0,2	
8	0,1	
9	0,2	
10	0,2	
11	0,2	
12	0,2	
13	0,2	
14	0,3	
15	0,3	
16	0,2	
17	0,3	
18	0,3	
19	0,3	
20	0,2	

$V_{\max} = 0,3 \mu\text{m/an}$

$V_{\text{moy}} = 0,2 \mu\text{m/an}$

## Cab 21 e

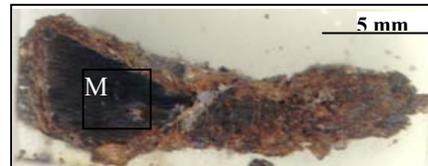
### Description

Clou

### Découpe



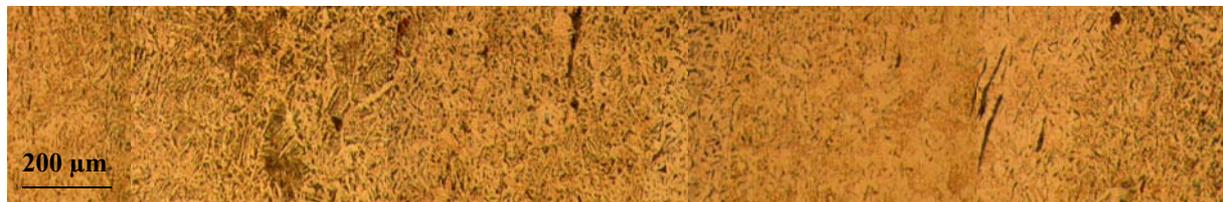
Découpe



### Substrat métallique

- **Éléments mineurs**

**Carbone** : 0,02 – 0,5 %<sub>mas</sub>, matrice ferrito-perlitique



MO, attaque Nital

**Phosphore, Silicium, Soufre** : dosages EPMA (localisation des points figure ci-contre)

d (μm)	0	300	600	900	1200	1500	1800	2100	3000
Si (ppm)	140	70	130	80	90	220	340	100	140
S (ppm)	--	100	--	--	90	80	--	--	--
P (ppm)	490	730	390	300	1510	900	1090	400	350



sur la

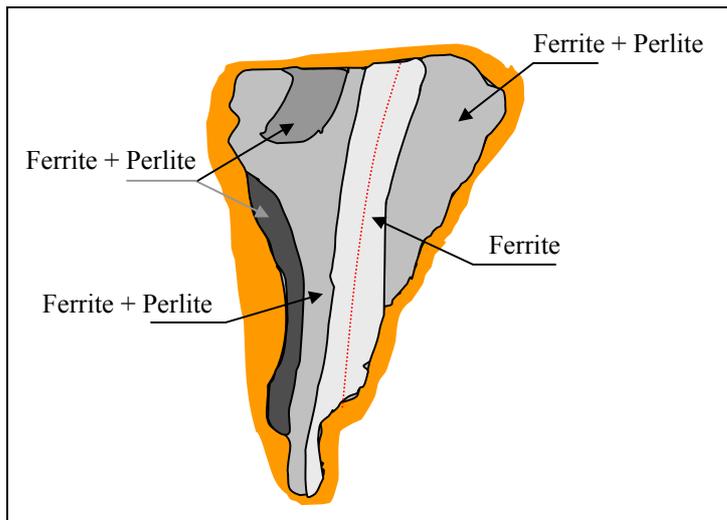
- **Particules de seconde phase**

**Inclusions** : propreté inclusionnaire moyenne, inclusions fines et allongées de type fayalite-wüstite alignées dans la bande de ferrite.

Dosages élémentaires d'inclusions de la matrice métallique (EDS/MEB)

Elt (%mas)	incl 1	incl 2	incl 3
<b>Q</b>	44	44	33
<b>Mg</b>	1,3	1,3	1,2
<b>Al</b>	6,4	6,0	2,1
<b>Si</b>	27	26	13
<b>P</b>	--	--	2,2
<b>K</b>	3,8	3,5	2,6
<b>Ca</b>	7,2	7,3	4,8
<b>Mn</b>	1,6	1,6	1,1
<b>Fe</b>	8,2	10	39
<b>Mo</b>	0,8	0,7	1,1

• **Schéma récapitulatif**

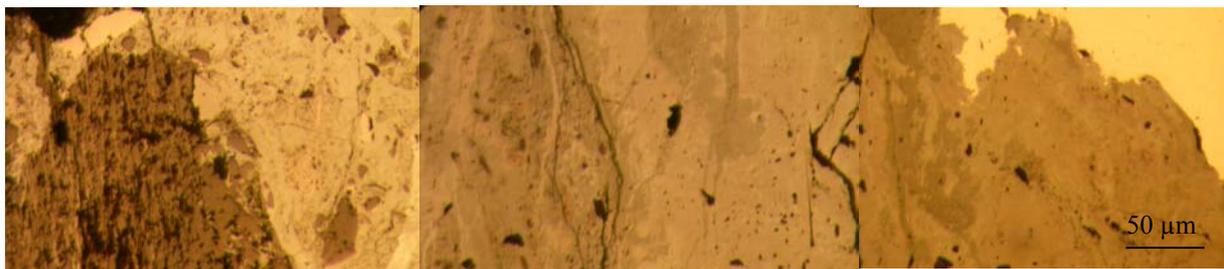


**Typologie de la corrosion**

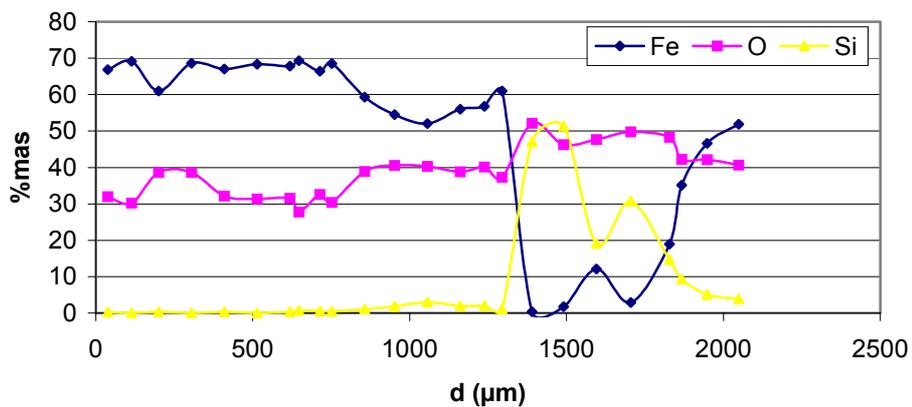
• **Analyse des CPD :**



Zone étudiée



Dosage des oxydes, profil du métal (d = 0 µm) vers le sol, EDS/MEB :



• **Marqueurs :**

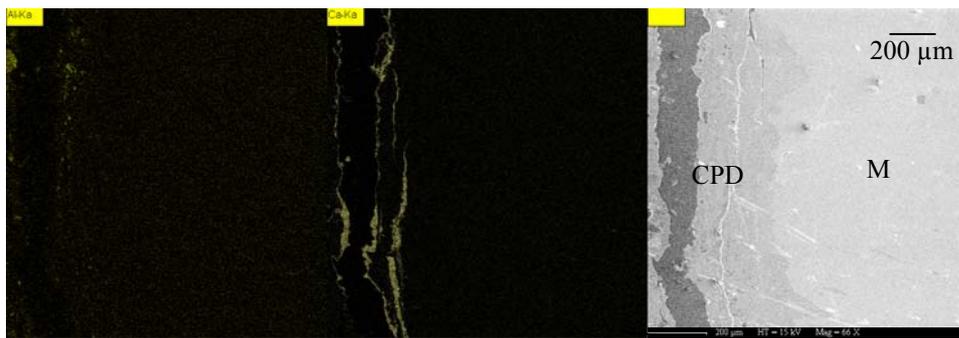
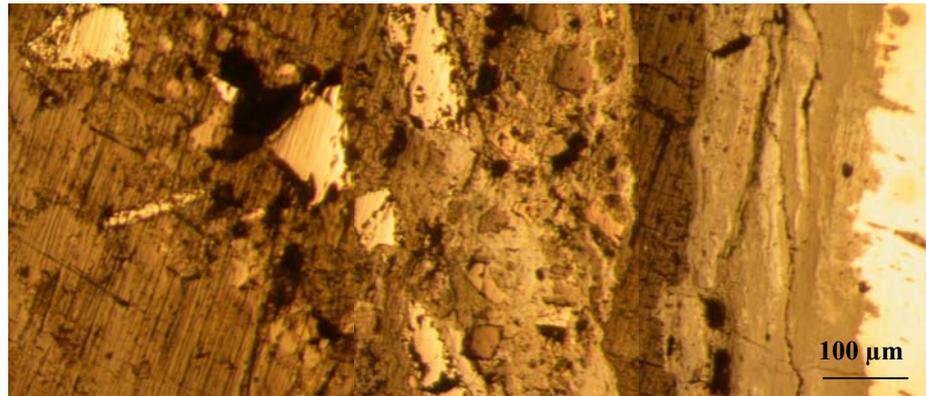
**Internes :** non détectés

**Externes :** grains de quartz

• **Produits exogènes dans les CPD**

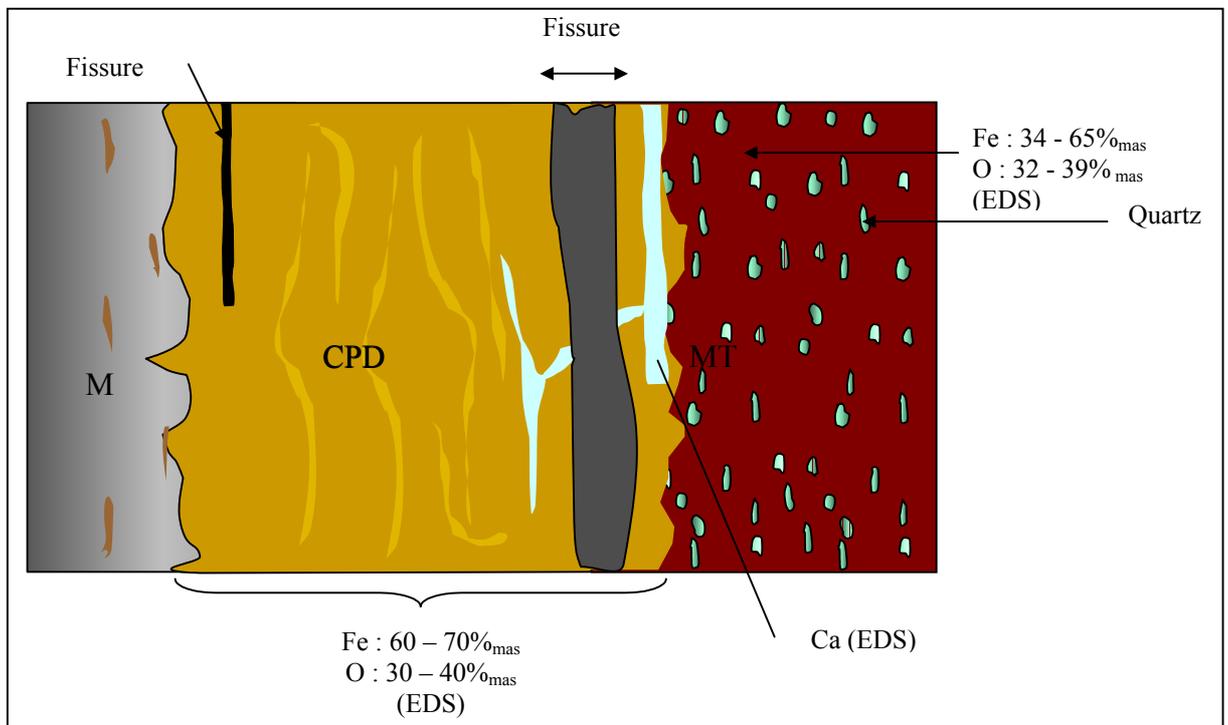
**Calcium et aluminium :** Présence d'un liseré de calcium, de petits agrégats d'aluminium et de petits grains de quartz de part et d'autre de la fissure

Photo MO et cartographie X, MEB/EDS



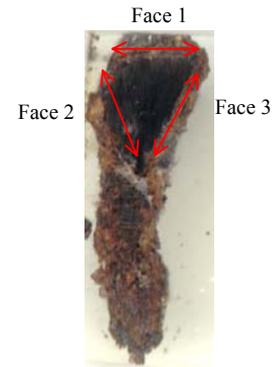
↙ Liseré de calcium le long de la fissure

• Schéma récapitulatif



**Vitesses de corrosion**

- **Epaisseurs CPD**



Face	Zone	Epaisseur CPD ( $\mu\text{m}$ )	Epaisseur moy CPD ( $\mu\text{m}$ )	Epaisseur équivalente métal ( $\mu\text{m}$ )	Epaisseur équivalente moy ( $\mu\text{m}$ )
1	1	140	160	66	76
	2	100		48	
	3	180		86	
	4	260		124	
2	5	240	640	114	306
	6	1200		574	
	7	500		240	
3	8	160	140	76	66
	9	140		66	
	10	100		48	

- **Vitesses**

Face	Zone	Vitesse CPD ( $\mu\text{m}/\text{an}$ )	Vitesse moy ( $\mu\text{m}/\text{an}$ )
1	1	0,1	0,1
	2	0,1	
	3	0,1	
	4	0,2	
2	5	0,1	0,4
	6	0,7	
	7	0,3	
3	8	0,1	0,1
	9	0,1	
	10	0,1	

$V_{\text{max}} = 0,7 \mu\text{m}/\text{an}$   
 $V_{\text{moy}} = 0,2 \mu\text{m}/\text{an}$

## Cab 21 f

### Description

Clou

### Découpe

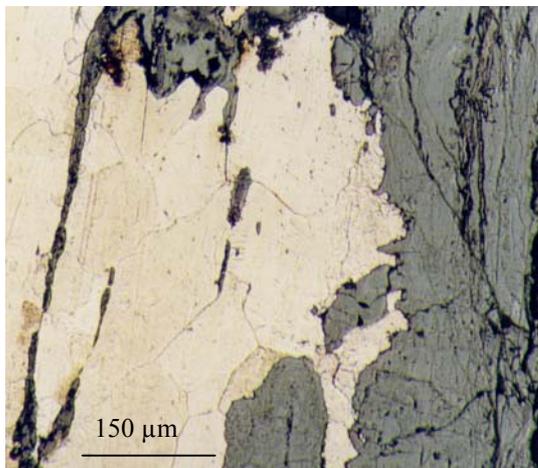


Découpe



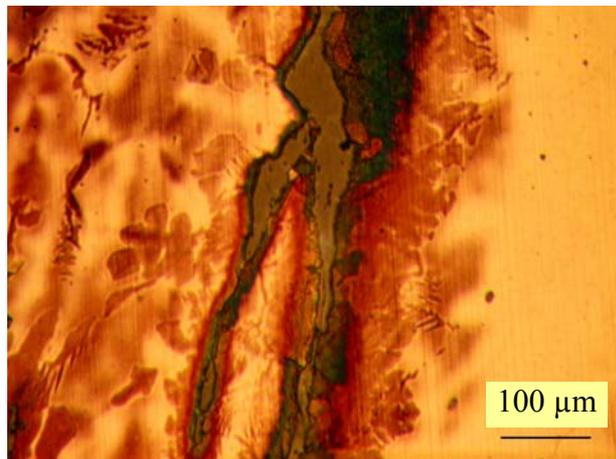
### Substrat métallique

- **Éléments mineurs**  
**Carbone** : <0,02 %mas, matrice ferritique



Attaque nital, MO

**P** : répartition hétérogène, structures fantômes, déphosphoration autour des inclusions



Attaque Oberhoffer, MO

- **Particules de seconde phase**  
**Inclusions** : propreté inclusionnaire moyenne, inclusions monophasées, alignement des inclusions suivant les lignes de déformation.

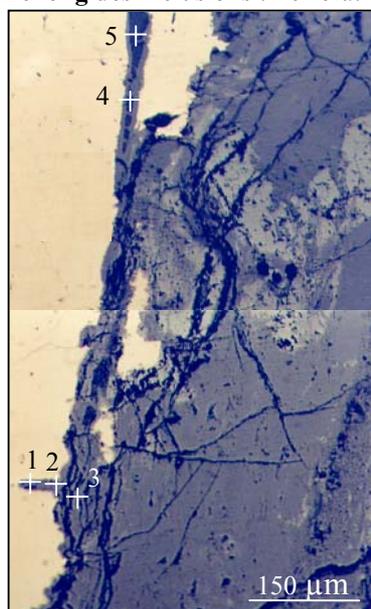
Dosages élémentaires d'inclusions de la matrice métallique, EDS/MEB :

Elt (%mas)	incl 1			incl 2	incl 3	incl 4
	globale	pointé 1	pointé 2	globale	globale	globale
<b>O</b>	34	37	37	36	34	32
<b>Al</b>	1,3	2,7	1,2	0,6	1,3	2,5
<b>Si</b>	12	20	15	7,5	13	13
<b>P</b>	1,6	1,6	2,8	1,5	5,8	5,6
<b>Cl</b>	2,5	--	--	0,9	--	--
<b>K</b>	1,4	2,8	1,2	0,5	1,3	7,6
<b>Ca</b>	1,1	0,6	2,4	0,8	0,6	1,5
<b>Mn</b>	1,2	1,9	2,2	0,7	1,8	0,8
<b>Fe</b>	45	33	38	51	42	36

### Typologie de la corrosion

- **Corrosion localisée**

**Le long des inclusions :** Perforation complète du métal :

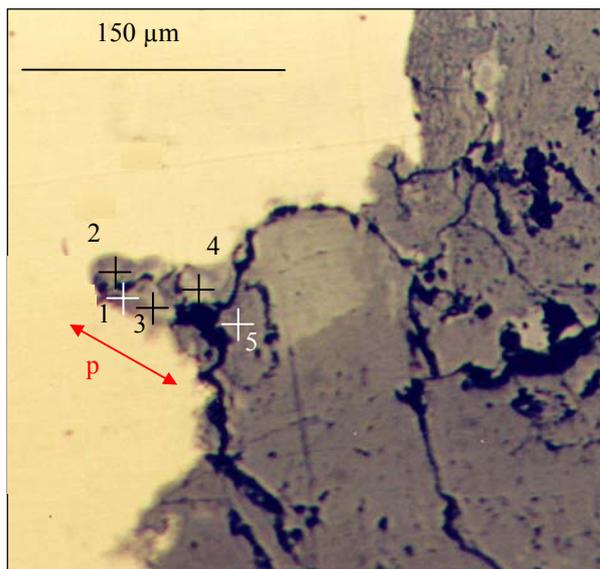


Zone étudiée

Pointés dans l'oxyde (EPMA) :

	1	2	3	4
<b>O (%mas)</b>	42,7	44,9	46,0	45,6
<b>S (ppm)</b>	850	--	--	3570
<b>Cl (ppm)</b>	850	--	--	610
<b>Ca (ppm)</b>	1230	1620	2340	1350
<b>Mn (ppm)</b>	--	--	--	--
<b>Fe (%mas)</b>	59,2	59,1	56,2	57,6
<b>Al (ppm)</b>	--	--	--	--
<b>Si (ppm)</b>	1070	2050	4240	1820
<b>P (ppm)</b>	2080	2510	4670	1350
<b>Total (%mas)</b>	102,5	104,8	103,4	104,1

Pénétration locale de la corrosion perpendiculairement à l'interface métal / oxydes :



Pénétration p = 80 μm

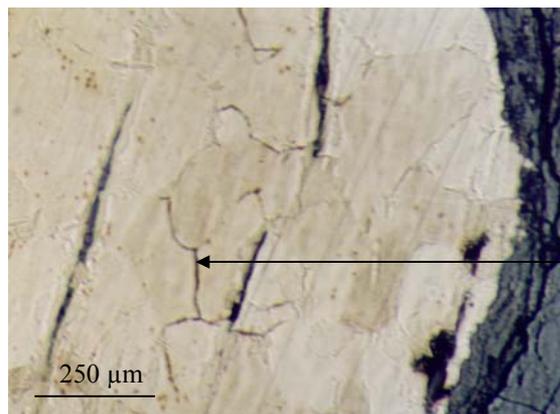


Zone étudiée

Pointés dans l'oxyde, (EPMA) :

	1	2	3	4	5
<b>O (%mas)</b>	46	42	42	38	46
<b>S (ppm)</b>	3510	2890	2370	830	2050
<b>Ca (ppm)</b>	3530	4390	3920	4240	160
<b>Mn (ppm)</b>	--	90	--	180	40
<b>Fe (%mas)</b>	58	59	60	65	57
<b>Al (ppm)</b>	--	--	--	--	60
<b>Si (ppm)</b>	3140	4460	860	460	2740
<b>P (ppm)</b>	3230	5170	3520	2050	1100

Pénétration intergranulaire au milieu de la matrice métallique



Pénétration intergranulaire

- **Marqueurs Internes** : inclusions

	Incl 1	Incl 2	Incl 3	Incl 4
<b>Distances des inclusions à l'interface M/O (en μm)</b>	160	190	150	100

Dosages de quelques inclusions dans l'oxyde, MEB/EDS :

Elt (%mas)	Incl 1	Incl 2	Incl 3
O	33	33	32
Al	1,1	1,7	1,9
Si	11	15	15
P	1,2	1,5	1,8
S	--	--	0,6
K	déTECTÉ	1,5	2,5
Ca	déTECTÉ	1,0	2,0
Mn	1,7	2,0	1,9
Fe	51	44	41

Externes : grains de quartz

- Éléments exogènes dans les CPD**

**Calcium** : jusqu'à 1%<sub>mas</sub>, agrégats à 44%<sub>mas</sub>

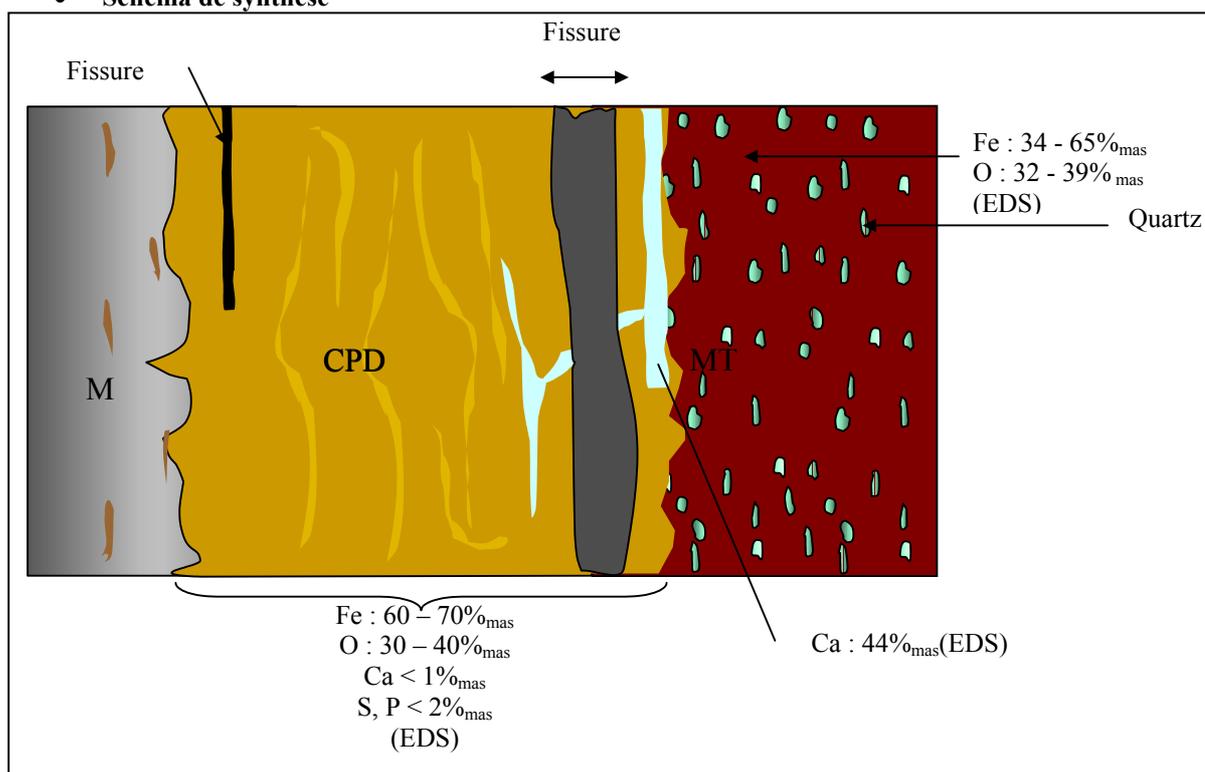
**Phosphore** : jusqu'à 2%<sub>mas</sub>

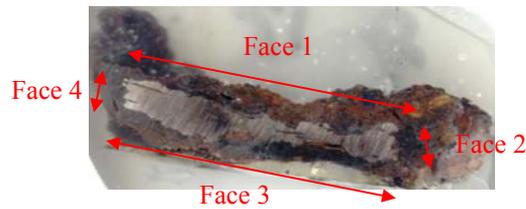
**Soufre** : jusqu'à 2%<sub>mas</sub>

- Analyses dans les CPD et le MT (EDS)**

Elt (%mas)	CPD					MT							
	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13
O	40	40	40	40	32	42	51	42	46	53	42	47	51
Mg	--	--	--	--	--	2,7	11	déTECTÉ	1,6	1,2	1,7	1,9	1,0
Al	--	--	--	--	--	12	0,8	10	11	1,6	9,8	13	déTECTÉ
Si	1,1	0,9	1,0	1,0	0,5	19	1,2	29	18	2,3	23	26	0,7
P	1,1	1,0	0,5	déTECTÉ	déTECTÉ	1,2	0,6	déTECTÉ	0,9	0,6	1,4	0,5	0,6
Cl	--	--	--	--	--	1,6	0,7	0,7	1,2	déTECTÉ	2,2	déTECTÉ	0,5
K	--	--	--	--	--	2,5	déTECTÉ	14	4,1	0,5	4,0	6,1	déTECTÉ
Ca	0,8	0,7	0,6	déTECTÉ	déTECTÉ	5,3	18	1,0	17	39	4,5	0,6	44
Fe	57	57	58	59	66	14	16	1,9	5,5	1,6	11	3,1	1,5

- Schéma de synthèse**



**Vitesses de corrosion**• **Epaisseurs**CPD (épaisseur en  $\mu\text{m}$ )

Face	Zone	Epaisseur CPD ( $\mu\text{m}$ )	Epaisseur moy CPD ( $\mu\text{m}$ )	Epaisseur équivalente métal CPD ( $\mu\text{m}$ )	Epaisseur équivalente moy ( $\mu\text{m}$ )
1	1	340	716	162	171
	2	1160		554	
	3	980		468	
	4	260		124	
	5	840		402	
2	6	1660	1920	794	918
	7	2180		1042	
3	8	400	844	192	202
	9	900		430	
	10	1600		766	
	11	680		326	
	12	640		306	
4	13	800	920	382	440
	14	1040		498	

• **Vitesses**

Face	Zone	Vitesse CPD ( $\mu\text{m}/\text{an}$ )	Vitesse moy CPD ( $\mu\text{m}/\text{an}$ )
1	1	0,2	0,4
	2	0,7	
	3	0,6	
	4	0,2	
	5	0,5	
2	6	1,0	1,1
	7	1,3	
3	8	0,2	0,5
	9	0,5	
	10	1,0	
	11	0,4	
	12	0,4	
4	13	0,5	0,5
	14	0,6	

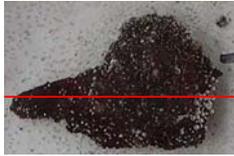
Vmax = 1,3  $\mu\text{m}/\text{an}$ Vmoy = 0,7  $\mu\text{m}/\text{an}$

## Cab 21 g

### Description

Clou

### Découpe

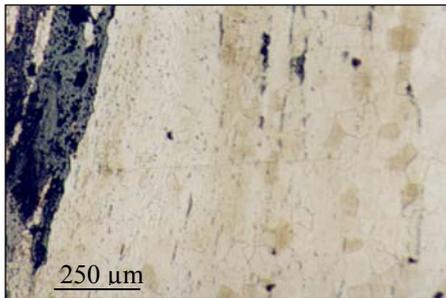


Découpe

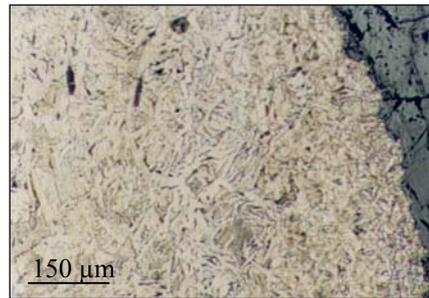


### Substrat métallique

- **Eléments mineurs**  
**Carbone** : 0,02 – 0,35%<sub>mas</sub>, matrice ferrito- perlitique



Ferrite



Ferrite + perlite

Attaque nital (MO)

### **Phosphore, silicium :**

Si (ppm)	P (ppm)
190	730
190	350
170	250

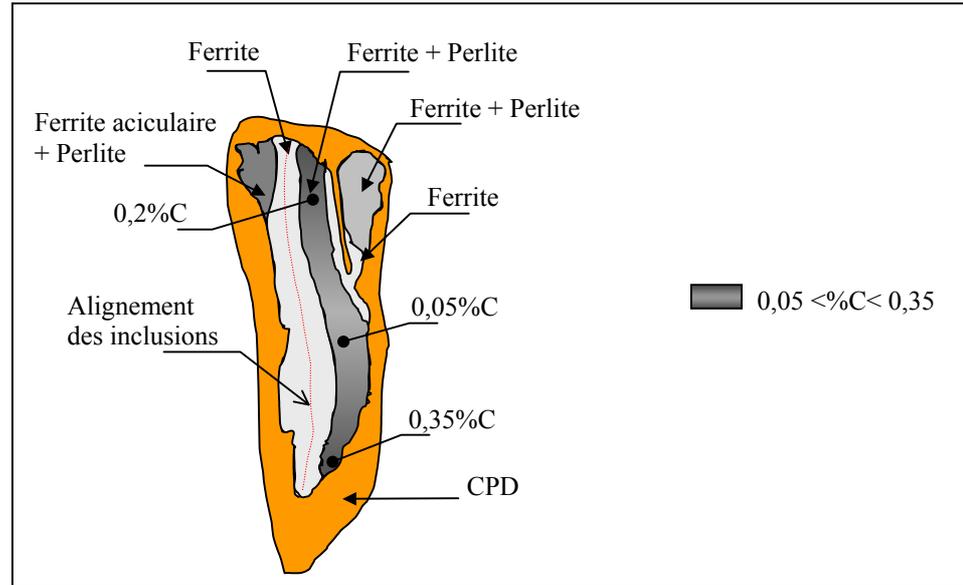
- **Particules de seconde phase**

**Inclusions** : mauvaise propreté inclusionnaire, inclusions de type fayalite-wüstite, alignées dans la partie composée de ferrite

Dosages élémentaires d'inclusions de la matrice métallique (EDS)

Elt (%mas)	incl 1	incl 2	incl 3	incl 4	incl 5
O	34	37	36	34	34
Mg	0,8	0,8	0,8	0,7	déteçté
Al	2,7	3,5	2,4	2,2	1,6
Si	20	25	21	16	17
P	--	--	--	0,7	0,9
K	3,5	4,5	2,5	3,0	3,1
Ca	4,0	5,4	7,4	10	2,6
Mn	2,0	2,6	11	4,8	4,1
Fe	33	22	18	27	36

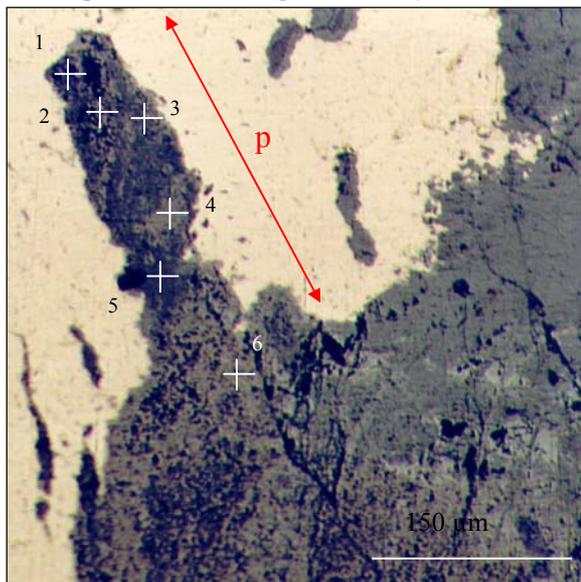
• **Schéma récapitulatif**



**Typologie de la corrosion**

• **Corrosion localisée**

Le long des inclusions :  $p_{max} = 260 \mu m$



Pénétration  $p = 260 \mu m$

Pointés dans l'oxyde (EPMA) :

	1	2	3	4	5	6
<b>O (%mas)</b>	43	32	41	34	40	33
<b>S (ppm)</b>	3450	4280	1760	1660	--	1650
<b>Cl (ppm)</b>	330	850	1920	1300	--	470
<b>Ca (ppm)</b>	35610	--	--	--	840	--
<b>Mn (ppm)</b>	25820	--	--	--	1550	--
<b>Fe (%mas)</b>	35	71	53	60	49	71
<b>Al (ppm)</b>	30870	--	--	--	480	--
<b>Si (ppm)</b>	148010	--	800	1230	440	900
<b>P (ppm)</b>	5210	--	340	300	160	570

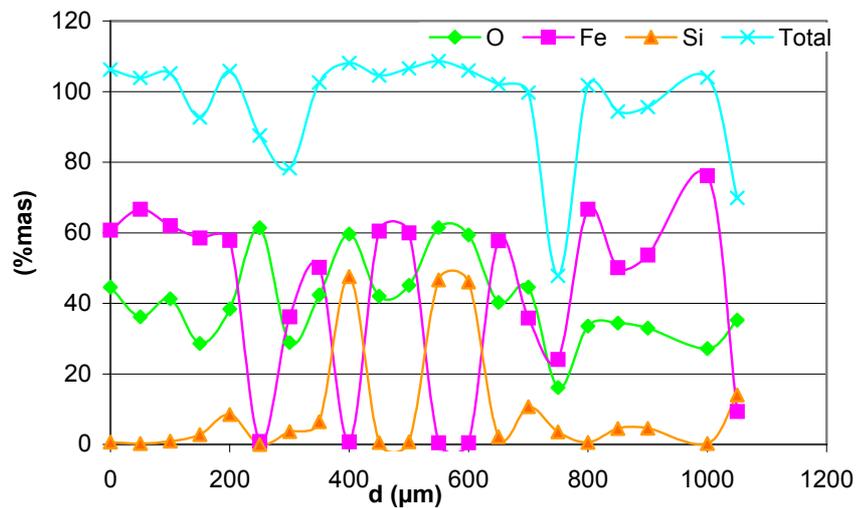
**Corrosion intergranulaire :  $p_{max} = 40 \mu\text{m}$**

- **Marqueurs**  
Internes : inclusions  
Externes: grains de quartz

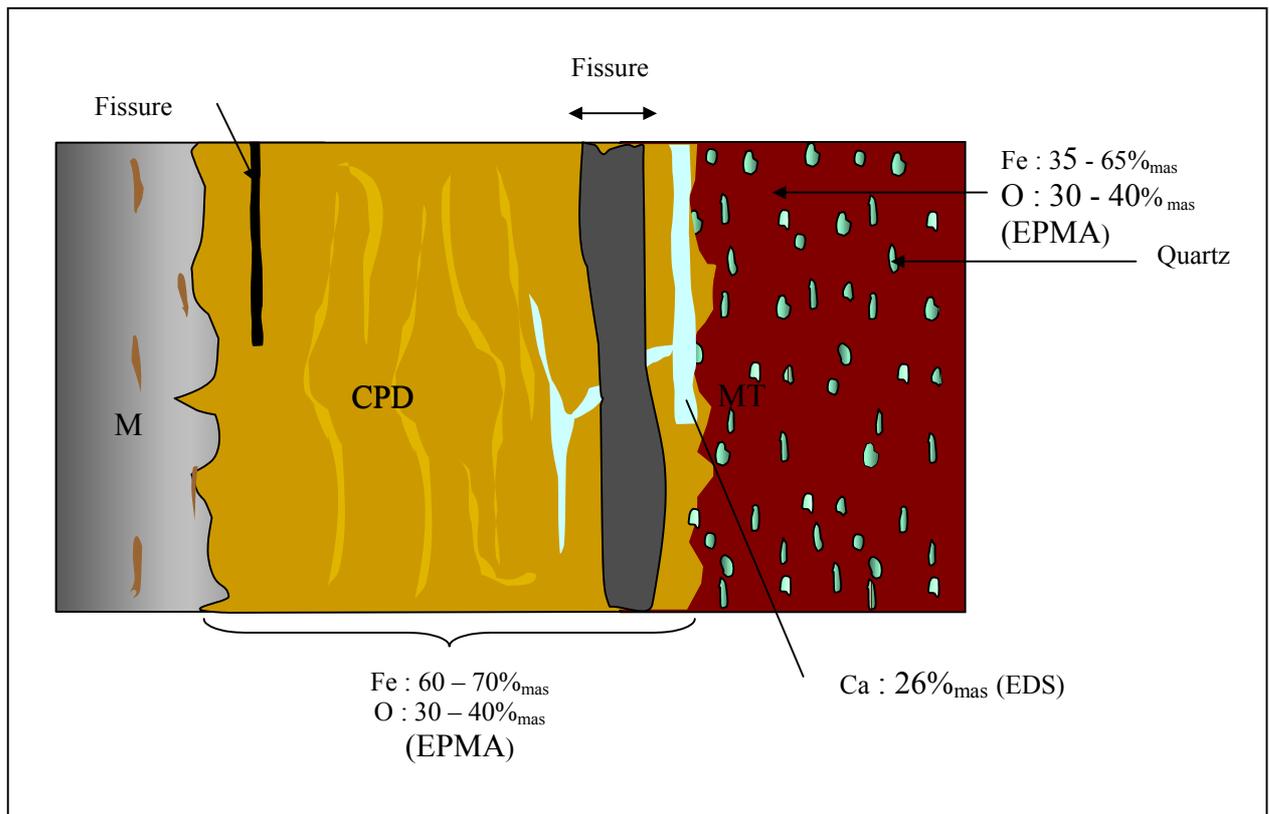
- **Analyses des CPD (EPMA)**

Elt (%mas)	1	2	3	4	5
O	41	38	38	32	44
S	0,3	0,5	0,5	0,2	--
Ca	0,1	--	--	--	0,2
Mn	0,1	--	--	--	0,1
Fe	65	61	61	72	60
Si	--	0,1	0,1	0,1	0,6
P	0,1	0,1	0,1	0,1	--

Profil élémentaire dans le MT, de l'interface CPD/MT ( $d = 0 \mu\text{m}$ ) vers le sol (EPMA)

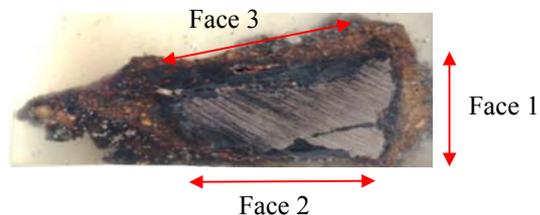


• Schéma de synthèse



Vitesses de corrosion

• Epaisseurs CPD



Face	Zone	Epaisseur CPD (µm)	Epaisseur moy CPD (µm)	Epaisseur équivalente métal CPD (µm)	Epaisseur équivalente moy (µm)
1	1	200	240	96	57
	2	320		154	
	3	200		96	
2	4	420	520	200	244
	5	620		296	
	6	820		392	
	7	440		210	
	8	260		124	
3	9	540	1220	258	586
	10	1460		698	
	11	1360		650	
	12	1540		736	

- Vitesses

Face	Zone	Vitesse CPD ( $\mu\text{m}/\text{an}$ )	Vitesse moy CPD ( $\mu\text{m}/\text{an}$ )
1	1	0,1	0,1
	2	0,2	
	3	0,1	
2	4	0,3	0,3
	5	0,4	
	6	0,5	
	7	0,3	
	8	0,2	
3	9	0,3	0,7
	10	0,9	
	11	0,8	
	12	0,9	

$V_{\text{max}} = 0,9 \mu\text{m}/\text{an}$

$V_{\text{moy}} = 0,4 \mu\text{m}/\text{an}$

## Cab 21 h

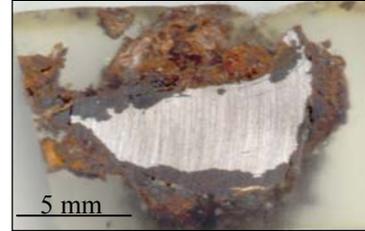
### Description

Clou

### Découpe

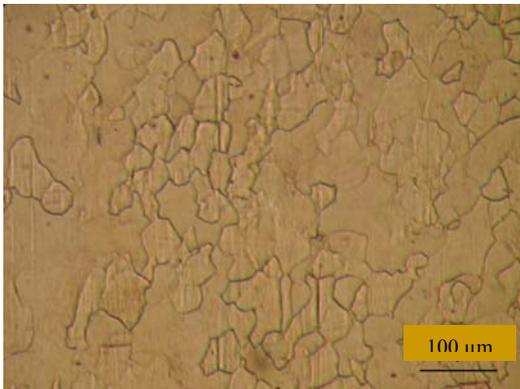


Découpe

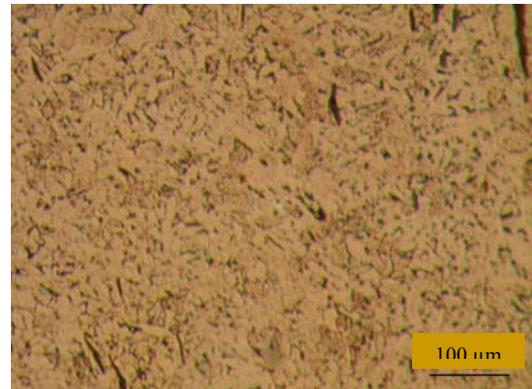


### Substrat métallique

- **Eléments mineurs**  
Carbone : 0,02 – 0,1 %<sub>mas</sub>, matrice ferrite-perlitique



Ferrite



Ferrite + perlite

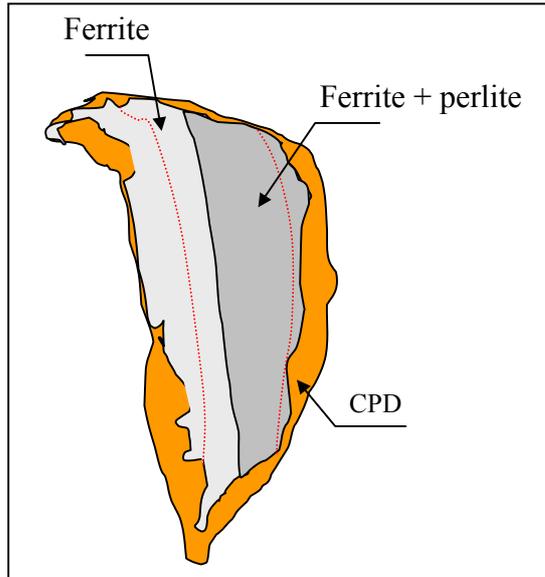
Attaque nital, MO

- **Particules de seconde phase**  
**Inclusions** : mauvaise propreté inclusionnaire, inclusions de type fayalite-wüstite alignées suivant deux bandes (cf. schéma précédent).

Dosages élémentaires d'inclusions de la matrice métallique (EDS)

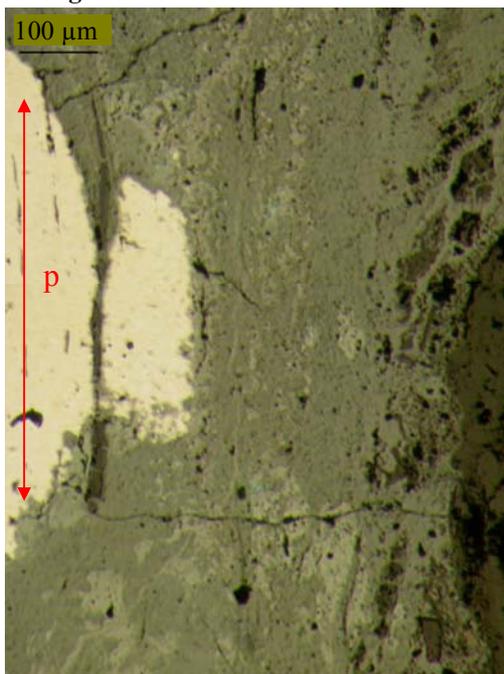
Elt (%mas)	Incl 1	Incl 2		Incl 3	Incl 4	Incl 5	Incl 6			
	globale	globale	pointé1	pointé2	globale	globale	globale	pointé1	pointé2	pointé3
O	35	32	24	36	35	31	30	34	34	24
Mg	0,6	0,6	déteçté	0,7	0,8	déteçté	0,7	0,7	0,6	0,8
Al	2,7	2,0	0,5	2,6	3,7	2,9	2,1	2,1	2,4	1,6
Si	16	12	1,8	16	16	13	11	11	12	6,6
P	1,4	1,0	déteçté	1,4	0,5	0,6	1,0	1,2	1,2	0,9
K	3,1	2,3	0,5	2,7	3,2	3,0	1,6	2,1	2,6	1,1
Ca	3,2	2,3	déteçté	2,9	3,3	3,2	1,8	2,3	3,2	1,0
Mn	2,6	2,1	1,1	2,7	2,8	2,3	2,1	2,1	2,3	1,6
Fe	35	46	71	35	34	44	50	44	41	63

- **Schéma récapitulatif**



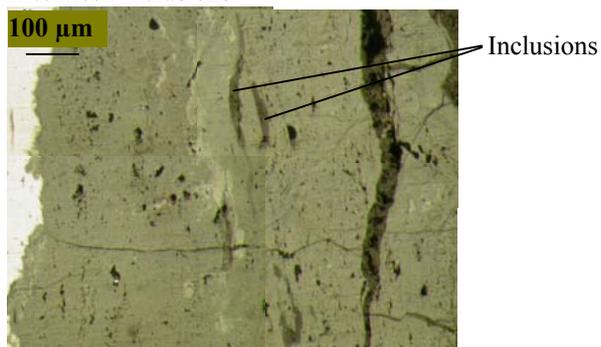
**Typologie de la corrosion**

- **Corrosion localisée le long des inclusions :**



Pénétration  $p = 560 \mu\text{m}$

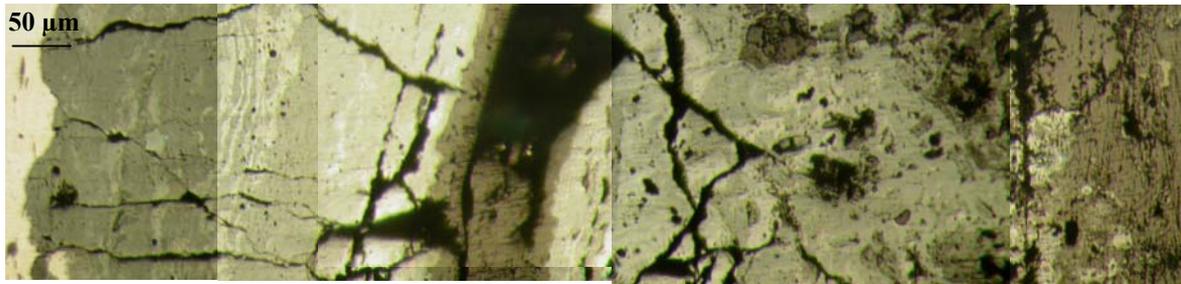
- **Marqueurs Internes : inclusions**



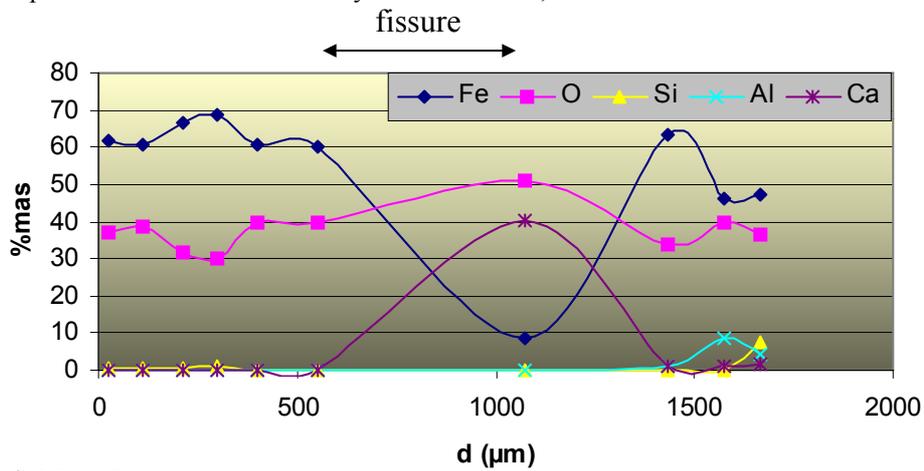
	Incl 1	Incl 2	Incl 3	Incl 4	Incl 5	Incl 6	Incl 7	Incl 8	Incl 9
Distance de l'inclusion à l'interface M/O (en $\mu\text{m}$ )	290	40	133	220	100	230	260	220	300

Externes: grains de quartz

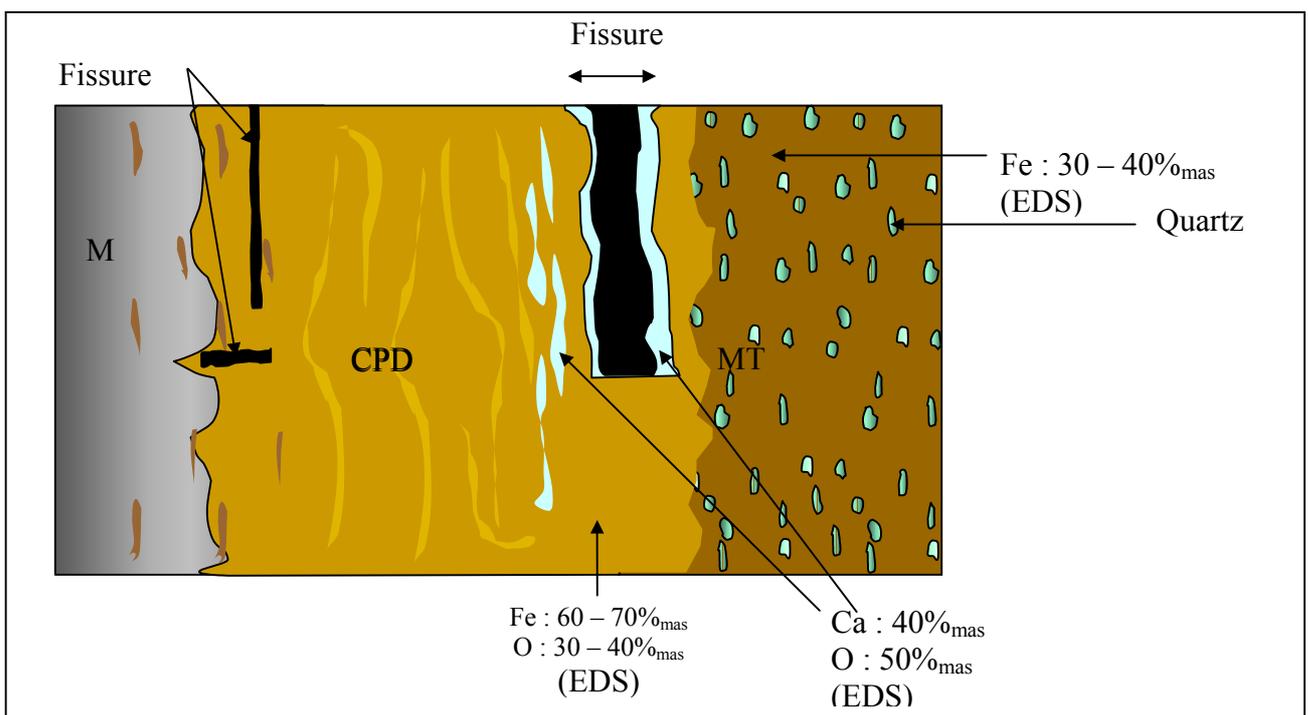
• Morphologie et analyse élémentaire des CPD

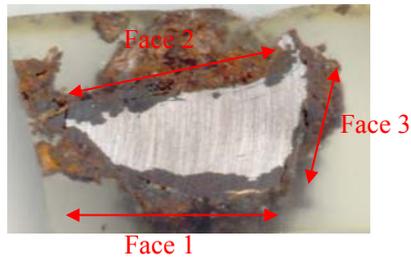


Oxydes, profil partant de l'interface métal/oxyde vers la résine, MEB/EDS :



• Schéma de synthèse



**Vitesses de corrosion**• **Epaisseurs**CPD (épaisseurs en  $\mu\text{m}$ )

Face	Zone	Epaisseur CPD ( $\mu\text{m}$ )	Epaisseur moy CPD ( $\mu\text{m}$ )	Epaisseur équivalente métal CPD ( $\mu\text{m}$ )	Epaisseur équivalente moy ( $\mu\text{m}$ )
1	1	700	760	334	364
	2	1000		478	
	3	1180		564	
	4	150		72	
2	5	1000	860	478	412
	6	1030		492	
	7	530		254	
3	8	480	620	230	296
	9	700		334	
	10	700		334	

• **Vitesses**

Face	Zone	Vitesse CPD ( $\mu\text{m}/\text{an}$ )	Vitesse moy CPD ( $\mu\text{m}/\text{an}$ )
1	1	0,4	0,5
	2	0,6	
	3	0,7	
	4	0,1	
2	5	0,6	0,5
	6	0,6	
	7	0,3	
3	8	0,3	0,4
	9	0,4	
	10	0,4	

Vmax = 0,7  $\mu\text{m}/\text{an}$ Vmoy = 0,5  $\mu\text{m}/\text{an}$

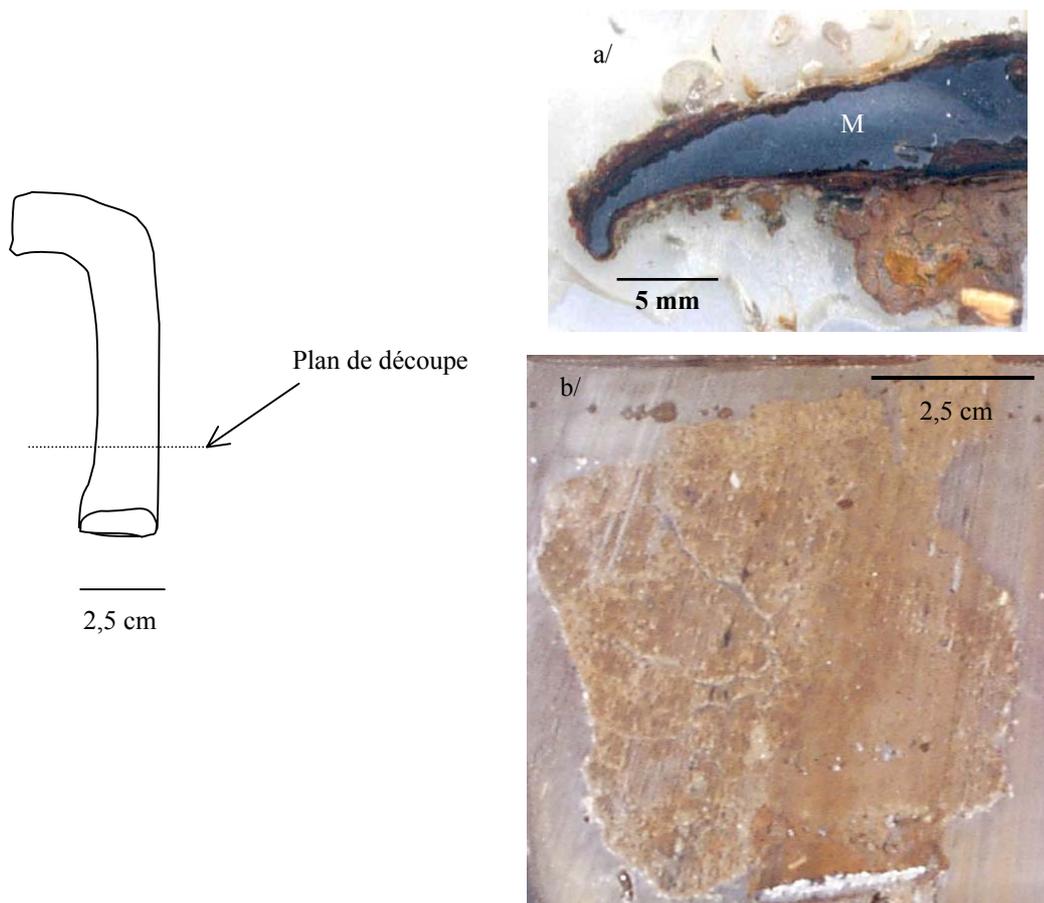
## Mont 1

### Description

Fer à cheval

### Découpe

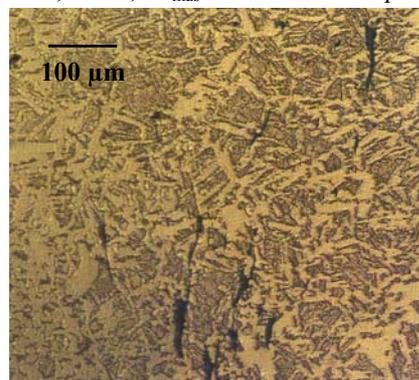
a/ Echantillon d'étude, b/ Mise en résine en motte pour le profil de distribution



### Substrat métallique

- **Eléments mineurs**

C : 0,02 – 0,5%<sub>mas</sub> : matrice ferrito-perlitique, répartition hétérogène



MO, attaque Nital

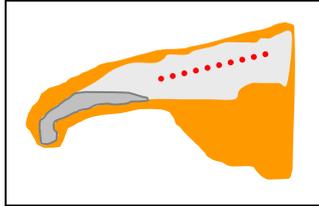
P : 0 – 0,05%<sub>mas</sub> (P détecté sur 3 pointés dans la matrice sur 6 réalisés, EPMA)

- **Particules de seconde phase**

**Inclusions** : propreté inclusionnaire moyenne, type fayalite - wüstite  
Analyse élémentaire d'inclusions dans la matrice (1,2) et dans les CPD (3) (EPMA)

Elt (% <sub>mas</sub> )	1	2	3
Al	5,58	6,93	6,98
Si	16,55	21,25	13,83
K	1,94	2,68	0,98
Ca	6,73	7,74	3,52
Fe	29,63	16,36	31,51
O	40,17	45,75	32,73
Total	101,2	100,8	89,6

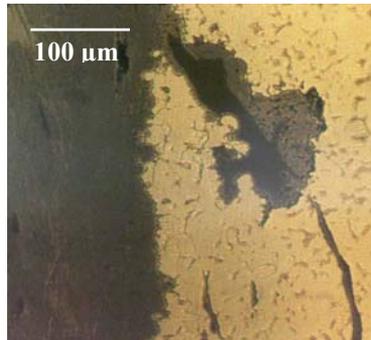
- **Schéma récapitulatif**



### Typologie de la corrosion

- **Corrosion localisée**

**Le long des inclusions** : ( $p_{\max}$  : 500  $\mu\text{m}$ )



pénétration locale le long des inclusions (attaque Nital, MO)

- **Marqueurs**

**Internes** : inclusions

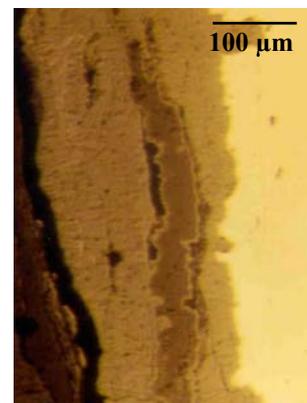
**Externes** : grains de quartz

- **Produits exogènes dans les CPD**

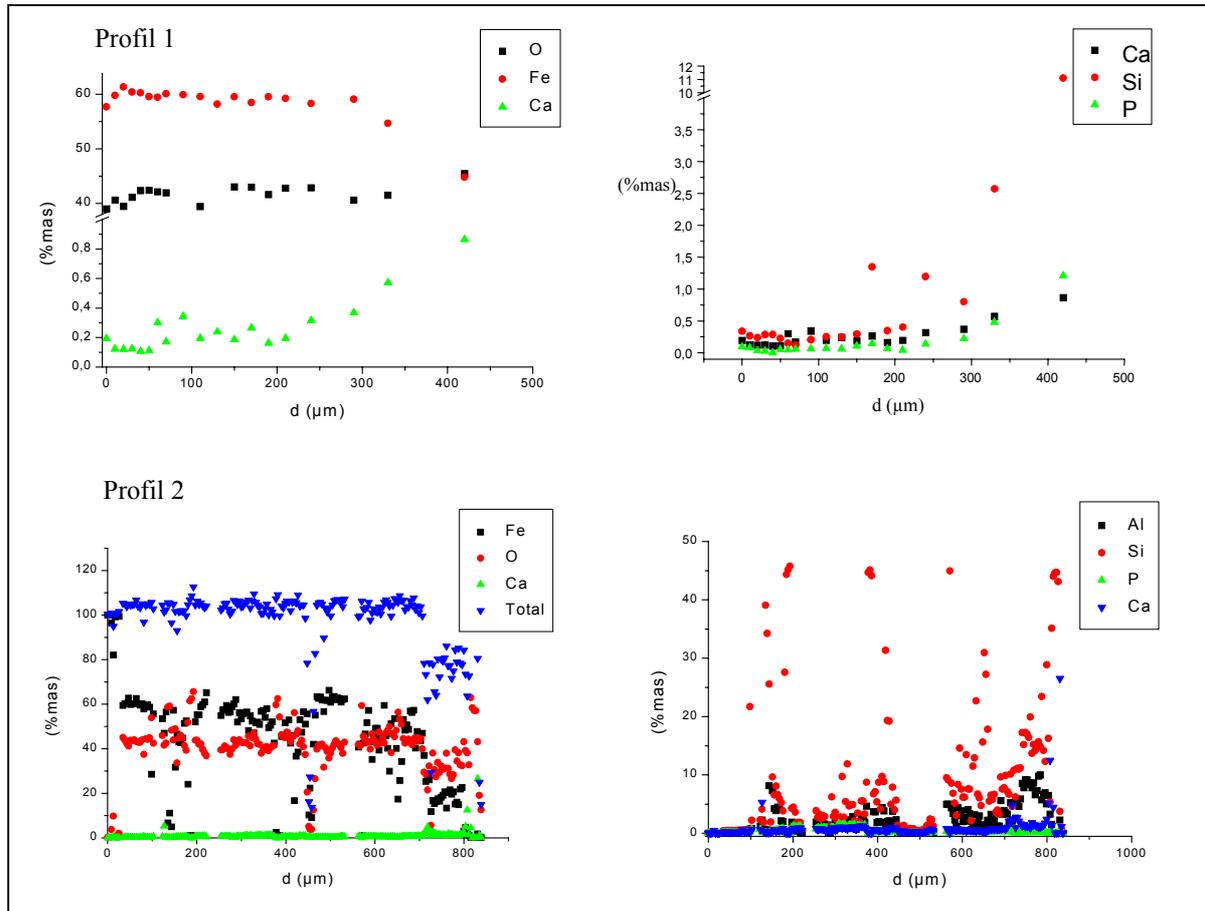
**Calcium** : Agrégats de Ca dans l'oxyde interne

Phase de précipité de calcium (EPMA)

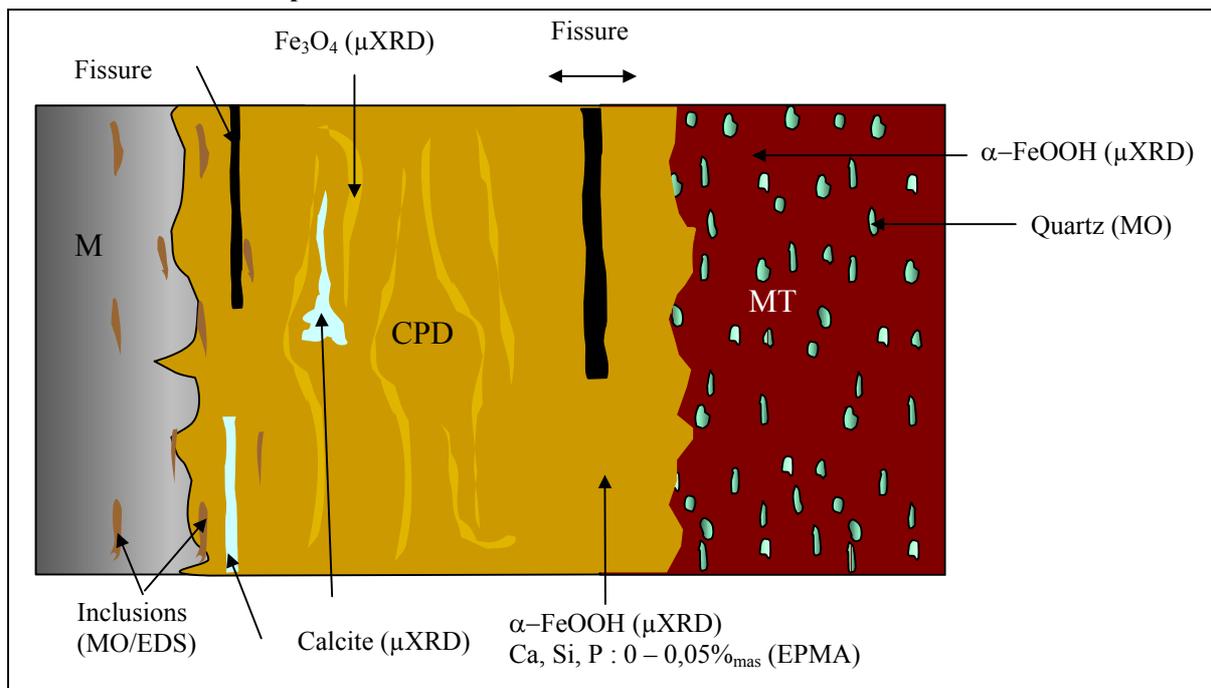
O (% <sub>mas</sub> )	28,73
Ca (% <sub>mas</sub> )	21,41
Fe (% <sub>mas</sub> )	3,44
Total (% <sub>mas</sub> )	54,0



**Phosphore, silicium : profils de concentrations élémentaires (EPMA) :**  
 Du métal (d = 0 µm) vers le sol



• **Schéma récapitulatif**



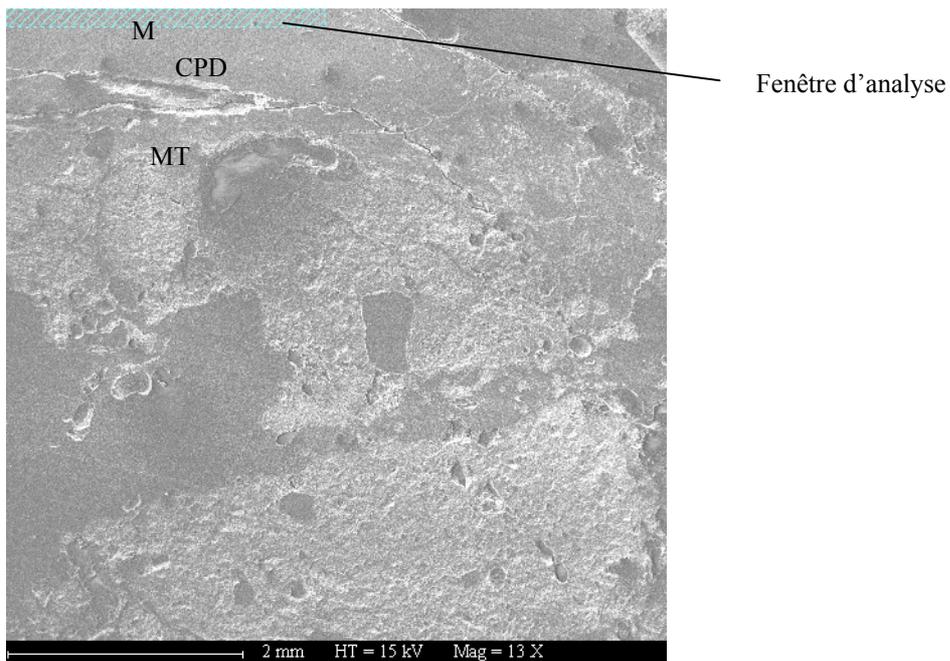
**Vitesse de corrosion**

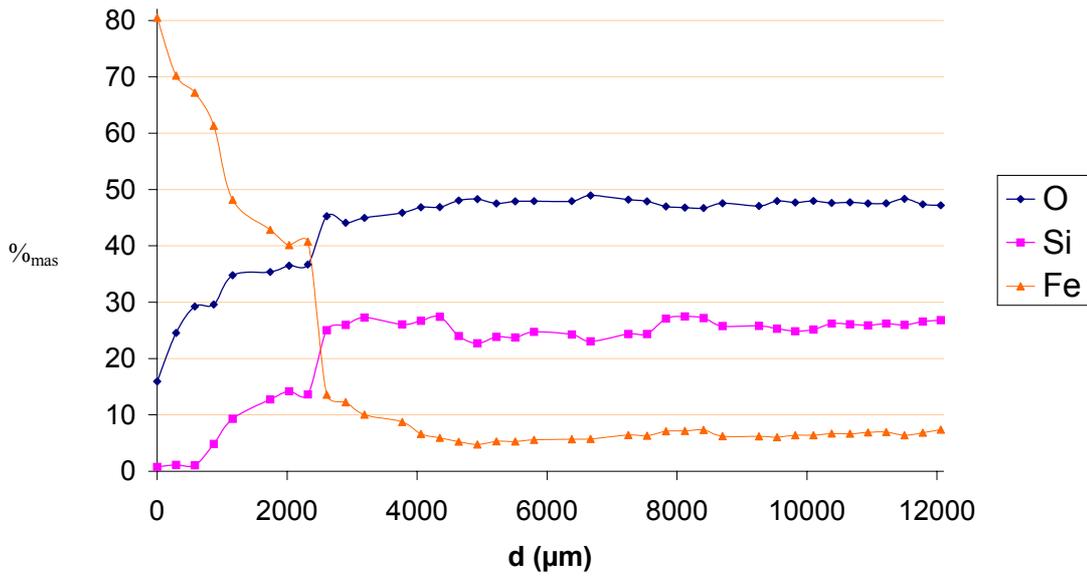
- **Epaisseurs**

**CPD : mesures des épaisseurs en  $\mu\text{m}$**

Zone	Mesure	E CPD	Emoy CPD	Eequi CPD	Eequi moy CPD
1	1	60	219	29	105
	2	70		33	
	3	80		38	
	4	100		48	
	5	150		72	
2	1	900		430	
3	1	150		72	
	2	200		96	
	3	250		120	
4	1	100		48	
	2	150		72	
	3	250		120	
5	1	250		120	
	2	350		167	

**MT : profil de distribution du fer**





Profil de distribution élémentaire, du métal vers le sol, cartographie spectrale EDS

Epaisseur équivalente de métal : 559 µm

**Vitesses (µm/an)**

Zone	Mesure	V CPD	V moy CPD	V MT	V total
1	1	< 0,1	0,1	0,7	0,7
	2	< 0,1			0,7
	3	0,1			0,8
	4	0,1			0,8
	5	0,1			0,8
2	1	0,5	0,1	0,7	1,2
3	1	0,1			0,8
	2	0,1			0,8
	3	0,2			0,9
4	1	0,1			0,8
	2	0,1			0,8
	3	0,2			0,9
5	1	0,2			0,9
	2	0,2			0,9

Vmax = 1,2 µm/an

Vmoy = 0,8 µm/an

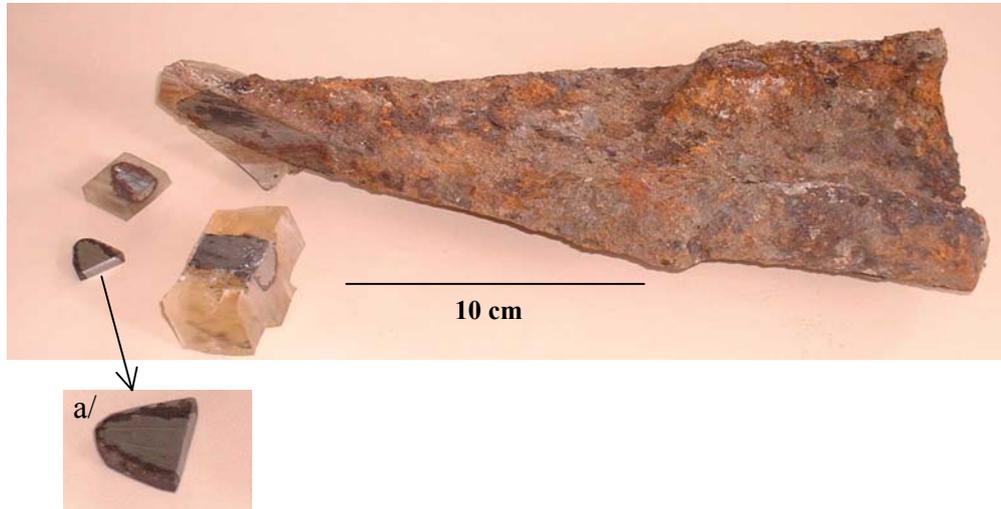
## Mont 2

### Description

Soc de charrue

### Découpe

a/ Echantillon d'étude

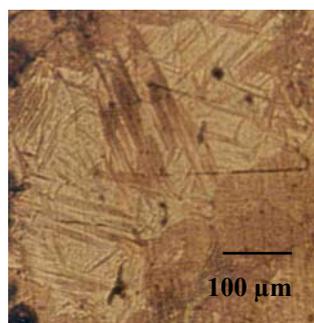


### Substrat métallique

- **Eléments mineurs**  
C : 0,02 – 0,8%<sub>mas</sub>, matrice très hétérogène

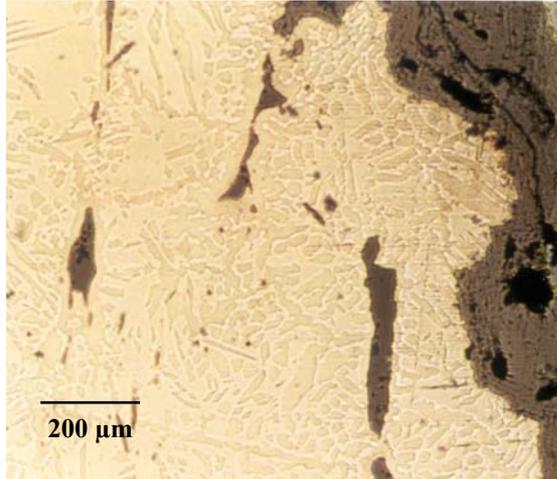


Matrice ferrite-perlitique,  
décarburation sur le bord de  
l'échantillon (MO, attaque Nital)



Martensite (MO, attaque Nital)

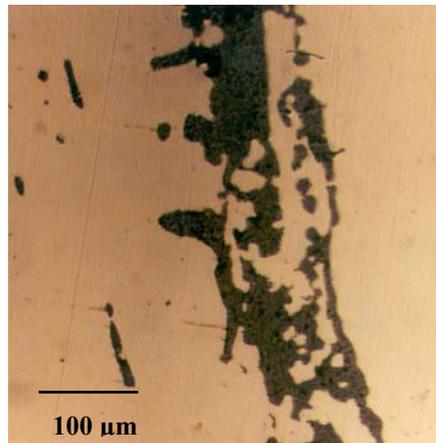
P : 0 – 0,25%<sub>mas</sub>



Structures fantômes (MO, attaque Nital)

- **Particules de seconde phase**

**Inclusions :** propreté inclusionnaire moyenne, inclusions allongées le long de lignes d'écrouissage

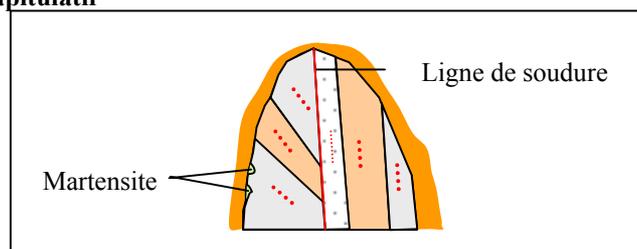


Alignement central d'inclusions dû à une ligne de soudure, inclusions de type fayalite – wüstite (MO)

Analyse élémentaire d'inclusions dans la matrice (EPMA)

Elt % <sub>mas</sub>	1	2	3
Al	3,64	4,14	0,11
Si	19,06	14,19	11,66
P	0,37	0,72	0,23
S	0,16	0,09	-
K	1,37	1,36	0,18
Ca	1,84	1,82	0,50
Mn	0,17	0,67	0,05
Fe	35	39	54
O	39	38	33
Total	101,4	99,8	99,6

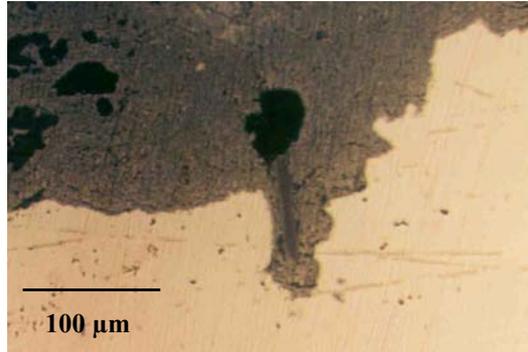
- **Schéma récapitulatif**



**Typologie de la corrosion**

- **Corrosion localisée**

**Le long des inclusions :  $p_{max} = 100 \mu m$**



produits de corrosion le long des inclusions (MO)

**Corrosion intergranulaire :  $p_{max} = 50 \mu m$**



zone ferritique (MO)

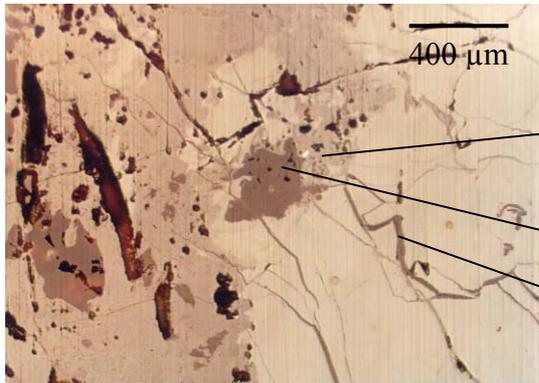
- **Marqueurs**

**Internes : inclusions**

**Externes : grains de quartz**

- **Produits exogènes dans les CPD**

**Calcium**



Liserés à fortes teneurs en Ca dans les produits de corrosion internes (MO)

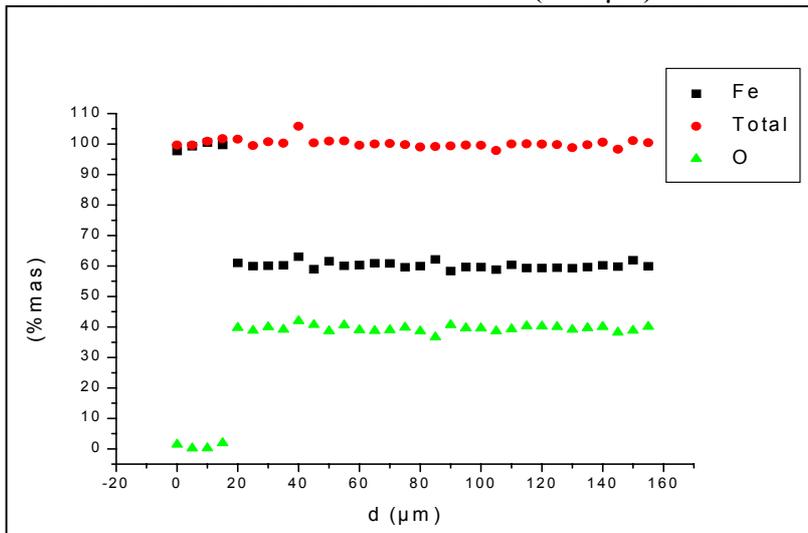
Liseré de phase calcium dans les CPD (EPMA)

Elt	Liseré point 1	Liseré point 2	Oxyde point 3
O (% <sub>mas</sub> )	49	41	41
Ca (% <sub>mas</sub> )	42	46	0,29
Fe (% <sub>mas</sub> )	0,96	0,31	61
Si (ppm)	-	-	4780
P (ppm)	2880	4280	330
Total (% <sub>mas</sub> )	92,3	87,8	102,8

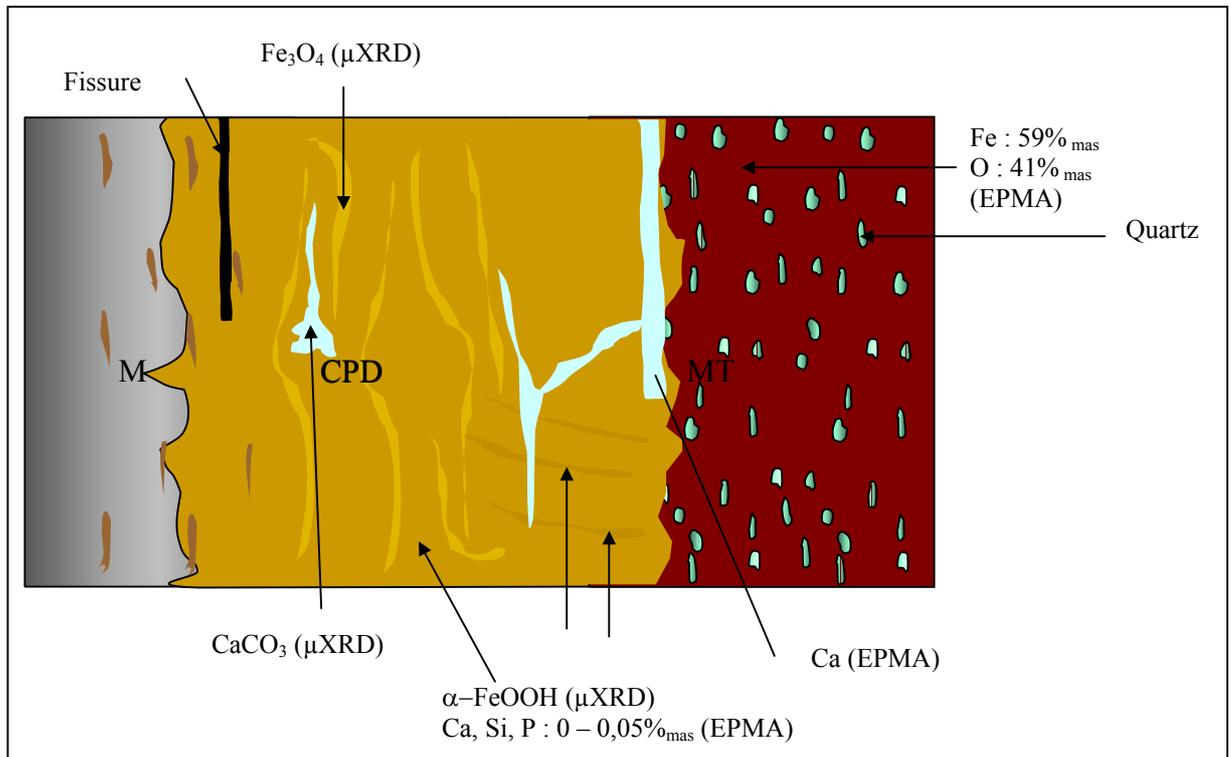
$\mu$ XRD : calcite dans les CPD

Soufre, phosphore : 0 – 0,05%<sub>mas</sub> (EPMA)

Profils de concentrations élémentaires du métal (d = 0 μm) vers le milieu (EPMA)



• Schéma récapitulatif



**Vitesses de corrosion**

- **Epaisseurs**

CPD (épaisseurs en  $\mu\text{m}$ )

Zone	E CPD	Emoy CPD	Eequi CPD	Eequi moy CPD
1	1880	1431	899	684
2	613		293	
3	2067		988	
4	2187		1046	
5	1013		485	
6	827		395	

MT : profil de distribution réalisé sur Mont 1  
Epaisseur équivalente de métal : 559  $\mu\text{m}$

**Vitesses**

Zone	V CPD	Vmoy CPD	V MT	V total
1	1,1	0,9	0,7	1,8
2	0,4			1,1
3	1,2			1,9
4	1,3			2,0
5	0,6			1,3
6	0,5			1,2

Vmax = 2,0  $\mu\text{m}/\text{an}$

Vmoy = 1,6  $\mu\text{m}/\text{an}$

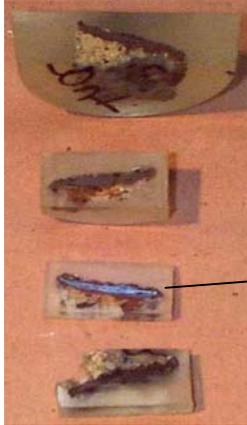
## Mont 4

### Description

Plaque

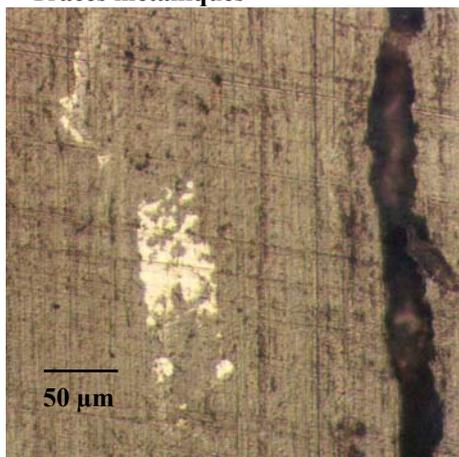
### Découpe

a/ Echantillon d'étude



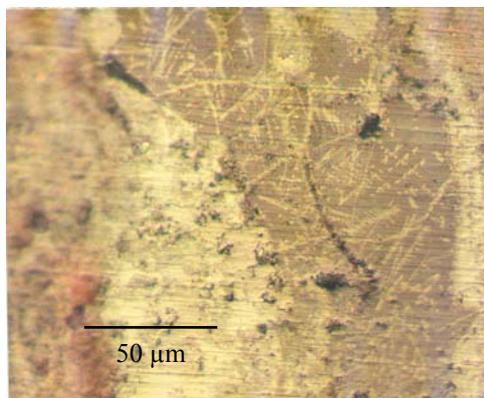
### Substrat métallique

- Traces métalliques



Echantillon entièrement corrodé, avec quelques traces de métal (MO)

- Particules de seconde phase  
Inclusions :



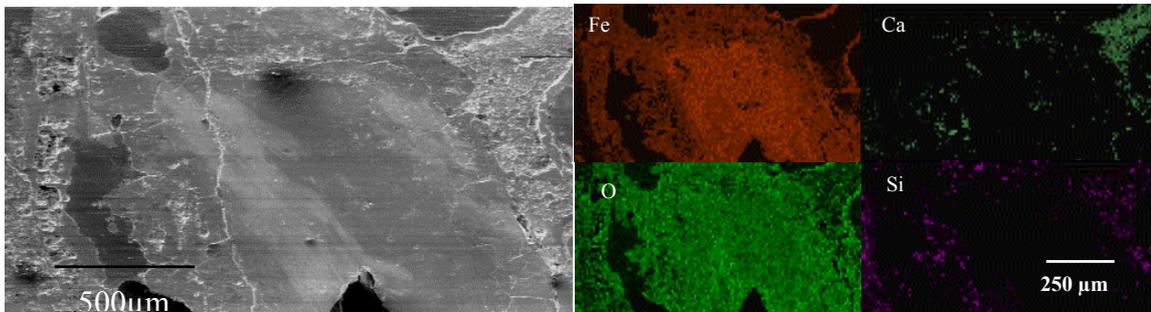
Quelques inclusions peu nombreuses dans les oxydes internes, de type fayalite-wüstite (MO)

Dosage : matrice de l'inclusion, %<sub>mas</sub>, analyse EDS

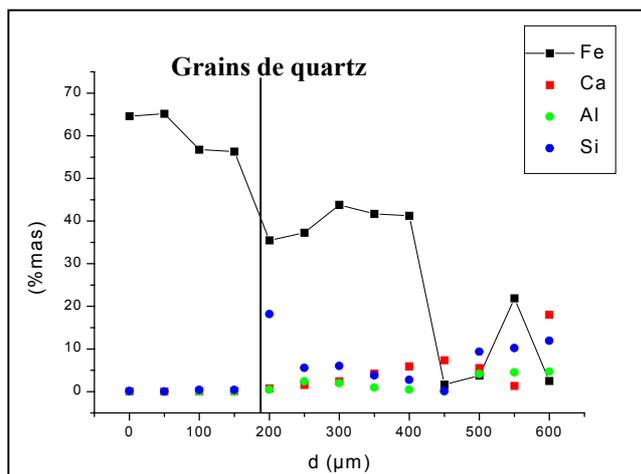
Elt	1	2
Mg	déTECTÉ	-
Al	3,8	4,4
Si	20,5	25,7
P	déTECTÉ	-
K	1,4	3,5
Ca	2,1	2,0
Mn	1,2	1,1
Fe	69	61
O	déTECTÉ	

**Typologie de la corrosion**

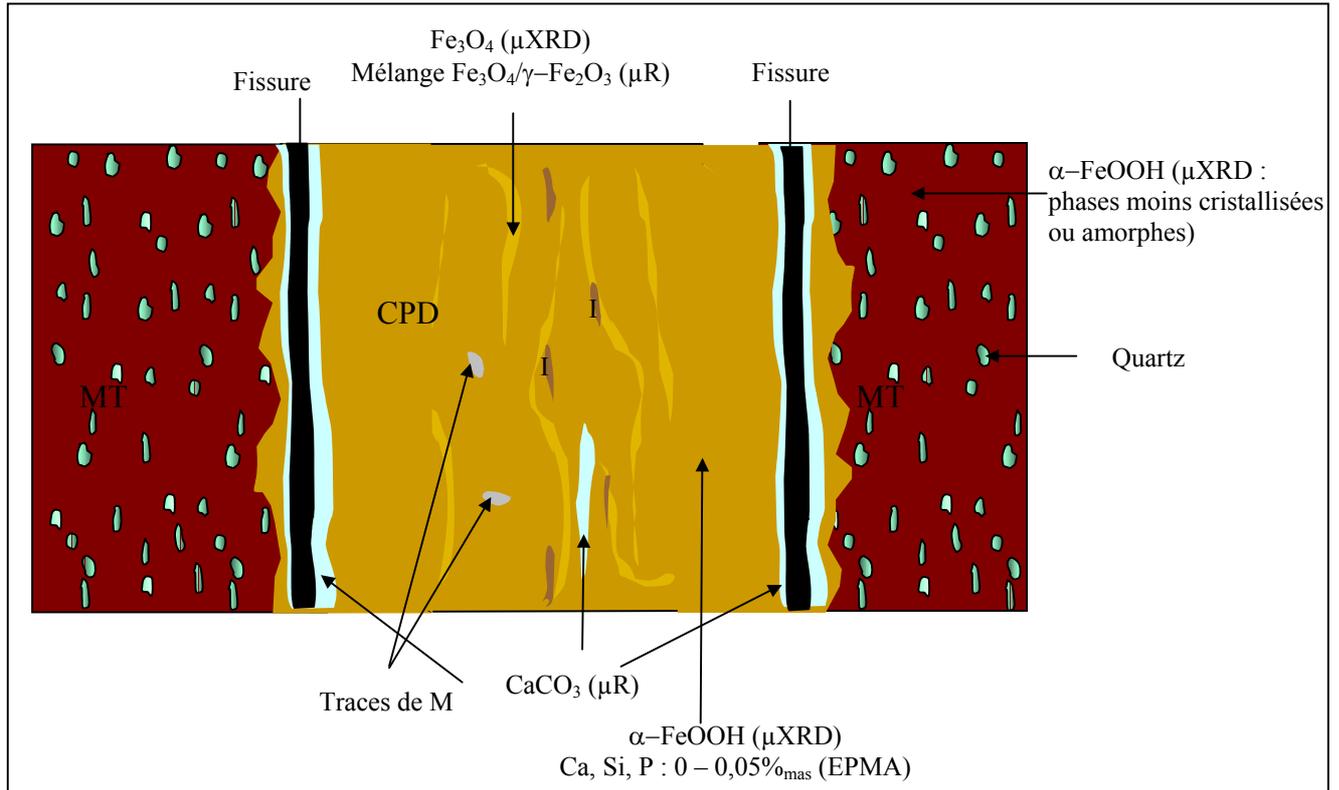
- **Marqueurs**  
**Internes** : inclusions  
**Externes** : grains de quartz
- **Produits exogènes dans les CPD**  
**Calcium**  
Liseré de Ca dans les oxydes internes (Carto X, EDS/MEB)



- **Profils de concentration (EPMA)**  
De l'oxyde vers le sol



• Schéma récapitulatif



Vitesses de corrosion

• Epaisseurs

**CPD** : épaisseurs en  $\mu\text{m}$

L'objet est entièrement corrodé. Les épaisseurs mesurées considèrent toute la largeur des CPD divisée par deux.

Mesure	E CPD	Emoy CPD	Eequi CPD	Eequi moy CPD
1	450	506	215	242
2	500		239	
3	525		251	
4	550		263	

**MT** : profil de distribution réalisé sur Mont 1  
 Epaisseur équivalente de métal : 559  $\mu\text{m}$

• Vitesses

Mesure	V CPD	Vmoy CPD	V MT	V total
1	0,3	0,3	0,7	1,0
2	0,3			1,0
3	0,3			1,0
4	0,3			1,0

$V_{\text{max}} = 1,0 \mu\text{m/an}$   
 $V_{\text{moy}} = 1,0 \mu\text{m/an}$

## Mont 5

### Description

Pointe

### Découpe

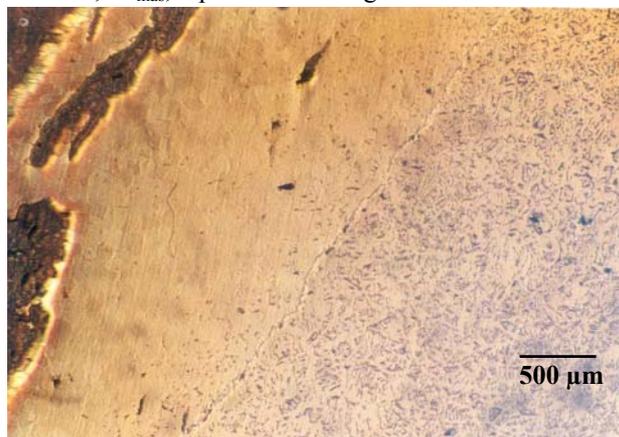
Echantillon d'étude



### Substrat métallique

- **Eléments mineurs**

**C** : 0 – 0,5%<sub>mas</sub>, répartition hétérogène



matrice ferritique et ferrito-perlitique (attaque Nital, MO)

**P** : 0 – 0,38%<sub>mas</sub>, répartition hétérogène

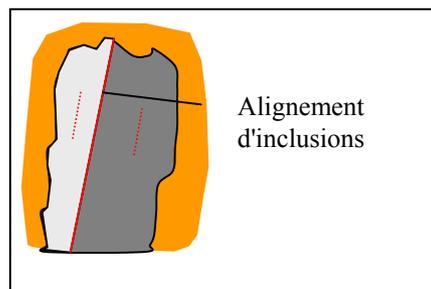
- **Particules de seconde phase**

**Inclusions** : Propreté inclusionnaire moyenne, alignement centrale (ligne de soudure)

Composition élémentaire (EPMA)

Elt	1	2
Al (ppm)	1410	2570
Si (% <sub>mas</sub> )	2,03	7,08
P (ppm)	4960	1,95
S (ppm)	780	2320
K (ppm)	780	3440
Ca (% <sub>mas</sub> )	0,34	2,37
Fe (% <sub>mas</sub> )	73	57
O (% <sub>mas</sub> )	20	23
Total (% <sub>mas</sub> )	96,15	92,45

- **Schéma récapitulatif**



**Typologie de la corrosion**

- **Marqueurs**  
Internes : non identifiés  
Externes : grains de quartz
- **Produits exogènes dans les CPD**

**Calcium**

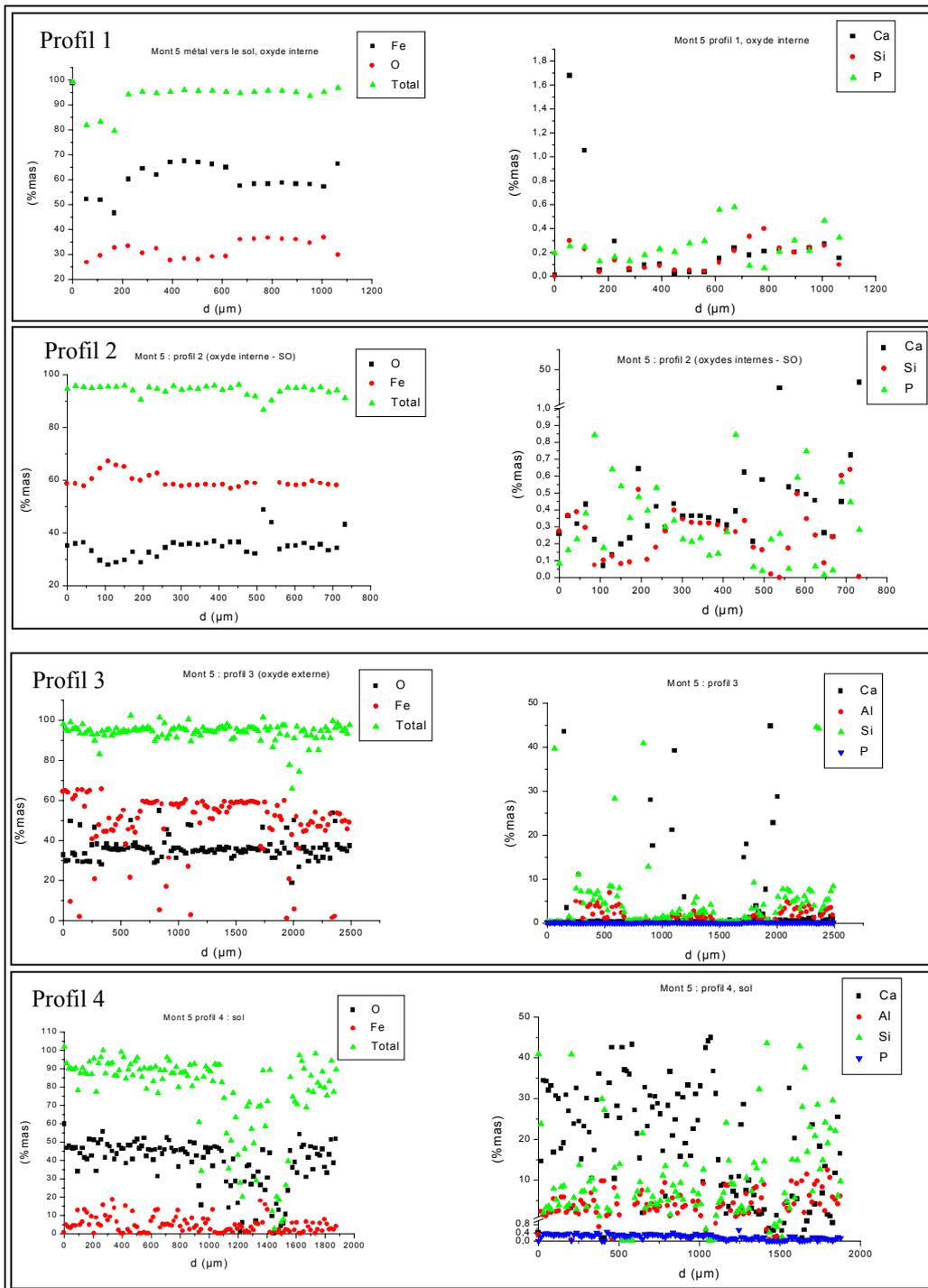
Liserés de phases contenant du Ca (EPMA)

	<b>1</b>	<b>2</b>	<b>3 (dans le sol)</b>
O (% <sub>mas</sub> )	45	48	47
S (ppm)	350	-	1390
Cl (ppm)	-	-	280
Ca (ppm)	41	45	44
Fe (% <sub>mas</sub> )	4470	1,16	0,57
Si (ppm)	180	-	250
P (ppm)	2540	2790	3000
Total (% <sub>mas</sub> )	86,4	94,4	92,3

Oxydes autour de cette phase

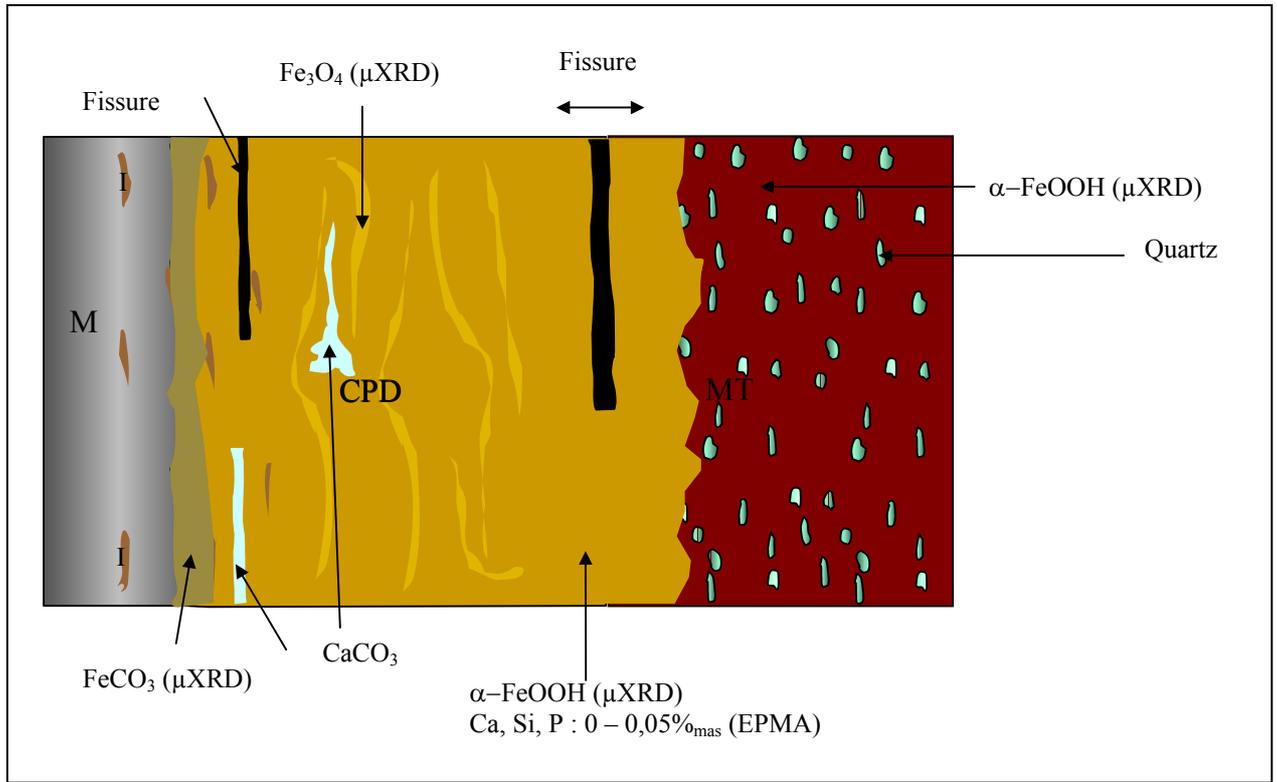
	<b>1</b>	<b>2</b>	<b>3</b>	<b>4</b>
O (% <sub>mas</sub> )	28	43	35	29
S (ppm)	1040	-	1940	n.q.
Cl (ppm)	-	-	420	-
Ca (ppm)	1630	13,93	2340	2270
Fe (% <sub>mas</sub> )	67	39	59	65
Si (ppm)	3160	7100	2420	3250
P (ppm)	-	2550	940	2240
Total (% <sub>mas</sub> )	95,9	96,6	94,9	94,8

• **Profils de concentration élémentaire (EPMA)**  
4 profils successifs deCPD proches du métal vers le sol



• **Schéma récapitulatif**

Goethite mal cristallisée jusqu'à 12 mm de l'interface métal/produits de corrosion (μXRD)



**Vitesses de corrosion**

• **Épaisseurs :**

CPD : épaisseurs en μm

Zone	E CPD	Emoy CPD	Eequi CPD	Eequi moy CPD
1	2913	2554	1393	1221
2	2522		1206	
3	2435		1164	
4	2348		1123	

MT : profil de distribution réalisé sur Mont 1  
Épaisseur équivalente de métal : 559 μm

• **Vitesses**

Zone	V CPD	Vmoy CPD	V MT	V total
1	1,7	1,5	0,7	2,4
2	1,5			2,2
3	1,5			2,2
4	1,4			2,1

V<sub>max</sub> = 2,4 μm/an  
V<sub>moy</sub> = 2,2 μm/an

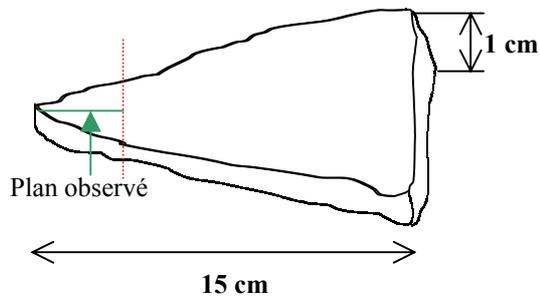
## Mont 6

### Description

Lame de faux

### Découpe

Echantillon d'étude

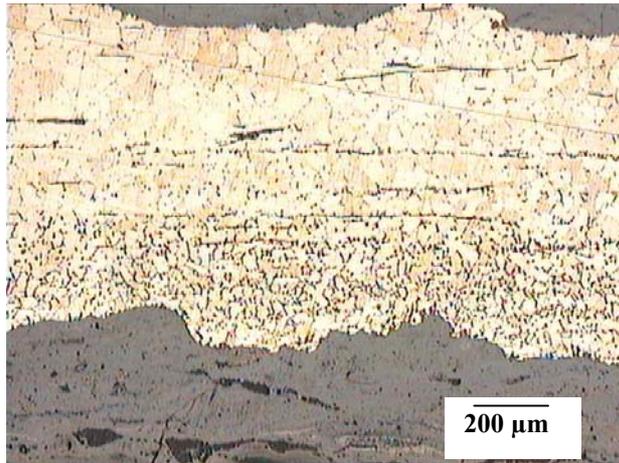


5 mm

### Substrat métallique

- **Eléments mineurs**

C : 0 – 0,1%<sub>mas</sub>, gradient de la teneur en carbone, dans l'épaisseur de la lame métallique restante

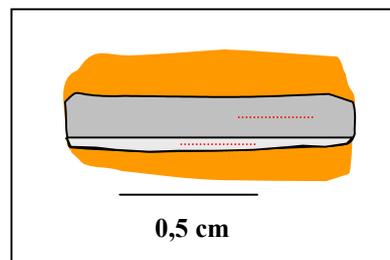


Matrice ferrito-perlitique, attaque Nital, MO

- **Particules de seconde phase**

**Inclusions** : propreté inclusionnaire moyenne, allongées dans le sens de la mise en forme

- **Schéma récapitulatif**

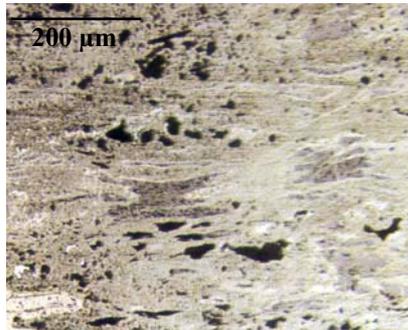


0,5 cm

**Typologie de la corrosion**

- **Marqueurs**

**Internes : inclusions**

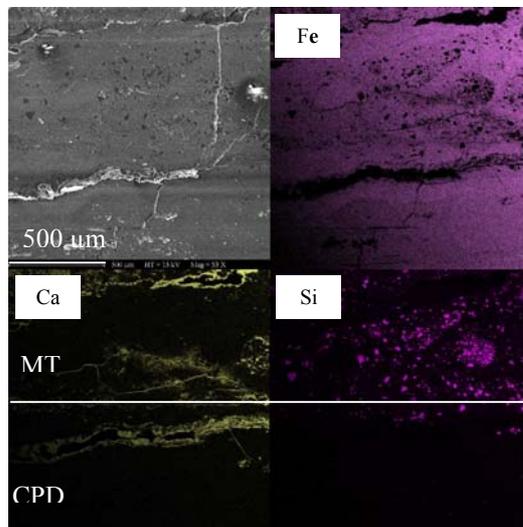


Inclusions dans les CPD, MO

**Externes : grains de quartz**

- **Produits exogènes dans les CPD**

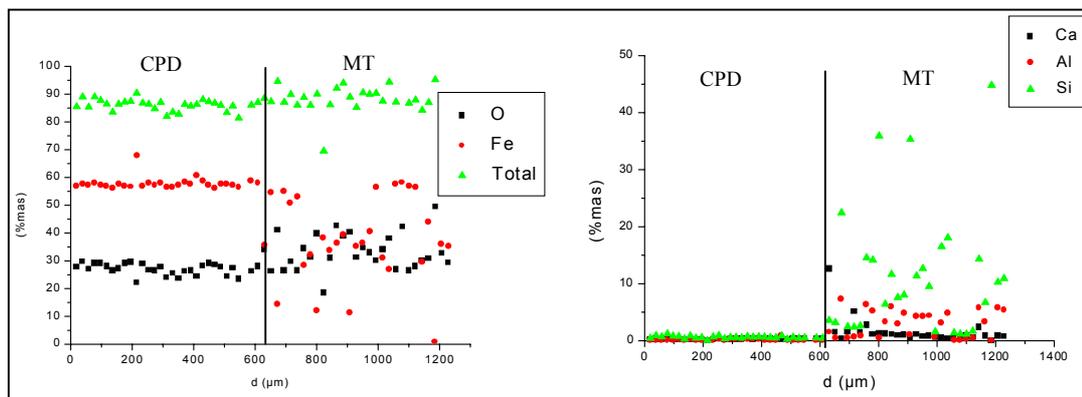
**Calcium :**



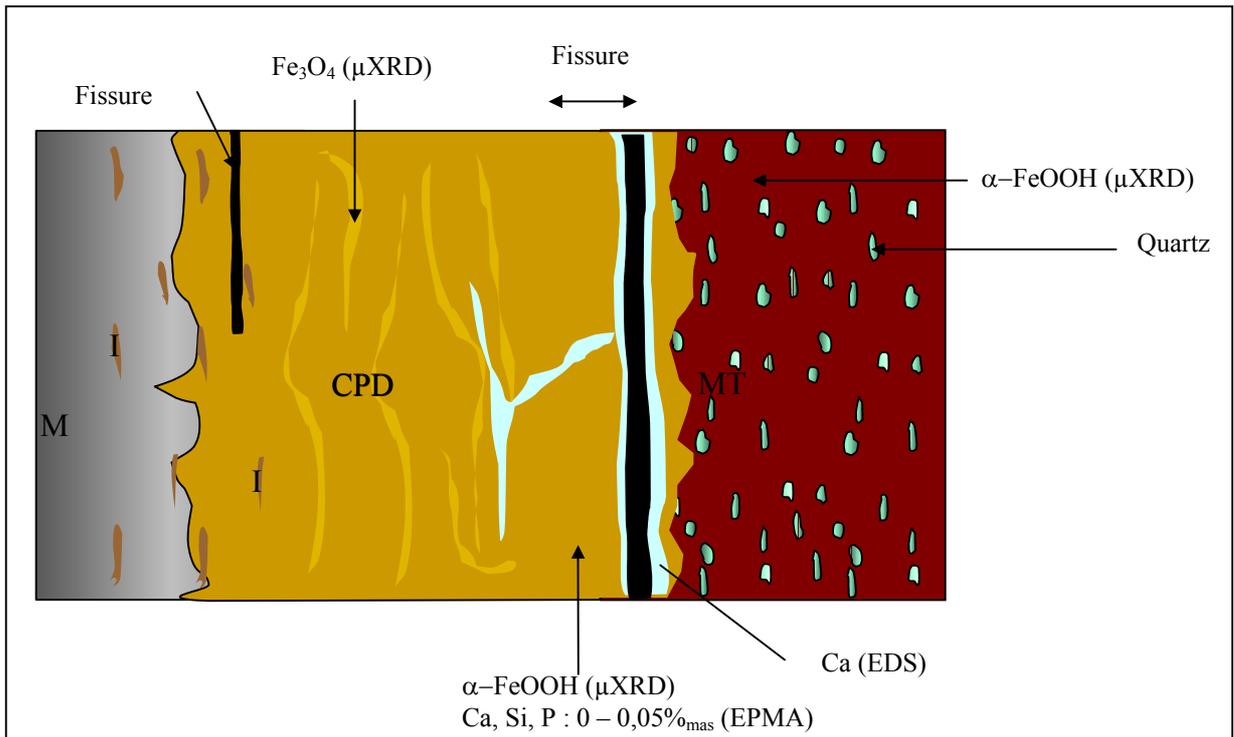
liserés dans les CPD et le MT, cartographie élémentaire EDS

- **Profils de concentration (EPMA)**

Des CPD proche du métal vers le sol



• Schéma récapitulatif



Vitesses de corrosion

• Epaisseurs

CPD (épaisseurs en μm)

Zone	E CPD	Emoy CPD	Eequi CPD	Eequi moy CPD
1	1667	1750	797	837
2	1542		737	
3	2042		976	

MT : profil de distribution réalisé sur Mont 1  
 Epaisseur équivalente de métal : 559 μm

Vitesses

Zone	V CPD	Vmoy CPD	V MT	V total
1	1,0	1,1	0,7	1,7
2	0,9			1,6
3	1,2			1,9

V<sub>max</sub> = 1,9 μm/an  
 V<sub>moy</sub> = 1,8 μm/an

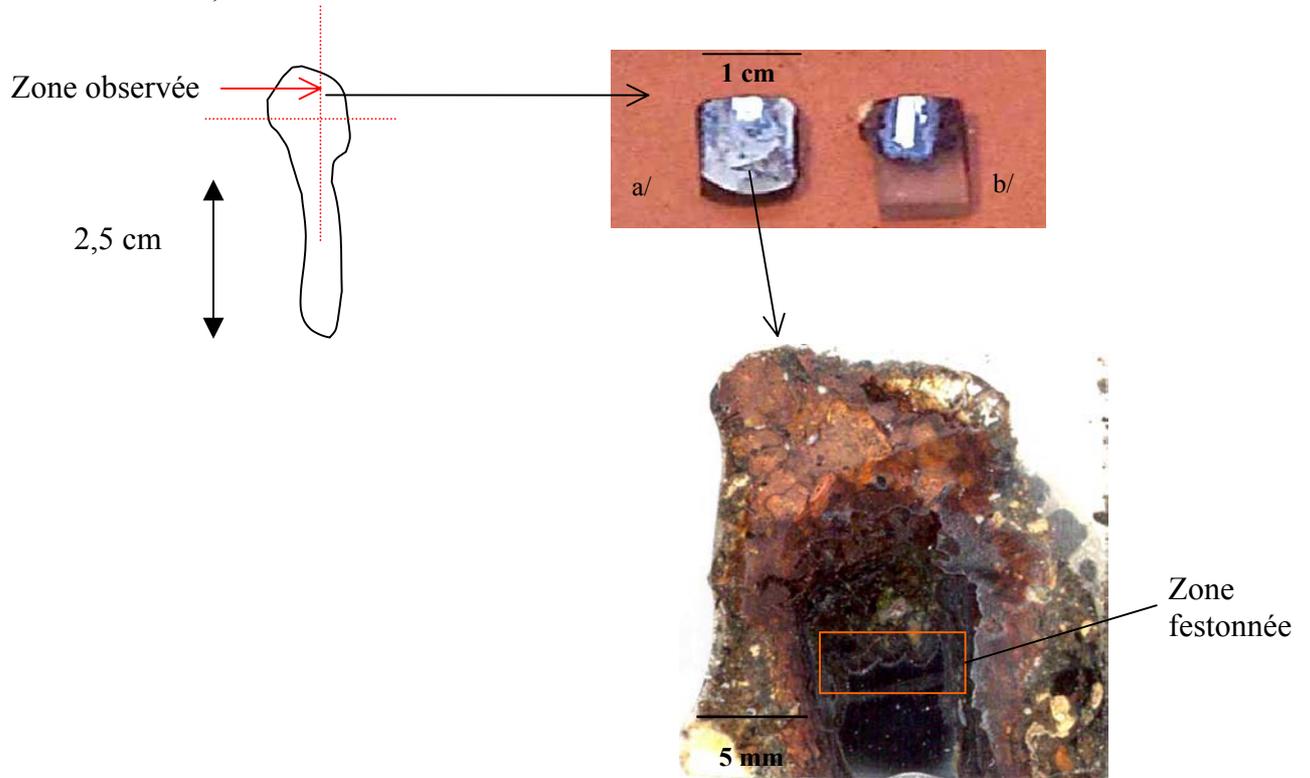
## Mont 6-2

### Description

Clou

### Découpe

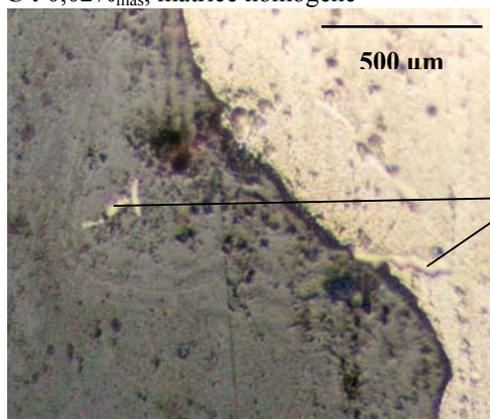
a/ Echantillon d'étude, b/ lame mince



### Substrat métallique

- **Eléments mineurs**

C : 0,02%<sub>mas</sub>, matrice homogène



P : 0,08 – 0,24%<sub>mas</sub> (EPMA)

- **Particules de seconde phase**

**Inclusions** : propreté inclusionnaire moyenne, hétérogénéité de la répartition des inclusions d'un bord à l'autre de l'échantillon

Inclusion allongée le long des lignes d'écrouissage

Composition élémentaire de trois inclusions (%<sub>mas</sub>), analyse EDS

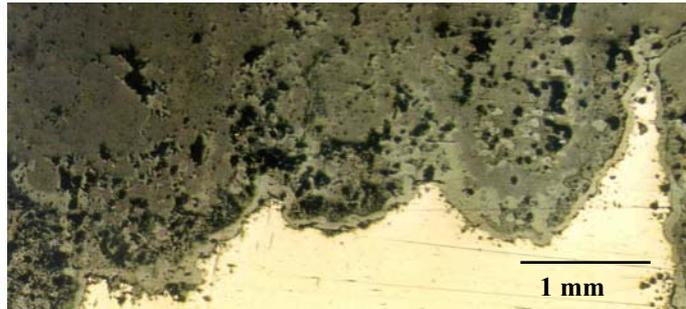
	Al	Si	P	K	Ca	Fe	O
1	3,4	20,0	1,4	1,4	3,7	69	Pic
2	3,3	18	1,3	1,3	3,2	72	
3	3,3	19	1,4	1,8	3,4	70	
4	3,8	23	1,2	2,0	4,6	64	

**Cémentite tertiaire** : voir "éléments mineurs"

### Typologie de la corrosion

- **Faciès particuliers de corrosion**

**Interface métal/oxyde** : Anisotropie mésoscopique du front de corrosion

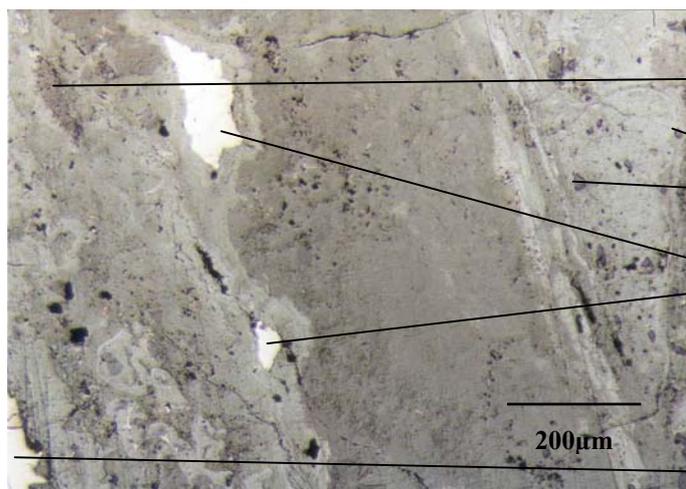


zone festonnée (MO)

- **Marqueurs**

**Internes** : inclusions, cémentite tertiaire, traces de métal

**Externes** : grains de quartz



inclusion

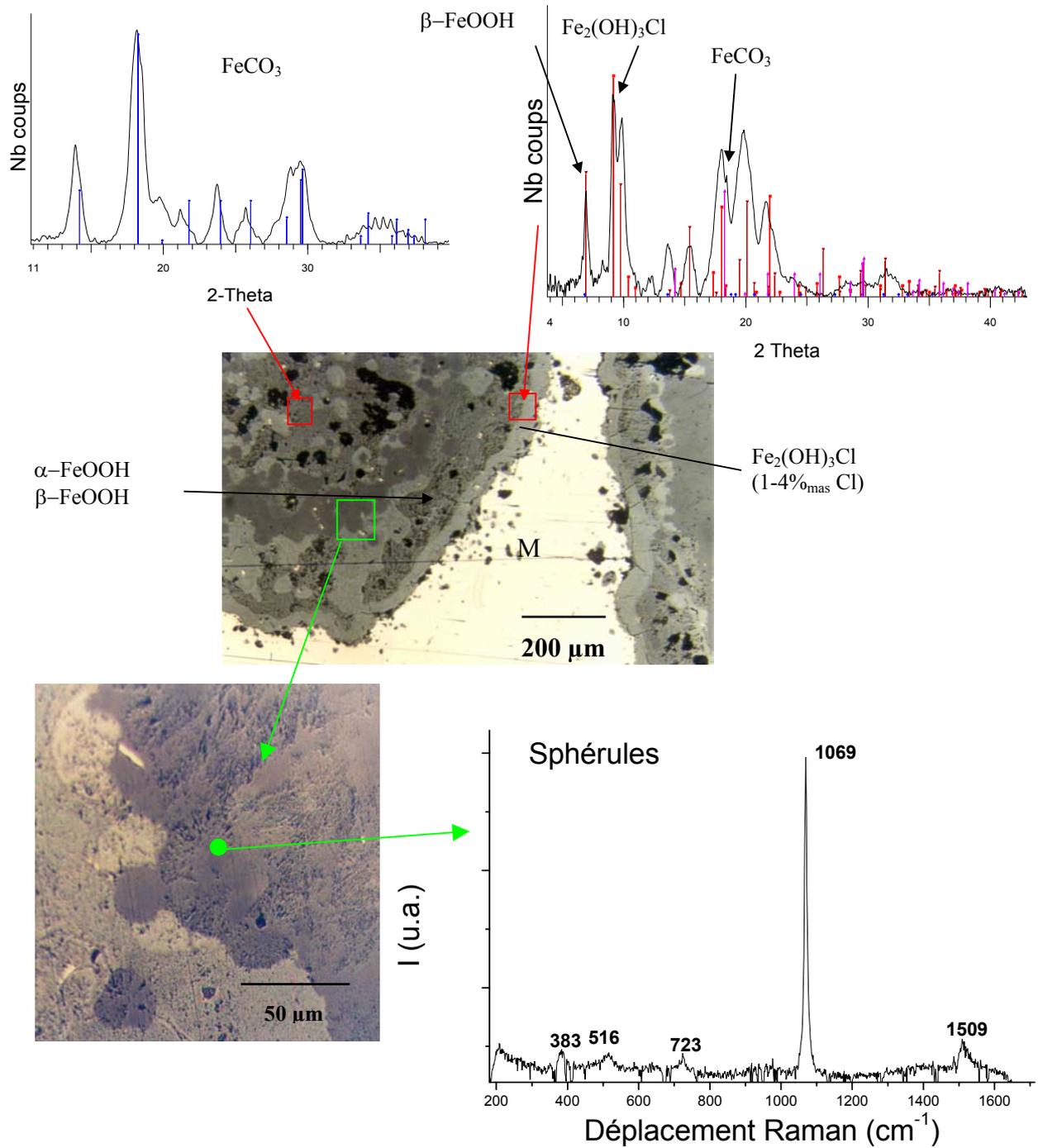
grains de quartz

traces de métal  
dans l'oxyde

matrice métallique

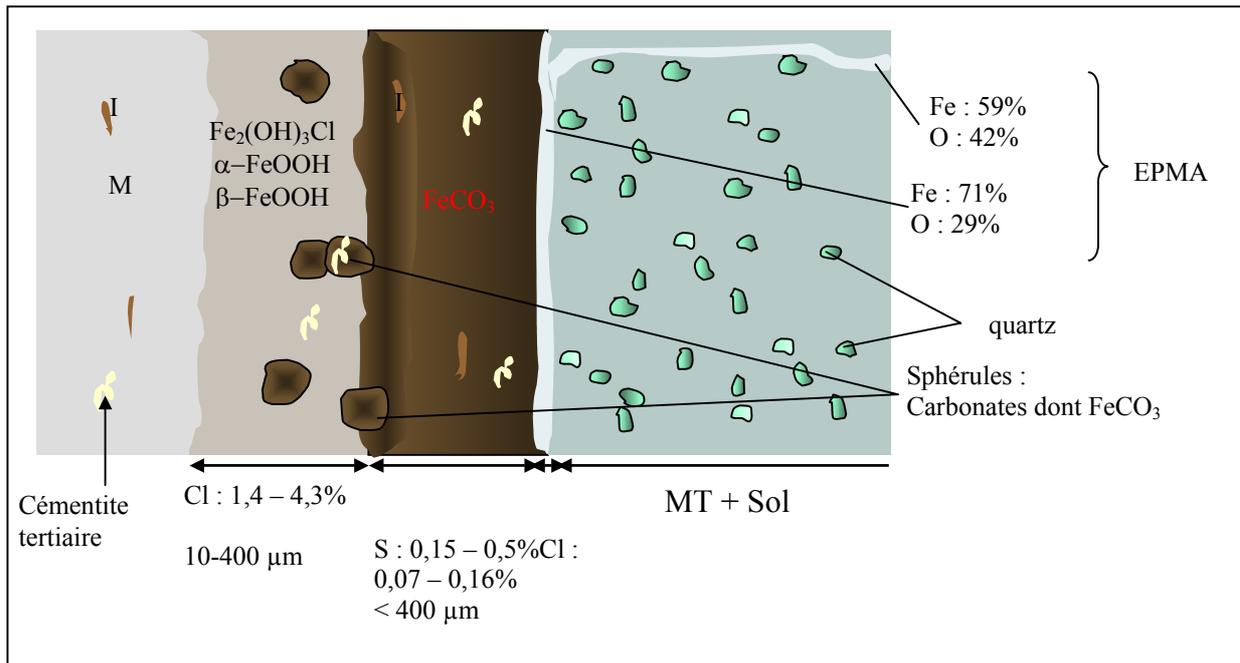
- **CPD**

Analyse des CPD : MO, EPMA, EDS  $\mu$ XRD et  $\mu$ Raman



- **Produits exogènes dans les CPD**  
**Calcium :** Liserés de Ca en zone externe des CPD

• Schéma récapitulatif



Vitesses de corrosion

• Epaisseurs

CPD : épaisseurs en  $\mu m$

Zone	Mesure	E CPD	Emoy CPD	Eequi CPD	Eequi moy CPD
1 (zone festonnée)	1	4700	4075	2247	1948
	2	4000		1913	
	3	2800		1339	
	4	3800		1817	
	5	4400		2104	
	6	4600		2200	
	7	4300		2056	
	8	4000		1913	
2	1	1100	1888	526	903
2	2	1100		526	
3	1	2200	1888	1052	
	2	2400		1148	
	3	2400		1148	
4	1	2000	1888	956	
	2	1800		861	
	3	2100		1004	
Moyennes totales			2981		1425

MT : profil de distribution réalisé sur Mont 1  
 Epaisseur équivalente de métal : 559  $\mu m$

- Vitesses

Zone	Mesure	V CPD	Vmoy CPD	V MT	V total
1 (zone festonnée)	1	2,8	2,4	0,7	3,5
	2	2,4			3,1
	3	1,7			2,4
	4	2,3			3,0
	5	2,6			3,3
	6	2,8			3,5
	7	2,6			3,3
	8	2,4			3,1
2	1	0,7	1,1	0,7	1,4
	2	0,7			1,4
3	1	1,3	1,1	0,7	2,0
	2	1,4			2,1
	3	1,4			2,1
4	1	1,2	1,1	0,7	1,9
	2	1,1			1,8
	3	1,3			2,0
Moyennes totales			1,8		

Zone festonnée :

Vmax = 3,5

Vmoy = 3,1

Zone non festonnée :

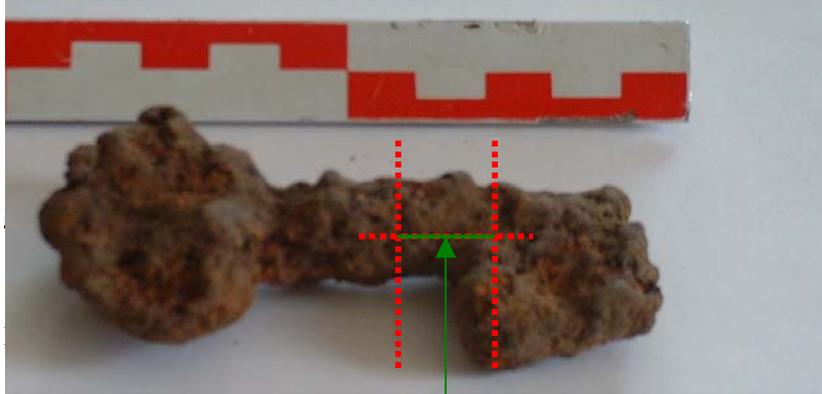
Vmax = 2,1

Vmoy = 1,8

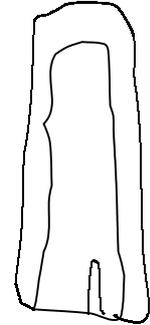
## Avri 1

**Description**

Clé

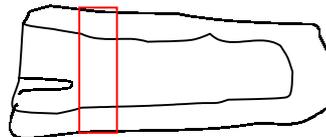
**Découpe**

Surface analysée

**Substrat métallique**

- **Eléments mineurs**

C : 0,02 – 0,1%<sub>mas</sub>, taille de grains variant entre 17 et 260 μm



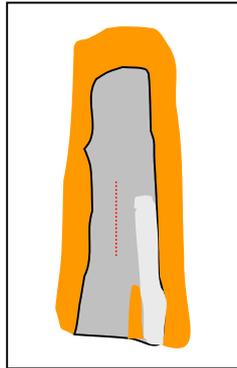
- **Particules de seconde phase**

**Inclusions** : propreté inclusionnaire moyenne

Analyse élémentaire d'inclusions dans la matrice (%<sub>mas</sub>, EDS)

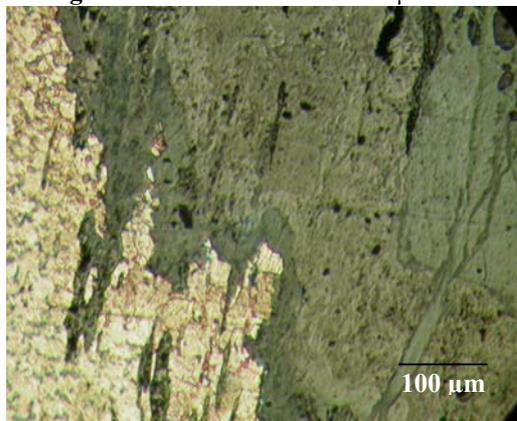
Elt	1	2
<b>O</b>	33	27
<b>Mg</b>	2,0	0,8
<b>Al</b>	2,6	1,0
<b>Si</b>	19	12
<b>P</b>	2,0	2,4
<b>S</b>	0,4	0,4
<b>Cl</b>	0,4	0,4
<b>K</b>	2,2	1,7
<b>Ca</b>	17	8,0
<b>Mn</b>	1,4	0,3
<b>Fe</b>	21	46
<b>Total</b>	100	100

- Schéma récapitulatif



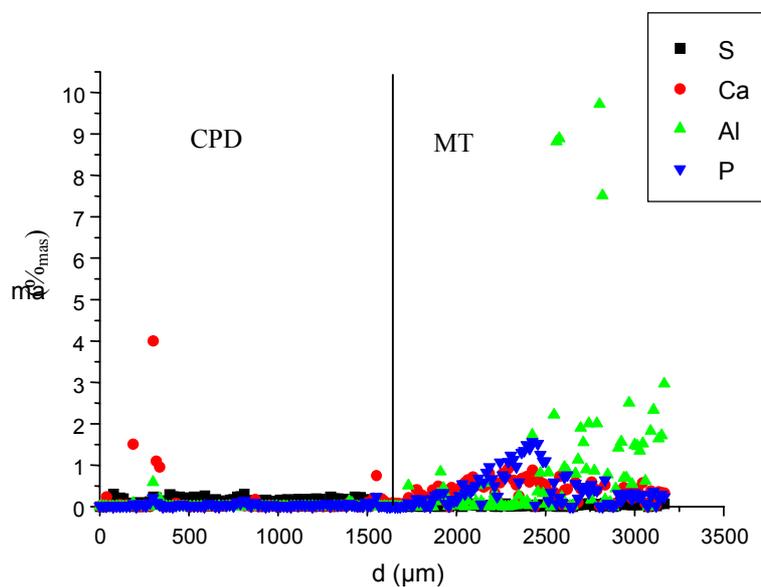
### Typologie de la corrosion

- Corrosion localisée  
Le long des inclusions : 230 – 1260  $\mu\text{m}$

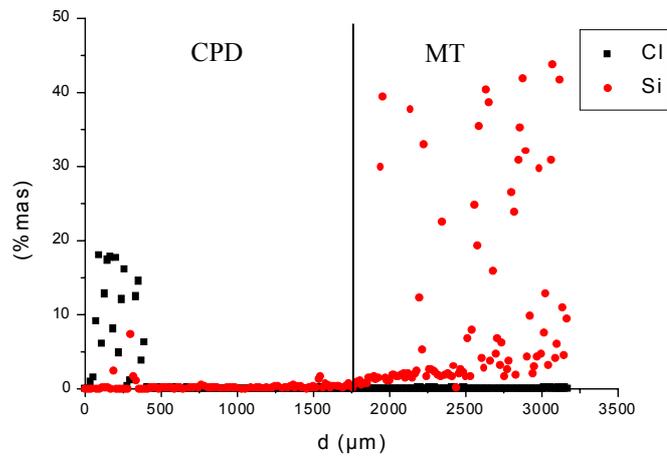


produits de corrosion le long des inclusions,  
attaque Nital (MO)

- Marqueurs  
Internes : inclusions  
Externes : grains de quartz
- Produits exogènes dans les CPD  
Ca :



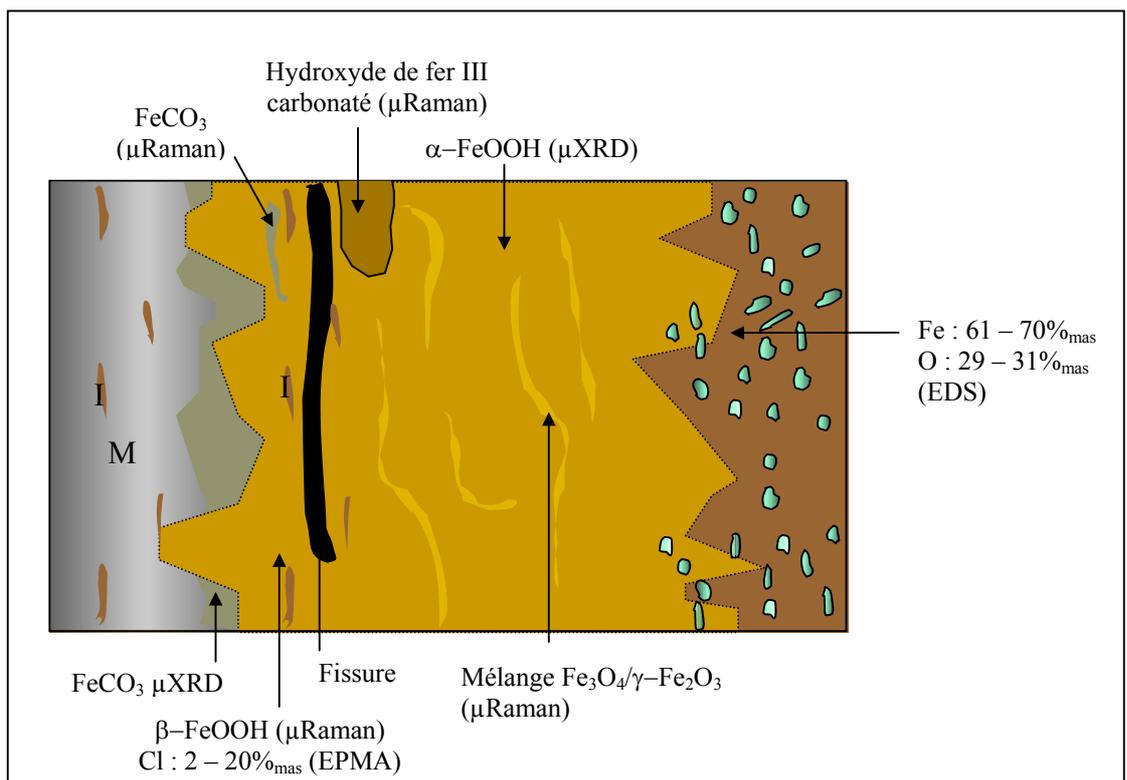
Cl :



- **MT : Pointés entre les grains de quartz (%<sub>mas</sub>, EDS)**

Elt	1	2	3
<b>O</b>	31	31	29
<b>Al</b>	0,2	0,2	0,1
<b>Si</b>	0,3	0,2	0,2
<b>P</b>	0,3	0,2	0,2
<b>S</b>	0,6	0,4	0,4
<b>Cl</b>	3,8	6,2	0,4
<b>K</b>	0,2	0,2	0,2
<b>Ca</b>	0,1	0,2	0,1
<b>Fe</b>	64	61	70
<b>Total</b>	100	100	100

### Schéma récapitulatif



**Vitesses de corrosion**

- **Epaisseurs**

**CPD** : mesures des épaisseurs en  $\mu\text{m}$

<b>Zone</b>	<b>E CPD</b>	<b>Emoy CPD</b>	<b>Eequi CPD</b>	<b>Eequi moy CPD</b>
1	1626	1270	777	607
2	472		226	
3	2546		1217	
4	434		208	

**MT** : profil de distribution réalisé sur Avri 10

Epaisseur équivalente de métal : 745  $\mu\text{m}$

- **Vitesses**

<b>Zone</b>	<b>V CPD</b>	<b>Vmoy CPD</b>	<b>V MT</b>	<b>V total</b>
1	1,3	1,0	1,2	2,5
2	0,4			1,6
3	2,0			3,3
4	0,4			1,6

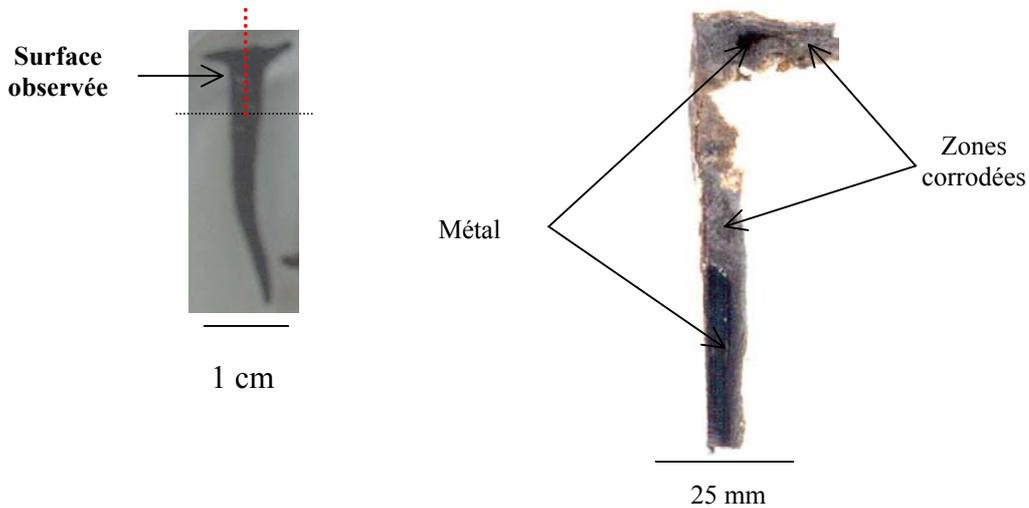
$V_{\text{max}} = 3,3 \mu\text{m}/\text{an}$

$V_{\text{moy}} = 2,2 \mu\text{m}/\text{an}$

## Avri 2-1

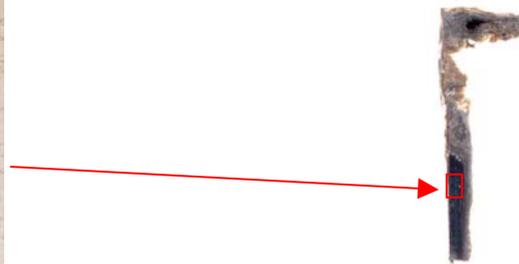
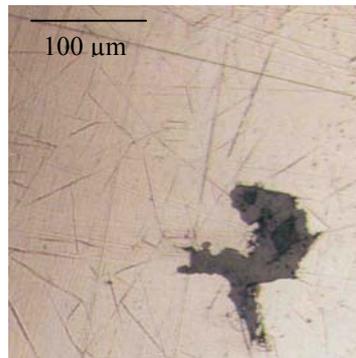
**Description**

Clou

**Découpe****Substrat métallique**

- Éléments mineurs**

**Carbone** : 0,02%<sub>mas</sub>, ferrite maclée (MO), matrice homogène

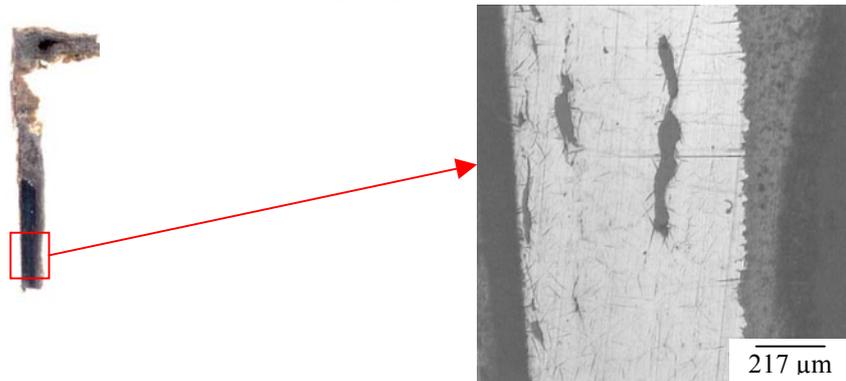


**Phosphore** : 0,16 - 0,45%<sub>mas</sub> (pointés, EPMA)

**Manganèse** : 0,01 - 0,05%<sub>mas</sub>, 3 pointés sur 6 (EPMA)

- Particules de seconde phase**

**Inclusions** : propreté inclusionnaire moyenne, orientation selon la direction d'écouissage, inclusions de type fayalite-wüstite



Analyse élémentaire d'inclusions, %<sub>mas</sub> (EPMA)

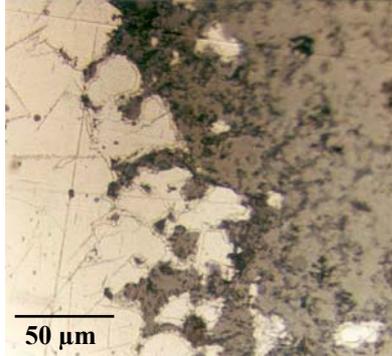
Elt	1	2
Al	0,1	2,6
Si	4,5	9,4
P	12	2,9
S	-	0,03
Ca	9,0	1,7
Mn	4,2	3,3
Fe	33	45
O	39	36
Total	101,9	101,5

- **Récapitulatif** : ferrite maclée

**Typologie de la corrosion**

- **Corrosion localisée**

**Corrosion intergranulaire** :  $p_{\max} = 100 \mu\text{m}$



matrice ferritique (MO, attaque Nital)

- **Marqueurs**

**Internes** : non détectés

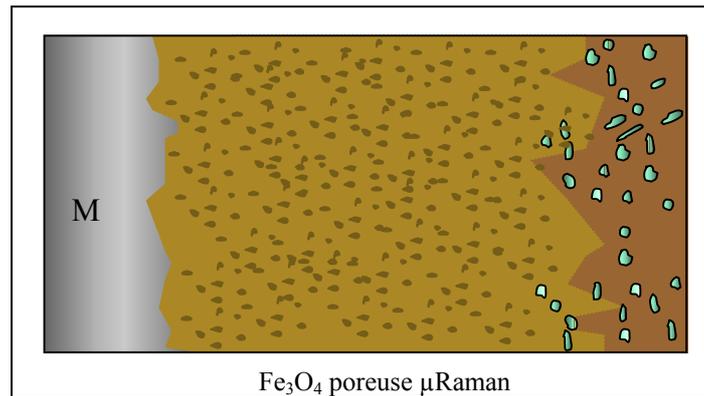
**Externes** : non détectés

- **Éléments exogènes dans les CPD (EPMA)**

Concentrations élémentaires des produits de corrosion internes, tête du clou, pointés

	1	2	3	4
O (% <sub>mas</sub> )	25	26	25	25
S (ppm)	410	380	300	70
Cl (ppm)	200	160	240	260
Ca (ppm)	220	460	1820	220
Fe (% <sub>mas</sub> )	73,8	74,3	71,8	73,4
Si (ppm)	330	0	1340	420
P (ppm)	2110	2310	770	230
Total (% <sub>mas</sub> )	99,3	100,9	96,9	98,2

- **Schéma récapitulatif**



Note : Les produits de corrosion ont un aspect singulier par rapport au reste du corps : ils comportent des taches de tailles microscopiques comme cela est visible sur la figure ci-dessus. Ces taches peuvent être des cavités ou des particules de seconde phase. Cependant les analyses  $\mu$ Raman permettent de pencher plutôt pour la présence de pores puisque les CPD, couche et taches, sont entièrement composés de magnétite. Ces cavités pourraient être dues à des arrachements qui se seraient produits lors de la préparation, mais le fait que cet échantillon soit le seul présentant ce type de faciès sur tout le corps indique plutôt qu'il s'agit de pores produits lors des processus de corrosion.

### Vitesses de corrosion

- **Épaisseurs**

CPD : mesures des épaisseurs en  $\mu\text{m}$

Zone	Mesure	E CPD	Emoy CPD	Eequi CPD	Eequi moy CPD
1	1	350	350	167	167
	2	450		215	
2	1	250		120	
	2	350		167	

MT : profil de distribution réalisé sur Avri 10  
Épaisseur équivalente de métal : 745  $\mu\text{m}$

- **Vitesses**

Zone	Mesure	V CPD	Vmoy CPD	V MT	V total
1	1	0,3	0,3	1,2	1,5
	2	0,4			1,6
2	1	0,2			1,4
	2	0,3			1,5

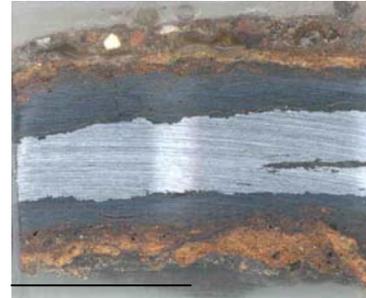
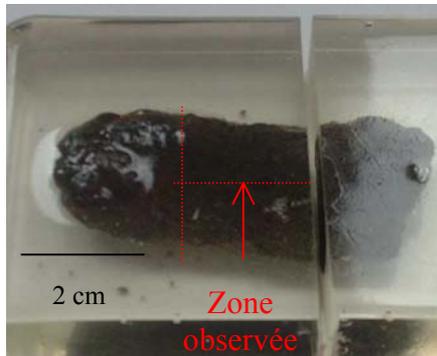
$V_{\text{max}} = 1,6 \mu\text{m}/\text{an}$

$V_{\text{moy}} = 1,5 \mu\text{m}/\text{an}$

## Avri 3

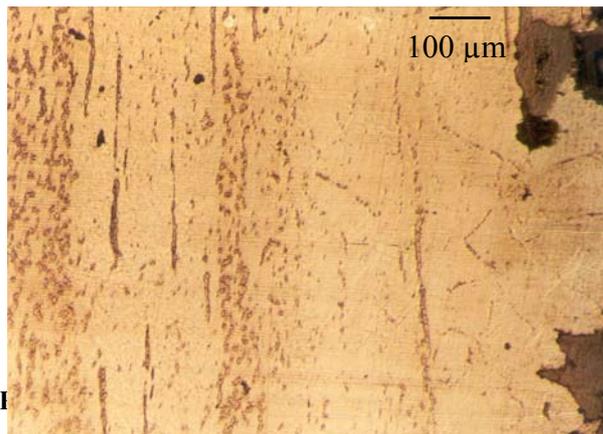
**Description**

Lopin

**Découpe****Substrat métallique**

- Eléments mineurs**

**Carbone** : 0,02 – 0,1%<sub>mas</sub>, ferrite et perlite globulaire, structure en bandes régulières



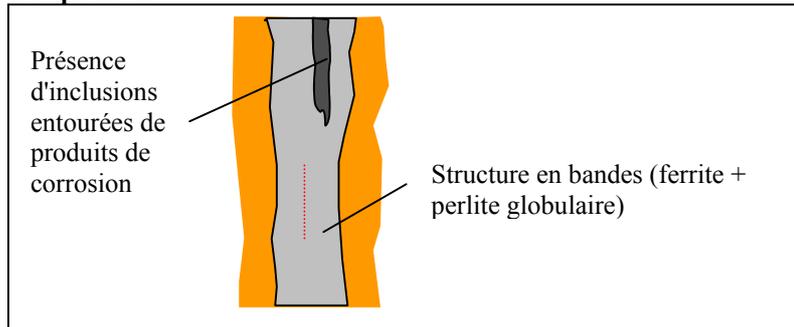
- Particules de seconde phase**

**Inclusions** : propreté inclusionnaire moyenne

Dosages élémentaires d'inclusions de la matrice métallique, EPMA

	1	2	3	4
O (% <sub>mas</sub> )	31	29	28	29
S (ppm)	3120	1950	2150	2120
K (% <sub>mas</sub> )	1,22	0,73	0,76	0,95
Ca (% <sub>mas</sub> )	3,97	2,25	2,29	2,35
Mn (ppm)	4860	8870	7300	7420
Fe (% <sub>mas</sub> )	40	44	46	46
Al (% <sub>mas</sub> )	1,84	1,76	1,66	1,93
Si (% <sub>mas</sub> )	9,94	10,22	9,12	8,99
P (% <sub>mas</sub> )	5,33	4,05	4,66	3,62
Total (% <sub>mas</sub> )	94,0	93,3	93,4	93,5

- **Schéma récapitulatif**



### Typologie de la corrosion

- **Faciès particuliers de corrosion**

Présence de produits de corrosion chlorés au centre de la matrice, autour d'inclusions (voir schéma ci-dessus). Il se forme dans cette zone des reprises de corrosion identifiables au microscope optique.

Dosages élémentaires de la phase centrale (EPMA)

	1	2	3	4	5
<b>O (%<sub>mas</sub>)</b>	27	25	26	25	24
<b>S (ppm)</b>	600	400	320	460	350
<b>Cl (%<sub>mas</sub>)</b>	13,15	16,10	14,98	15,43	16,46
<b>Fe (%<sub>mas</sub>)</b>	55	53	54	54	52
<b>P (ppm)</b>	2080	1940	1510	1290	1910
<b>Total (%<sub>mas</sub>)</b>	95,5	94,2	95,1	94,6	93,0

- **Marqueurs**

**Internes :** inclusions

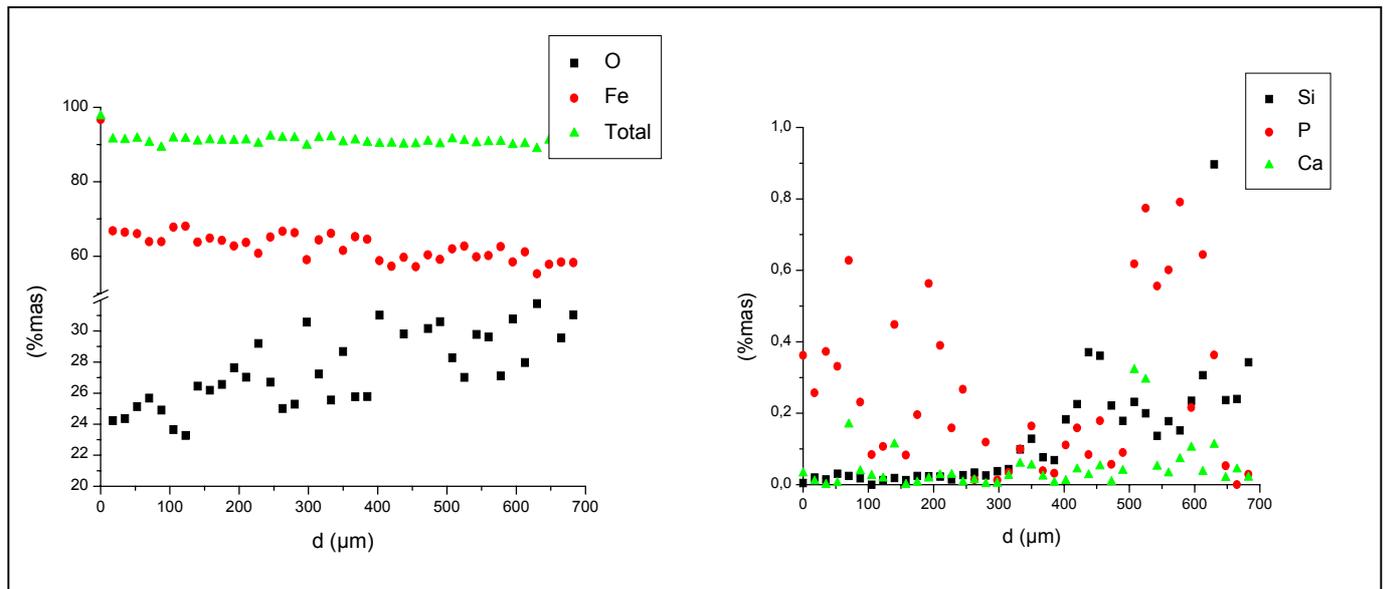
**Externes :** grains de quartz

- **Produits exogènes dans les CPD**

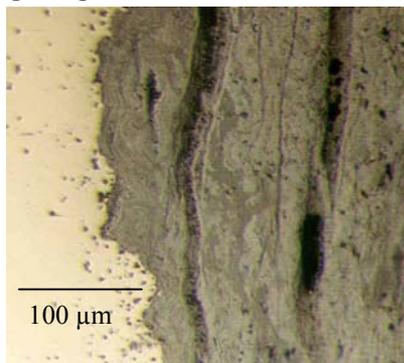
**Phosphore :** Oxydes contenant de fortes teneurs en phosphore, EPMA

	1	2	3	4
<b>O (%<sub>mas</sub>)</b>	32	32	28	29
<b>S (ppm)</b>	430	490	260	420
<b>Cl (ppm)</b>	290	520	290	350
<b>K (ppm)</b>	1460	1130	1520	6900
<b>Ca (%<sub>mas</sub>)</b>	6,80	7,23	4,30	2,68
<b>Mn (ppm)</b>	920	480	730	2330
<b>Fe (%<sub>mas</sub>)</b>	37	36	40	38
<b>Al (%<sub>mas</sub>)</b>	0,13	0,24	0,57	2,99
<b>Si (%<sub>mas</sub>)</b>	0,73	1,19	2,21	7,65
<b>P (%<sub>mas</sub>)</b>	10,3	10,84	7,89	4,59
<b>Total (%<sub>mas</sub>)</b>	87,3	88,1	83,8	86,4

Profil élémentaire réalisé dans les CPD (%<sub>mas</sub>, EPMA)

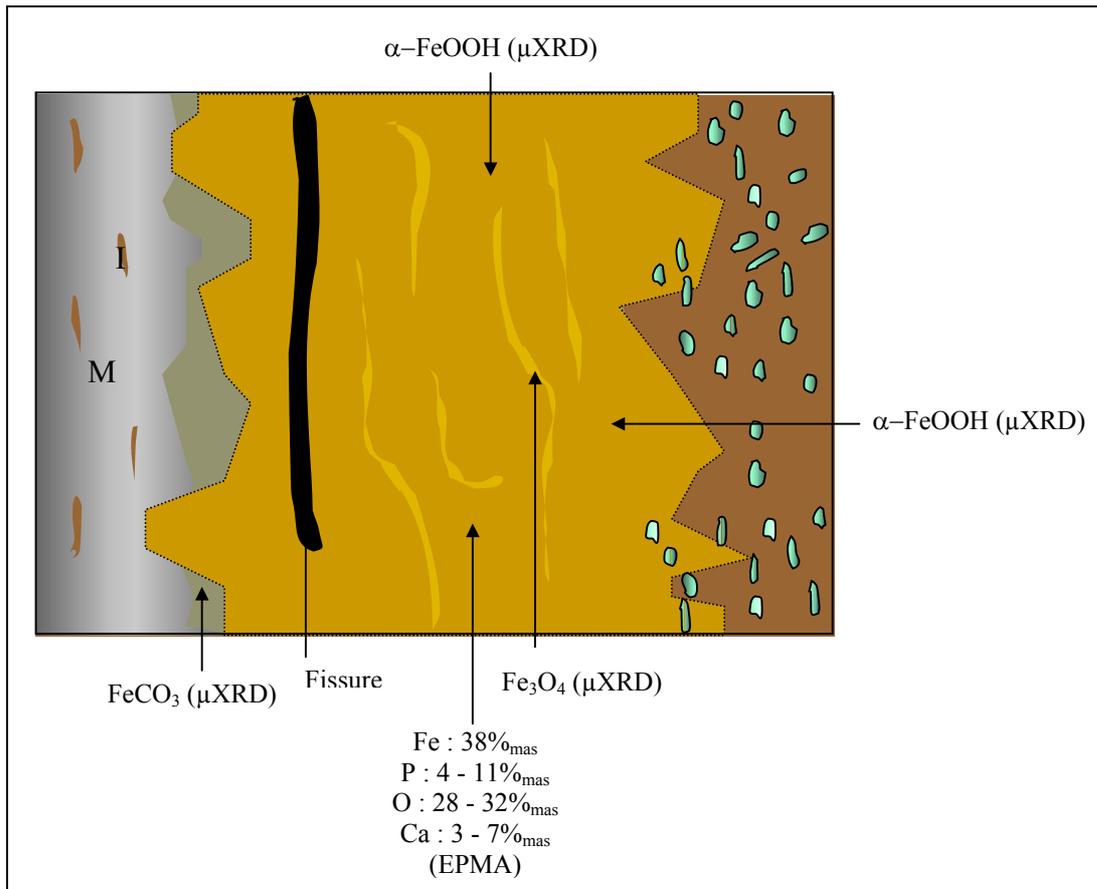


• Morphologie des CPD



Produits de corrosion internes (MO)

- Schéma récapitulatif



### Vitesses de corrosion

- Epaisseurs

CPD : mesures des épaisseurs en  $\mu\text{m}$

Zone	Mesure	E CPD	Emoy	E equi CPD	Eequi moy
1	1	1350	1560	646	746
	2	1350		646	
2	1	1350		646	
	2	1350		646	
	3	1810		865	
3	1	1500		717	
	2	1600		765	
	3	1800		861	
4	1	1800		861	
	2	1700		813	
	3	2300		1100	
5	1	1300		622	
	2	1300	622		
	3	1400	669		
	4	1400	669		
	5	1650	789		

MT : profil de distribution réalisé sur Avri 10  
 Epaisseur équivalente de métal : 745  $\mu\text{m}$

- Vitesses

Zone	Mesure	V CPD	Vmoy CPD	V MT	V total
1	1	1,1	1,2	1,2	2,3
	2	1,1			2,3
2	1	1,1			2,3
	2	1,1			2,3
	3	1,4			2,7
3	1	1,2			2,4
	2	1,3			2,5
	3	1,4			2,7
4	1	1,4			2,7
	2	1,4			2,6
	3	1,8			3,1
5	1	1,0			2,3
	2	1,0			2,3
	3	1,1			2,4
	4	1,1			2,4
	5	1,3	2,6		

Vmax = 3,1 µm/an

Vmoy = 2,4 µm/an

## Avri 6

### Description

Lopin issu du foyer de cémentation

### Découpe



Surface observée

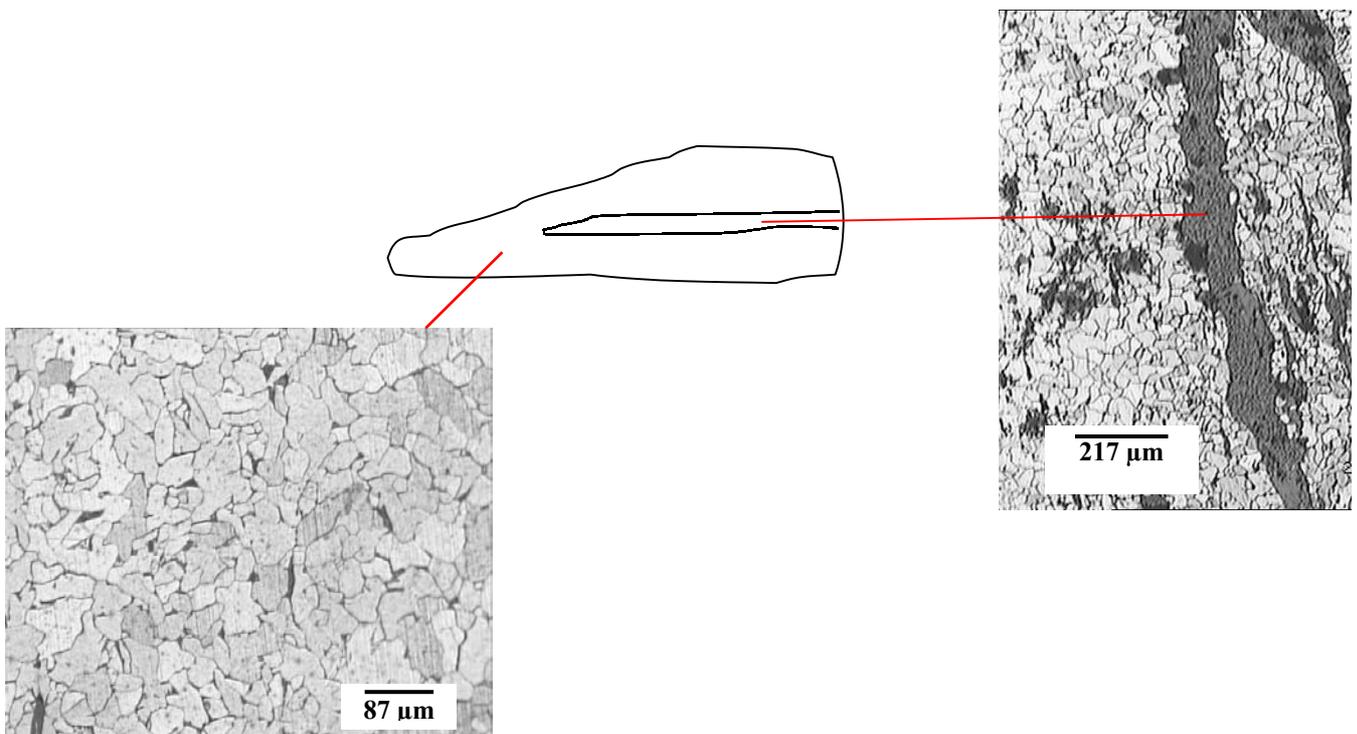
Section rectangulaire : 1,2 x 6 mm

### Substrat métallique

- **Éléments mineurs**

**Carbone** : matrice ferritique,

Grains équiaxe, taille moyenne des grains 32  $\mu\text{m}$



**Phosphore** : jusqu'à 2000 ppm (EPMA)

- **Particules de seconde phase**

**Inclusions** : propreté inclusionnaire médiocre, inclusions de type fayalite – wüstite

### Typologie de la corrosion

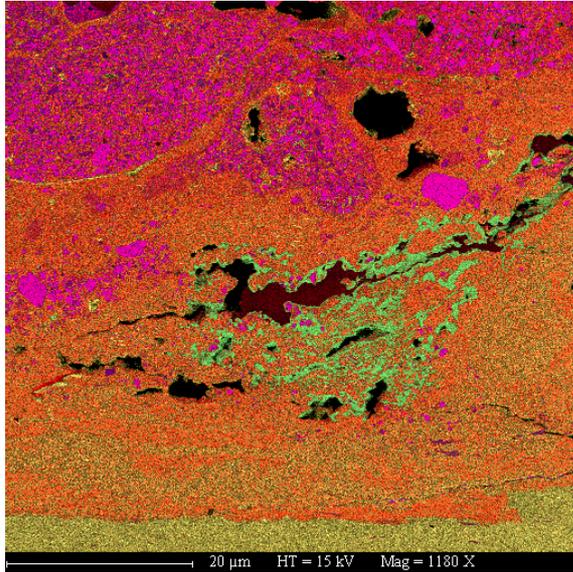
- **Marqueurs**

**Internes** : non repérés

**Externes** : grains de quartz

- **Eléments exogènes dans les CPD**

**Calcium** : une phase dont la composition est en bon accord avec la calcite ( $\text{CaCO}_3$ ) a été repérée dans les CPD.



Combinaison de cartographies X :

Jaune : fer

Rouge : oxygène

Vert : calcium

Rose : silicium

**Phosphore** : jusqu'à 0,7%<sub>mas</sub> (EDS)

**Soufre** : jusqu'à 1%<sub>mas</sub> (EDS)

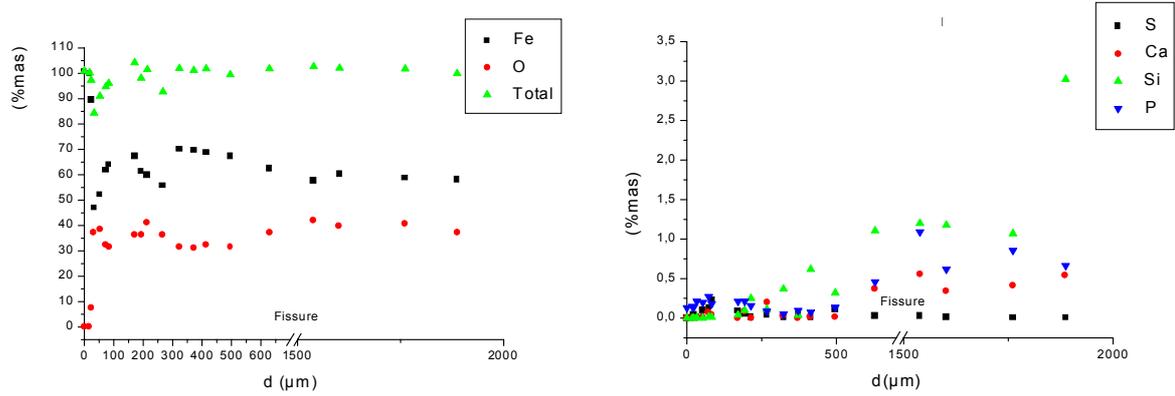
**Chlore** : jusqu'à 2%<sub>mas</sub> (EDS)

Analyses EDS (%<sub>mas</sub>)

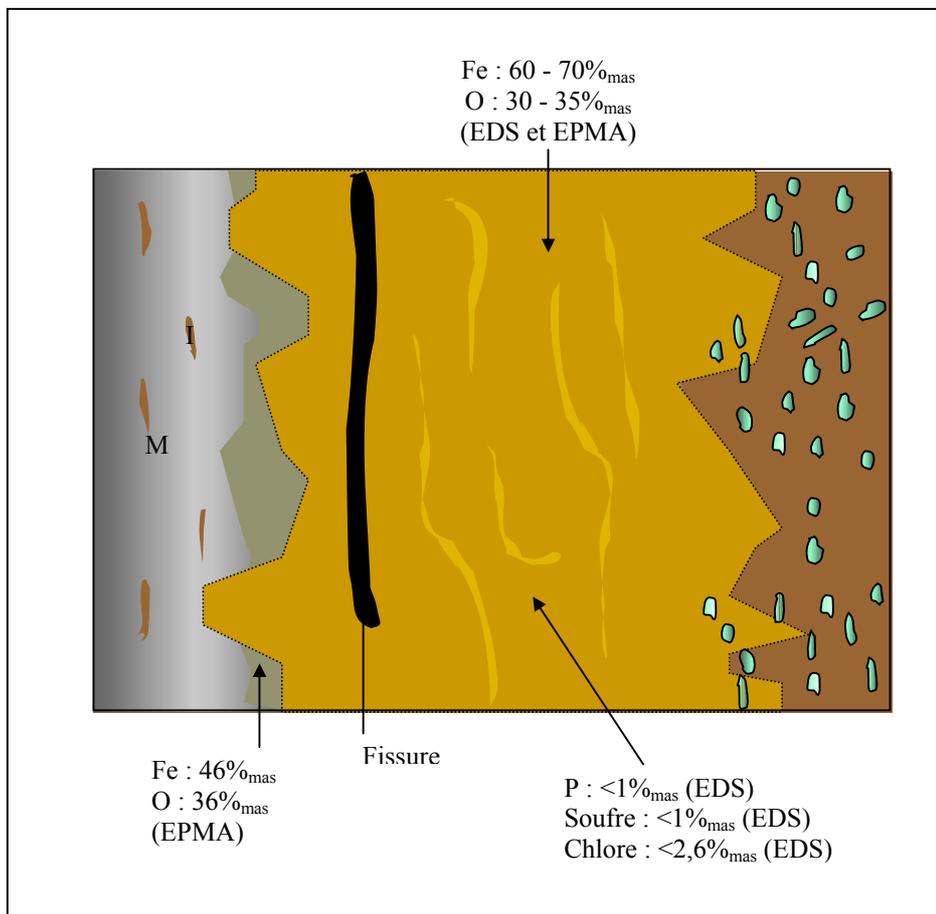
Elt	1	2	3	4	5	6	7	8
<b>O</b>	41	40	29	35	43	73	42	43
<b>Si</b>	0,2	0,2	0,3	-	0,2	0,3	0,3	2,0
<b>P</b>	0,7	0,7	0,3	-	0,5	0,5	1,0	0,8
<b>S</b>	1,1	1,0	0,5	-	0,8	0,3	0,7	0,9
<b>Cl</b>	0,7	0,7	0,8	2,6	0,7	0,2	0,8	0,5
<b>Fe</b>	56	57	70	62	55	26	55	53
<b>Total</b>	100	100	100	100	100	100	100	100

• **Analyses élémentaires dans les CPD**

Profils de concentration dans les CPD, à partir du métal ( $d = 0\mu\text{m}$ ) (EPMA)



• **Schéma récapitulatif**



**Vitesses de corrosion**

- **Epaisseurs**

**CPD** : mesures des épaisseurs en  $\mu\text{m}$

Zone	E CPD	Emoy CPD	Eequi CPD	Eequi moy CPD
1	1146	1443	548	690
2	1894		906	
3	1706		816	
4	1026		491	

**MT** : profil de distribution réalisé sur Avri 10  
 Epaisseur équivalente de métal : 745  $\mu\text{m}$

- **Vitesses**

Zone	V CPD	Vmoy CPD	V MT	V total
1	0,9	1,2	1,2	2,2
2	1,5			2,8
3	1,4			2,6
4	0,8			2,1

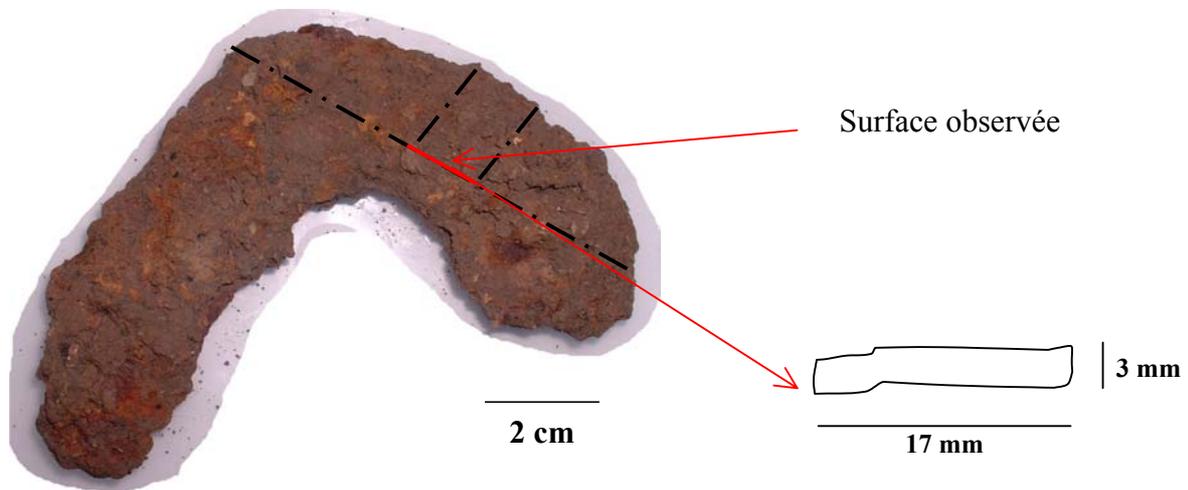
$V_{\text{max}} = 2,8 \text{ m/an}$

$V_{\text{moy}} = 2,4 \text{ m/an}$

## Avri 7

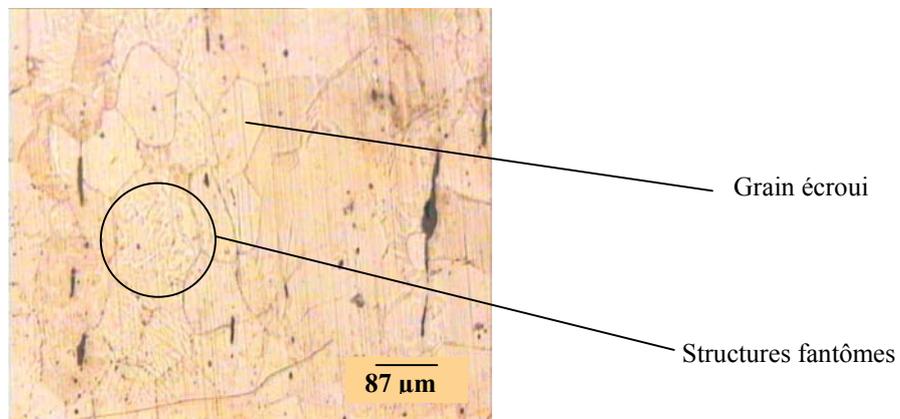
**Description**

Fer à cheval ?

**Découpe****Substrat métallique**

- Éléments mineurs**

**Carbone** : matrice ferritique ( $< 0,02\%_{\text{mas}}$ ), taille moyenne des grains :  $68 \mu\text{m}$  (taille des grains non homogène)



**Phosphore** : structures fantômes (100 à 2000 ppm, EPMA)

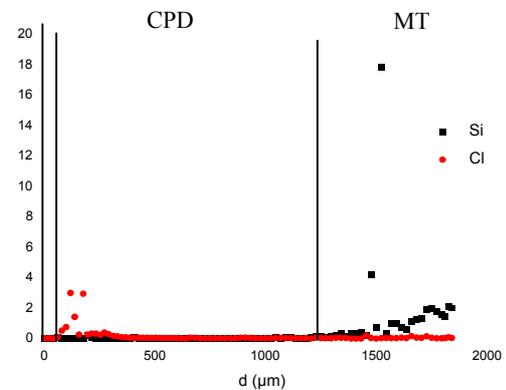
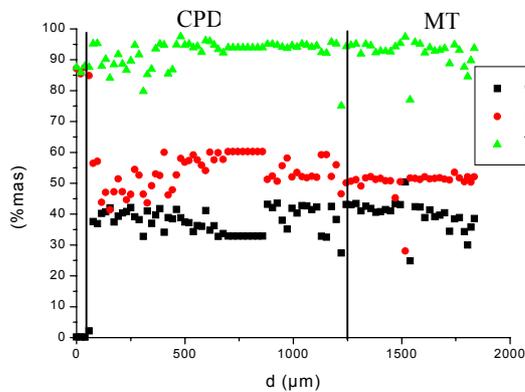
- Particules de seconde phase**

**Inclusions** : propreté inclusionnaire moyenne, monophasées, de 10 à  $280 \mu\text{m}$  de long, certaines sont composées de manganèse et de calcium (jusqu'à  $2\%_{\text{mas}}$ )  
Analyses ( $\%_{\text{mas}}$ , EDS)

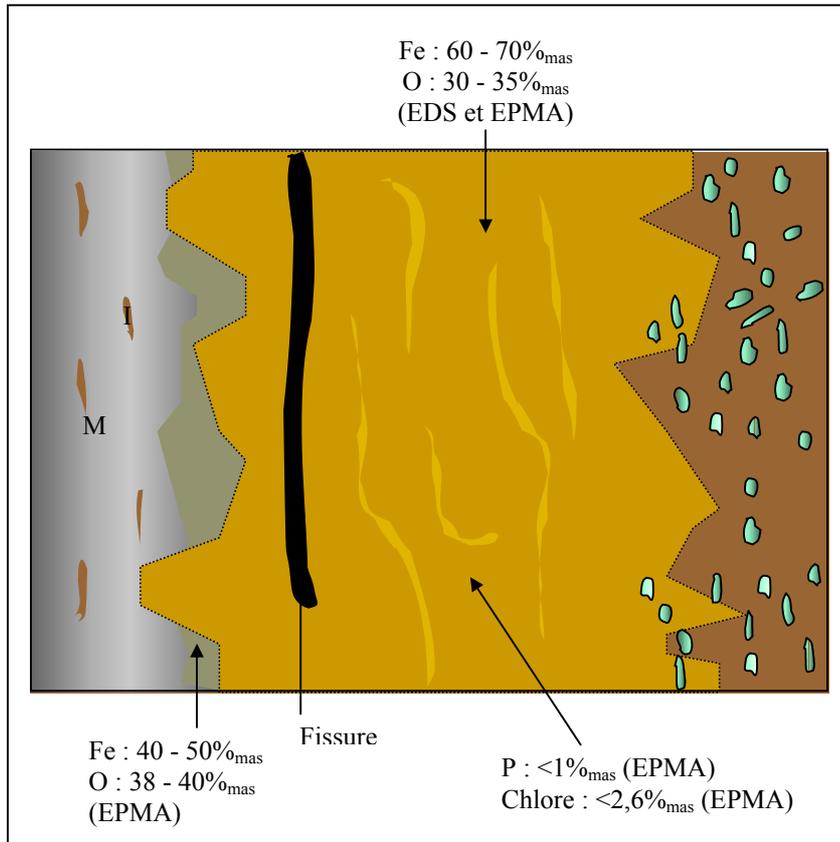
Elt	Inclusion 1		Inclusion 2			
	Pointé 1	Pointé 2	Pointé 1	Pointé 2	Pointé 3	Pointé 4
<b>O</b>	33	57	39	33	37	36
<b>Mg</b>	0,5	0,6	0,2	0,6	0,3	0,2
<b>Al</b>	1,7	1,9	4,8	2,6	6,0	4,7
<b>Si</b>	10	10	9,0	13	9,6	12
<b>P</b>	6,6	5,8	8,0	4,5	8,7	6,0
<b>S</b>	0,7	0,7	0,8	0,5	0,9	0,8
<b>Cl</b>	-	déecté	-	-	-	-
<b>K</b>	1,0	0,8	3,3	1,7	4,2	3,3
<b>Ca</b>	1,7	1,7	7,1	1,7	6,9	4,2
<b>Mn</b>	1,3	0,6	1,7	1,9	1,7	1,7
<b>Fe</b>	44	20	27	41	24	32
<b>Total</b>	100	100	100	100	100	100

### Typologie de la corrosion

- **Marqueurs :**  
Internes : non repérés  
Externes : grains de quartz
- **Eléments exogènes dans les CPD**  
Cl : jusqu'à 3%<sub>mas</sub> en zone interne des CPD  
Phosphore : jusqu'à 1%<sub>mas</sub>
- **Analyse élémentaire des CPD**  
Du métal (d = 0 à 20 μm) vers le sol, EPMA (%<sub>mas</sub>)



- **Schéma récapitulatif**



### Vitesses de corrosion

- **Epaisseurs**

CPD : mesures des épaisseurs en  $\mu\text{m}$

Mesure	E CPD	Emoy	E equi CPD	Eequi moy
1	1093	1345	523	643
2	1072		513	
3	1640		784	
4	1227		587	
5	1693		810	

MT : profil de distribution réalisé sur Avri 10

Epaisseur équivalente de métal : 745  $\mu\text{m}$

- **Vitesses**

Mesure	VCPD	Vmoy	V MT	Vtotal
1	0,89	0,8	1,2	2,1
2	0,9			2,1
3	1,3			2,6
4	1,0			2,2
5	1,4			2,6

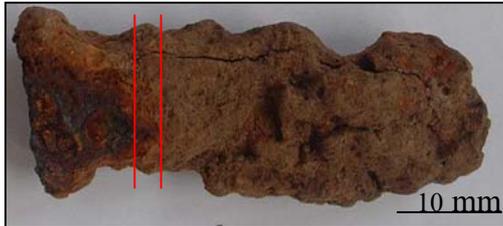
V<sub>max</sub> = 2,6  $\mu\text{m}/\text{an}$

V<sub>moy</sub> = 2,0  $\mu\text{m}/\text{an}$

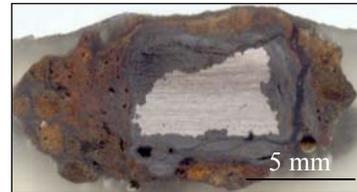
## Avri 10

**Description**

Lopin de fer

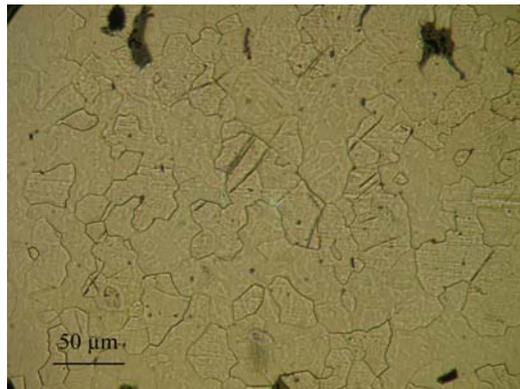
**Découpe**

Découpe

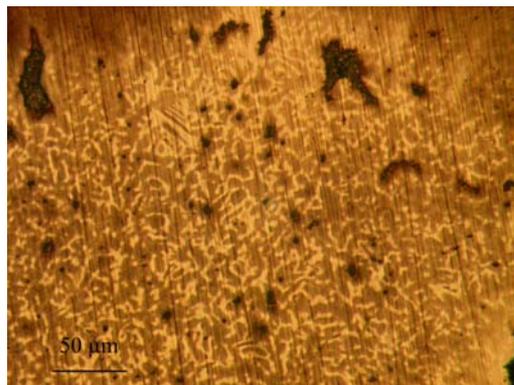
**Substrat métallique**

- Eléments mineurs**

**Carbone** :  $<0,02\%_{\text{mas}}$ , matrice ferritique, quelques macles

Ferrite maclée,  
attaque nital, MO

**Phosphore** : Répartition hétérogène sur l'ensemble de la matrice métallique



Attaque Oberhoffer, MO

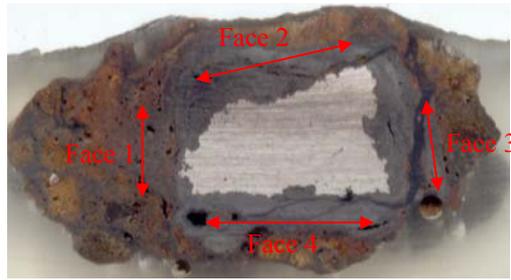
- Particules de seconde phase**

**Inclusions** : propreté inclusionnaire moyenne, inclusions de type fayalite-wustite

**Vitesses de corrosion**

- **Epaisseurs**

CPD : mesure des épaisseurs en  $\mu\text{m}$

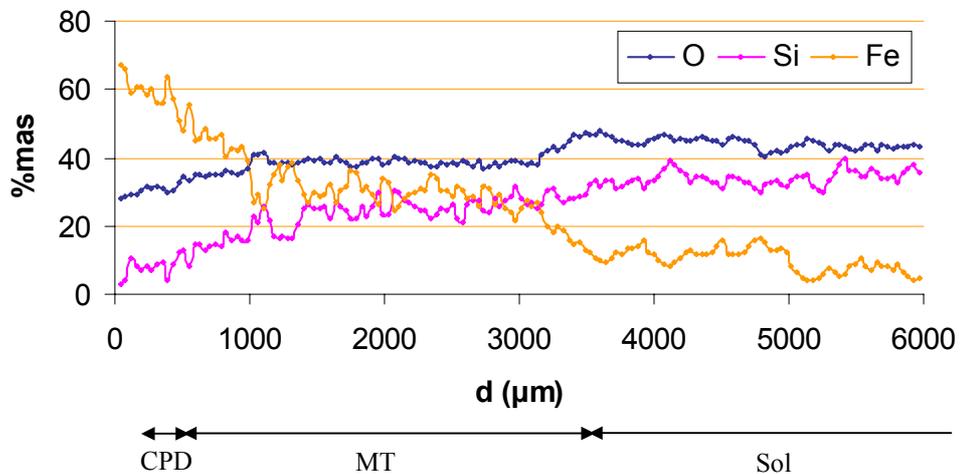


Face	Zone	E CPD	Eequi CPD	Eequi moy CPD
1	1	80	38	306
	2	1200	574	
2	3	1700	812	554
	4	1140	546	
	5	640	306	
3	6	660	316	650
	7	1700	812	
	8	1740	832	
4	9	700	334	450
	10	1100	526	
	11	1020	488	

MT : Profil de distribution du fer, EDS/MEB



Taille des fenêtres d'analyse :  $800 \times 40 \mu\text{m}^2$



Epaisseur équivalente de métal : 745  $\mu\text{m}$

- **Vitesses ( $\mu\text{m}/\text{an}$ )** : la zone 1 est la zone du profil

Face	Zone	V CPD	V moy CPD	V MT	V T
1	1	0,1	0,5	1,2	1,3
	2	1,0			2,2
2	3	1,4	0,9		2,6
	4	0,9			2,2
	5	0,5			1,8
3	6	0,5	1,1		1,8
	7	1,4			2,6
	8	1,4			2,6
4	9	0,6	0,7		1,8
	10	0,9			2,1
	11	0,8			2,1

$V_{\text{max}} = 2,6 \mu\text{m}/\text{an}$

$V_{\text{moy}} = 2,1 \text{ m}/\text{an}$

## Avri 10B

### Description

Lopin de fer

### Découpe



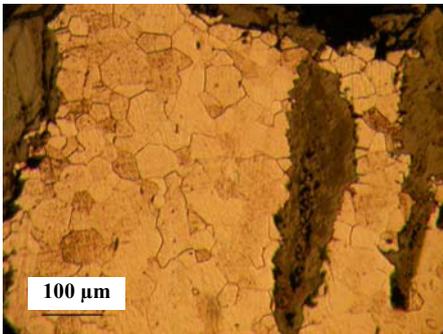
Découpe



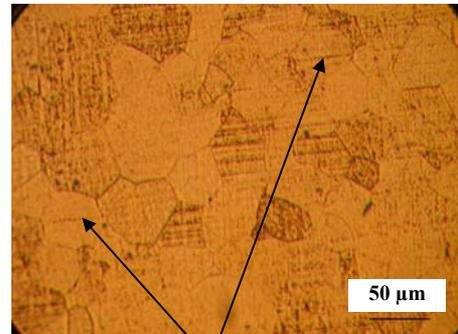
### Substrat métallique

- Eléments mineurs**

**Carbone** :  $C < 0,02\%_{\text{mas}}$  : matrice ferritique, ferrite et ferrite maclée



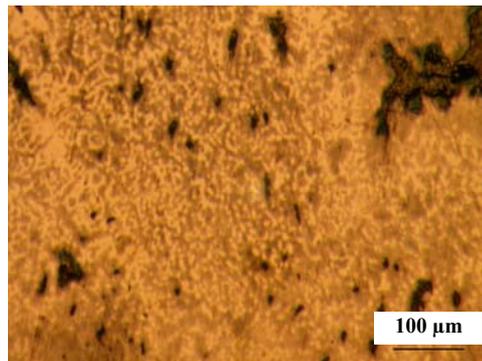
Ferrite



Attaque nital, MO

Ferrite maclée

**Phosphore** : Répartition hétérogène du phosphore sur l'ensemble de l'échantillon



Attaque Oberhoffer, MO

Dosages EPMA dans le métal :

	<b>P (ppm)</b>	<b>Si (ppm)</b>
1	4580	210
2	2600	180
3	2860	270

- **Particules de seconde phase**

**Inclusions** : mauvaise propreté inclusionnaire, inclusions de type fayalite-wüstite alignées suivant les lignes de déformation.

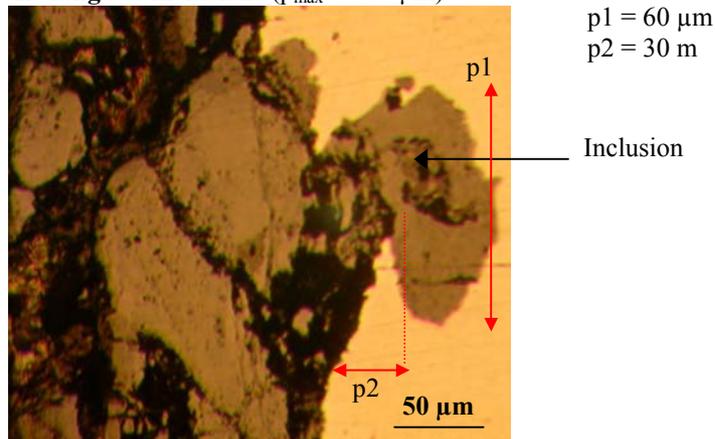
Dosages élémentaires d'inclusions de la matrice métallique, EDS/MEB :

Elt (%mas)	inclusion 1			inclusion 2	
	globale	pointé 1	pointé 2	pointé 1	pointé 2
O	27	34	21	20	29
Al	0,8	2,4	0,5	--	0,7
Si	2,9	6,7	déTECTÉ	--	9,1
P	2,2	8,3	déTECTÉ	--	6,9
Cl	8,9	1,2	0,5	--	--
K	déTECTÉ	1,9	déTECTÉ	--	--
Ca	--	5,2	--	--	0,8
Mn	1,6	3,8	1,2	--	5,3
Fe	56	37	76	80	48

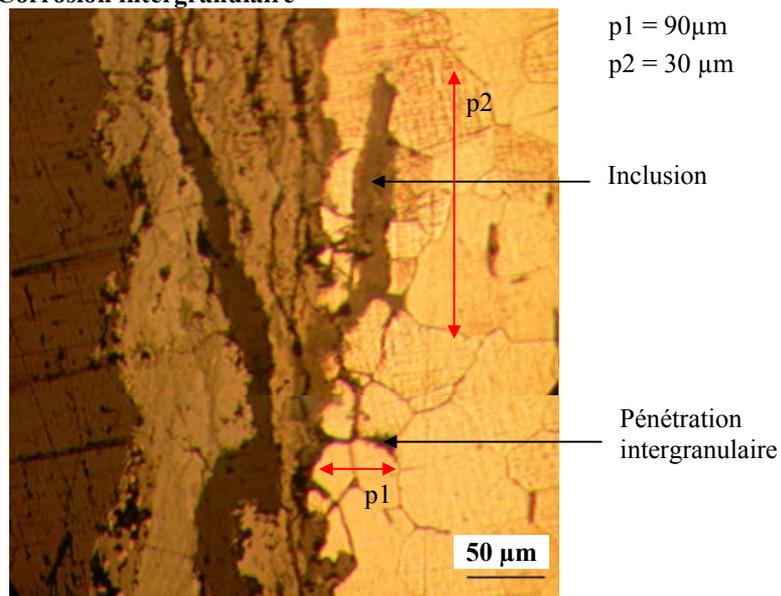
### Typologie de la corrosion

- **Corrosion localisée**

Le long des inclusions ( $p_{\max} = 830 \mu\text{m}$ )



### **Corrosion intergranulaire**



- **Marqueurs**

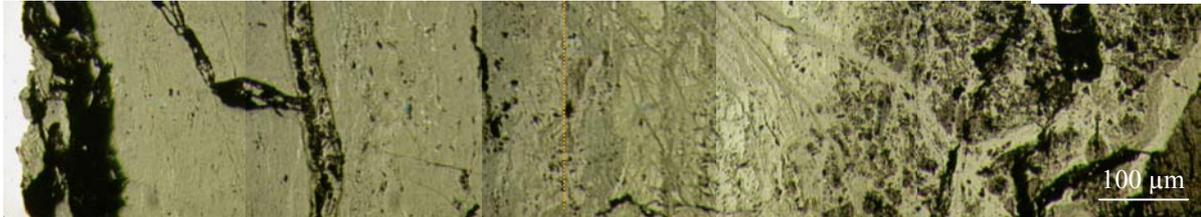
**Internes** : inclusions

	Incl 1	Incl 2	Incl 3
Distance de l'inclusion à l'interface M/O (μm)	140	280	140

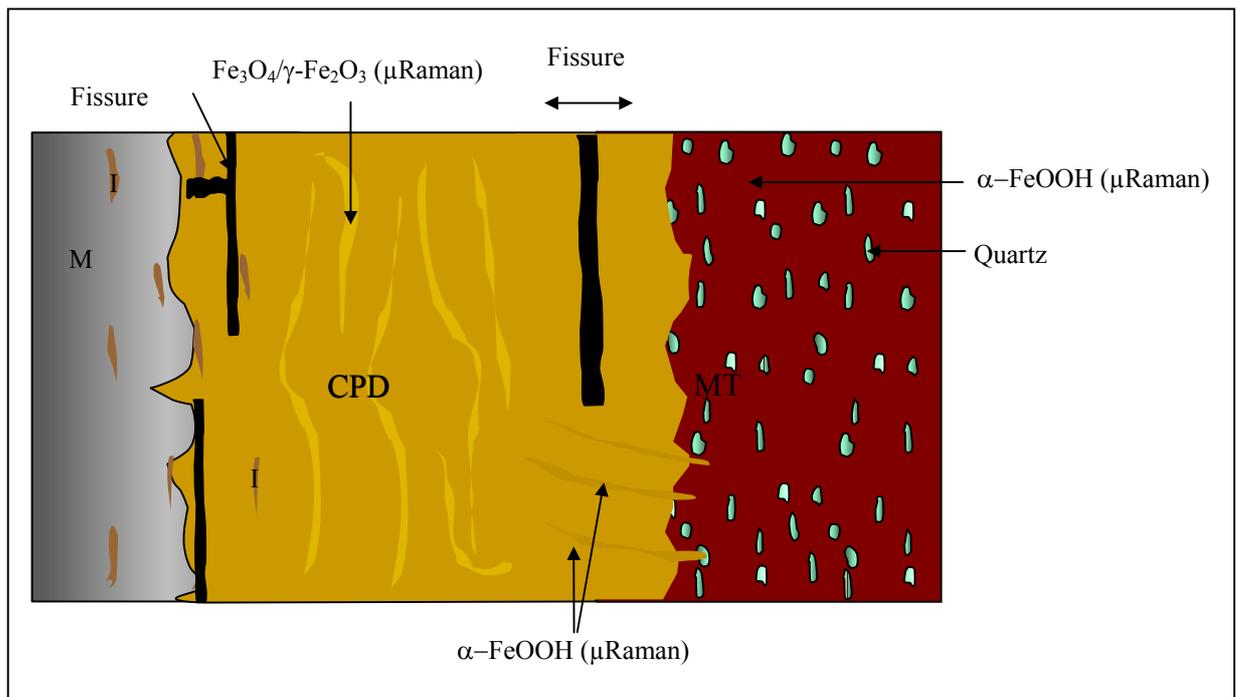
Externes : grain de quartz

- Morphologie des CPD**

Aspect marbré sauf en zone interne, présence de fissures larges à l'interface métal/CPD et en zone interne des CPD



- Schéma récapitulatif**



### Vitesses de corrosion

- Épaisseurs**

CPD : mesure des épaisseur en μm



Face	Zone	E CPD	Emoy CPD	Eequi CPD	Eequi moy CPD
1	1	1980	2016	946	964
	2	1820		870	
	3	1960		938	
	4	2300		1100	
2	5	1260	1174	602	562
	6	1080		516	
	7	1180		564	
3	8	1640	2210	784	1056
	9	2780		1330	

MT : profil de distribution réalisé sur Avri 10  
 Epaisseur équivalente de métal : 745  $\mu\text{m}$

#### Vitesses

Face	Zone	V CPD	Vmoy CPD	V MT	V T
1	1	1,6	1,4	1,2	2,8
	2	1,5			1,2
	3	1,6			1,2
	4	1,8			1,2
2	5	1,0	1,4	1,2	2,2
	6	0,9			1,2
	7	0,9			1,2
3	8	1,3	1,4	1,2	3,0
	9	2,2			1,2

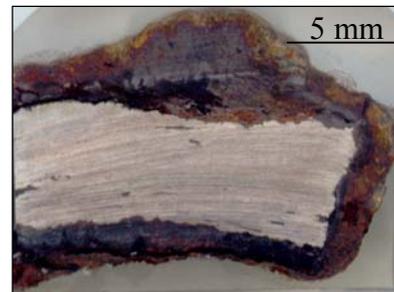
$V_{\text{max}} = 3,0 \mu\text{m/an}$

$V_{\text{moy}} = 2,6 \mu\text{m/an}$

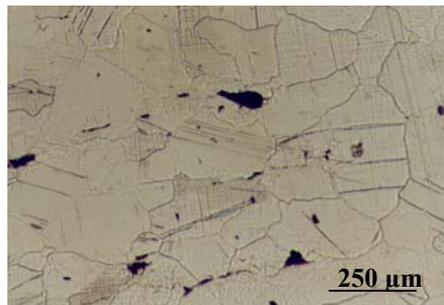
## Avri 11b

Découpe

Découpe

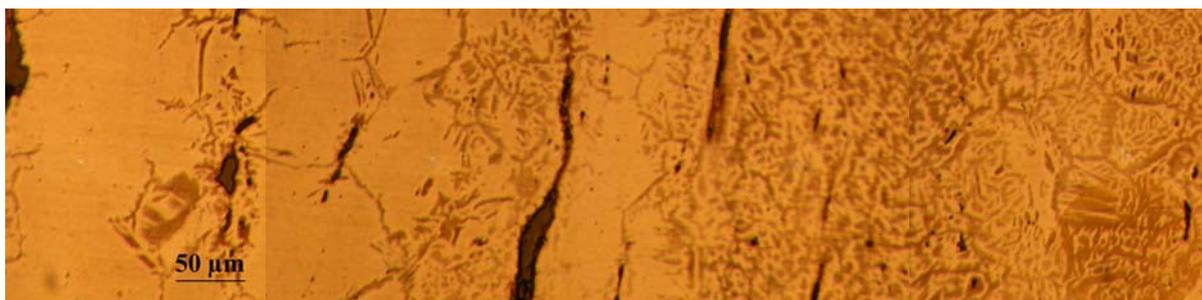
Substrat métallique

- **Éléments mineurs**  
**Carbone** : <0,02%, matrice ferritique avec de la ferrite maclée



Ferrite maclée  
 Attaque Nital, MO

**Phosphore, silicium, soufre** : répartition hétérogène, structure en bandes, attaque Oberhoffer (MO)



Dosage de ces éléments dans la matrice (EPMA)

d (µm)	Si (ppm)	S (ppm)	P (ppm)
0	110	100	3970
1500	200	70	2650
3000	70	70	3690
4500	90	140	3860

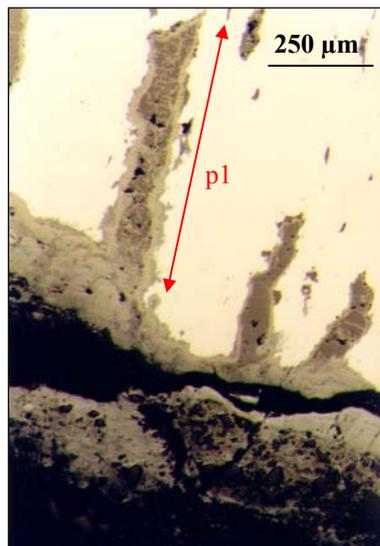
- **Particules de seconde phase**  
**Inclusions** : mauvaise propreté inclusionnaire, inclusions de type fayalite-wüstite, alignement suivant les lignes de déformations.  
 Dosages élémentaires d'inclusions de la matrice métallique (EDS)

Elt (%mas)	Incl 1	Incl 2	
	globale	pointé 1	pointé 2
O	33	33	25
Mg	0,6	0,9	0,6
Al	2,7	2,9	1,4
Si	10	13	2,6
P	3,9	3,8	0,8
Cl	0,7	0,4	0,4
K	1,7	2,5	0,4
Ca	2,6	2,3	0,4
Mn	5,5	7,6	2,9
Fe	38	33	66

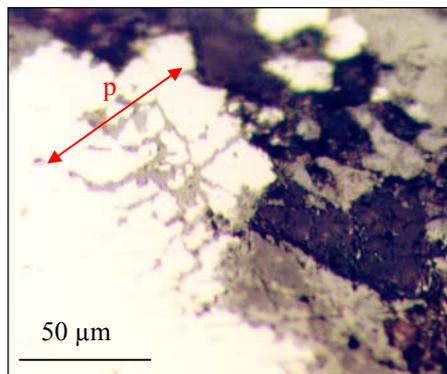
### Typologie de la corrosion

- **Corrosion localisée**

Le long des inclusions :  $p_{max} = 630 \mu m$

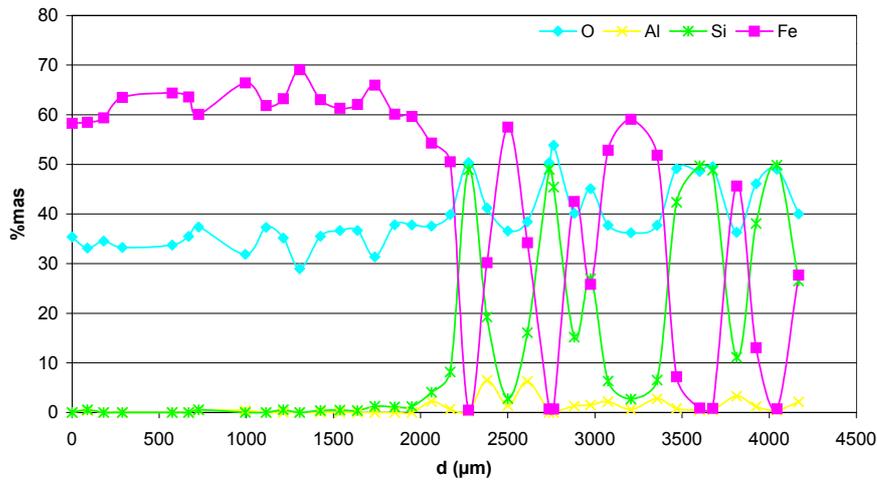


Le long des joints de grain :  $p_{max} = 60 \mu m$

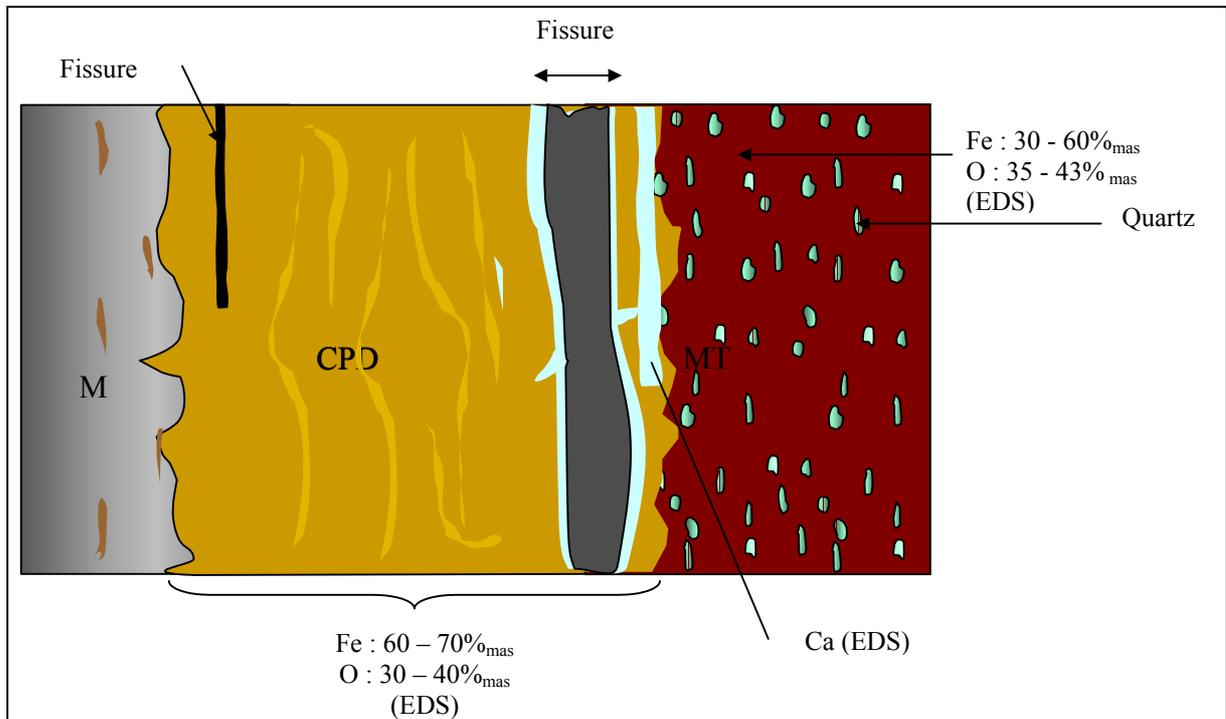


- **Marqueurs**  
Internes : non détectés  
Externes : grains de quartz
- **Produits exogènes dans les CPD**  
Calcium : détectés aux abords de fissures (jusqu'à 1,7%<sub>mas</sub>)

- Analyse élémentaire des CPD**  
 profil du métal (d = 0 μm) vers le MT (d = 2200 à 4200 μm), EDS



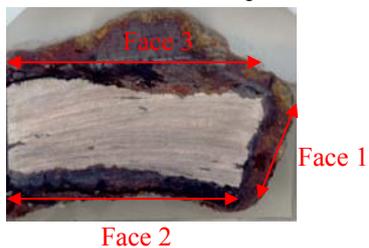
- Schéma récapitulatif**



**Vitesses de corrosion**

- Epaisseurs**

CPD : mesures des épaisseurs en μm



Face	Zone	E CPD	Emoy CPD	Eequi CPD	Eequi moy CPD
1	1	460	240	220	114
	2	120		58	
	3	120		58	
2	4	640	920	306	440
	5	760		364	
	6	980		468	
	7	1260		602	
	8	940		450	
3	9	1060	1880	506	898
	10	2560		1224	
	11	2000		956	
	12	2400		1148	
	13	1360		650	

**MT** : profil de distribution réalisé sur Avri 10  
 Epaisseur équivalente de métal : 745  $\mu\text{m}$

- Vitesses**

Face	Zone	V CPD	V moy CPD	V MT	V T
1	1	0,4	0,2	1,2	1,6
	2	0,1			1,3
	3	0,1			1,3
2	4	0,5	0,7		1,8
	5	0,6			1,8
	6	0,8			2,0
	7	1			2,2
	8	0,7			2,0
3	9	0,8	1,5		2,1
	10	2,0			3,3
	11	1,6			2,8
	12	1,9			3,2
	13	1,1			2,3

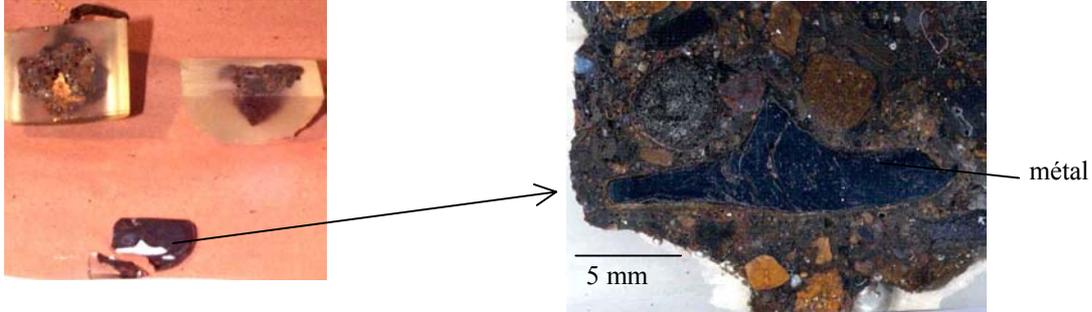
$V_{\text{max}} = 3,3 \mu\text{m}/\text{an}$

$V_{\text{moy}} = 2,0 \mu\text{m}/\text{an}$

## GL 00 03

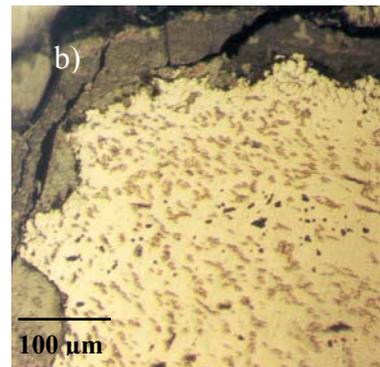
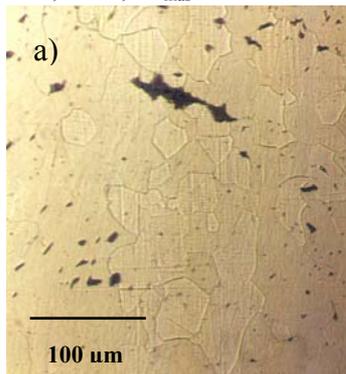
**Description**

Clou

**Découpe****Substrat métallique**

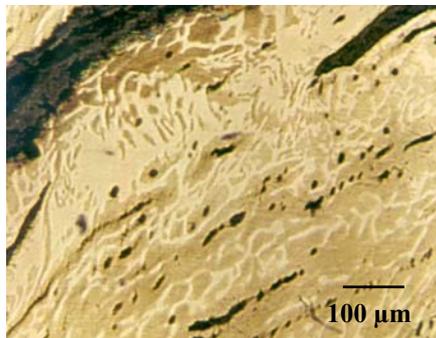
- **Eléments mineurs**

C : 0,02 - 0,1%<sub>mas</sub>



Attaque Nital (MO) : a) Ferrite, b) Perlite globulaire

P : 0,14 – 0,52%<sub>mas</sub> (préférentiel en zone ferritique)

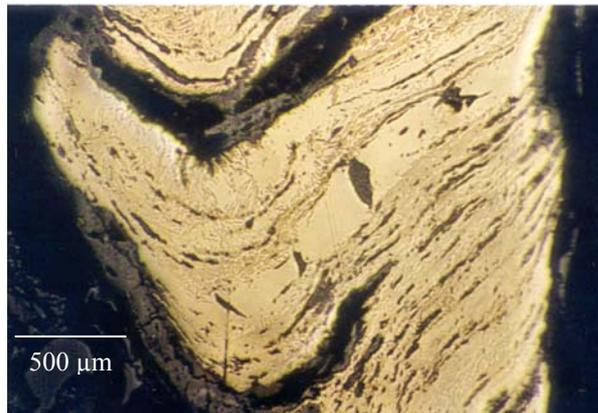


Attaque Oberhoffer (MO)

- **Particules de seconde phase**

**Inclusions :**

mauvaise propreté inclusionnaire, de type fayalite - wüstite

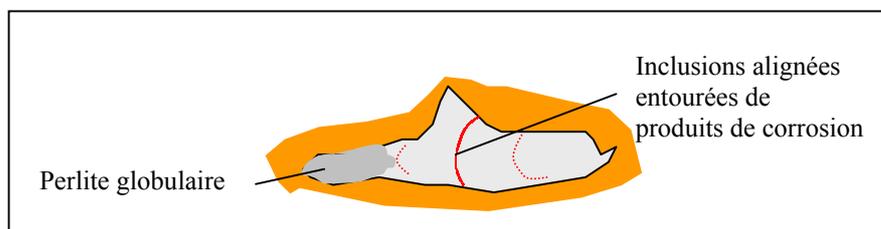


Inclusions allongées le long des lignes d'écroutissage (MO, attaque Oberhoffer)

#### EPMA

Elt	1	2
O (% <sub>mas</sub> )	23	33
S (ppm)	-	1330
Cl (ppm)	-	240
Ca (% <sub>mas</sub> )	0,04	1,07
Mn (ppm)	2200	4850
Fe (% <sub>mas</sub> )	74	49
Al (ppm)	580	1740
Si (% <sub>mas</sub> )	0,14	3,99
P (% <sub>mas</sub> )	0,18	8,39
Total (% <sub>mas</sub> )	97,5	96,7

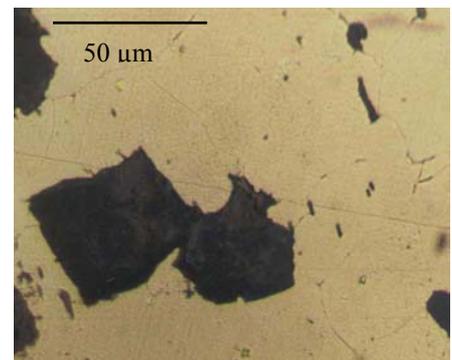
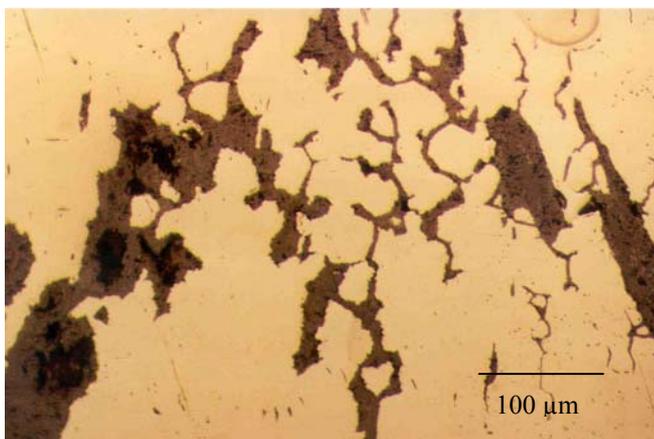
- **Schéma récapitulatif**



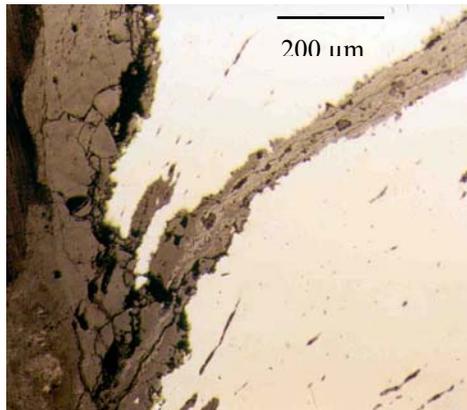
### Typologie de la corrosion

- **Corrosion localisée**

**Corrosion intergranulaire** : zone ferritique (MO, attaque Nital)



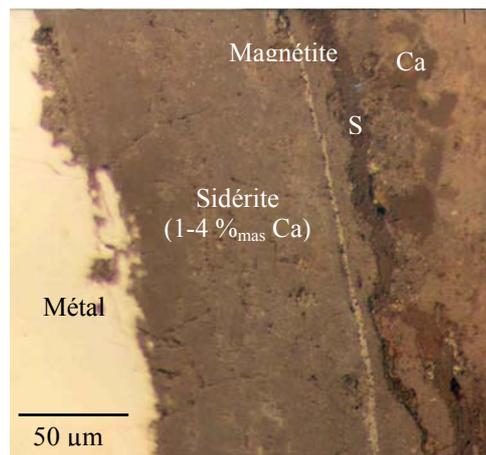
**Interface métal/oxyde** : pénétration locale de la corrosion le long des inclusions ( $p_{max}$  : perforation du métal)



MO

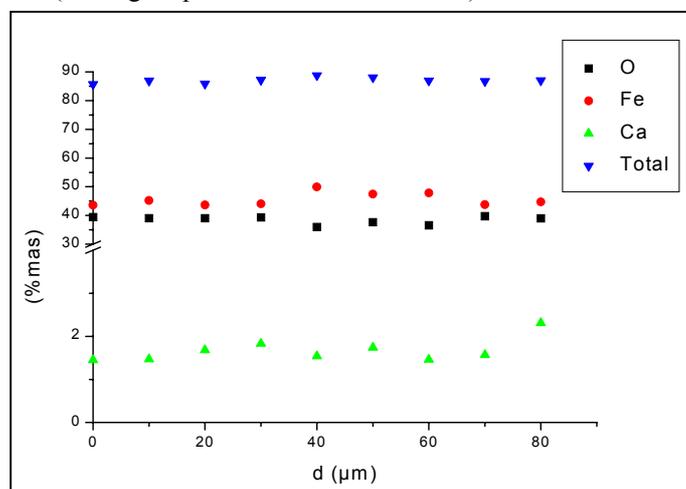
- **Marqueurs**  
**Internes** : aucun visible  
**Externes** : grains de quartz

- **Morphologie des CPD**



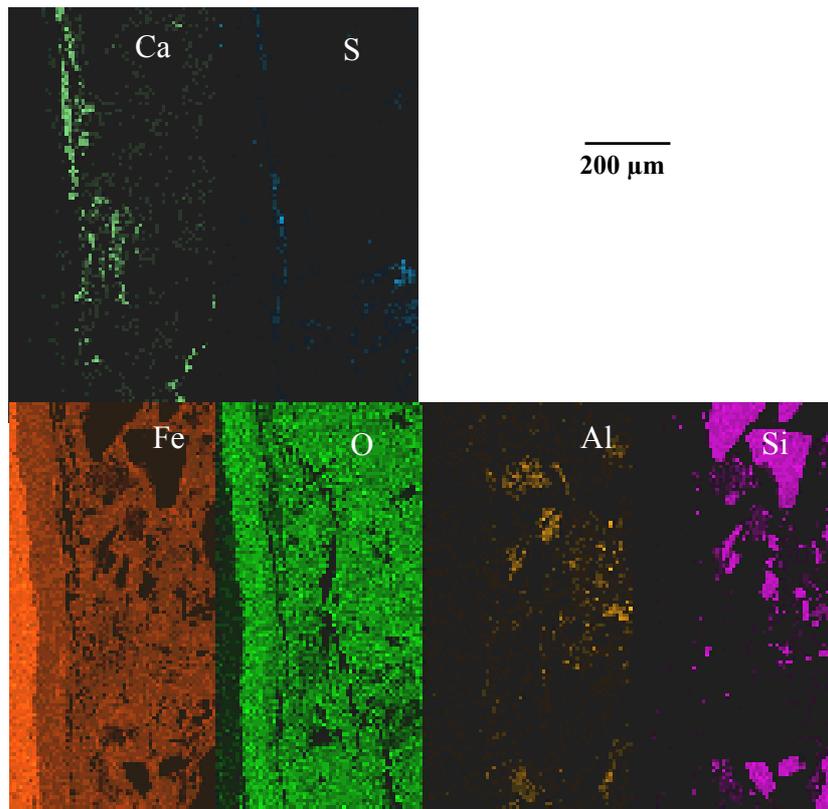
- **Produits exogènes dans les CPD**

**Calcium** : Agrégats de phases à forte teneur en Ca dans les CPD, proches de l'interface CPD/MT (voir figure précédente et carto X EDS)



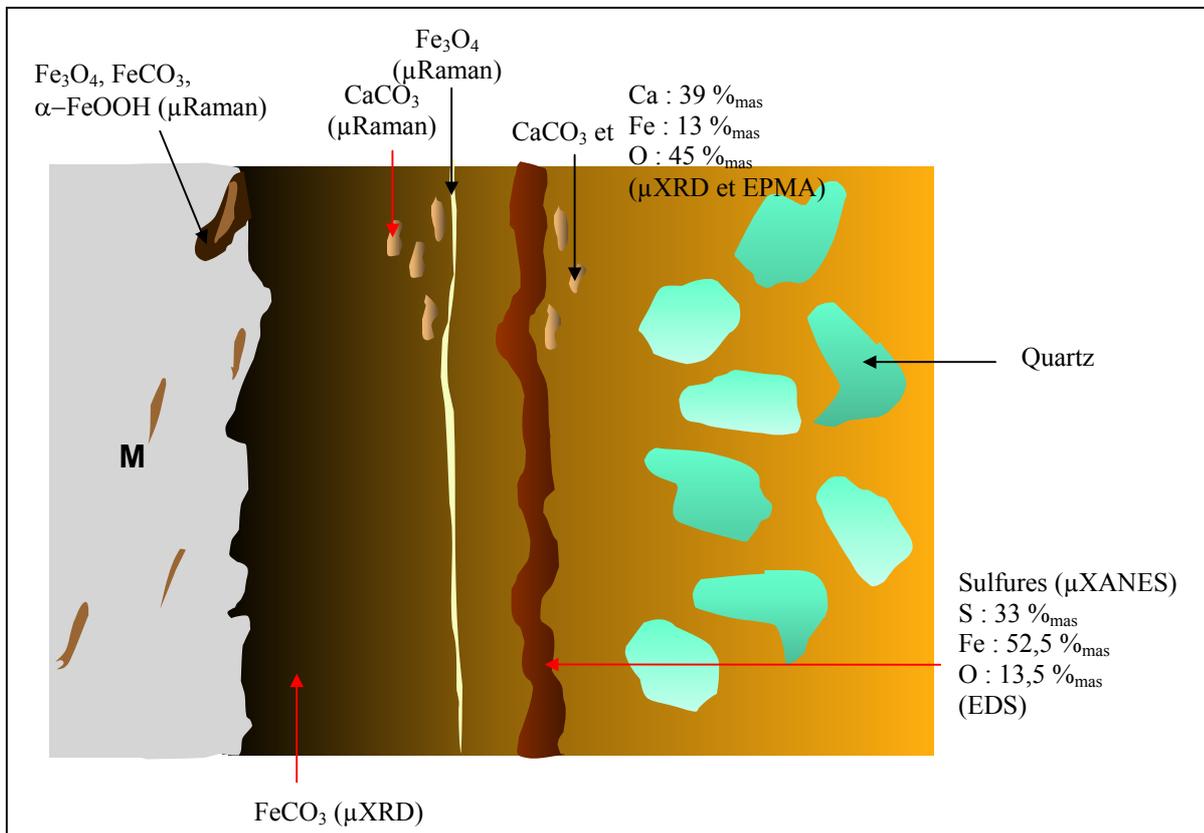
**Soufre**

Liseré sombre le long de la surface originelle en interne (voir figure précédente et carto X EDS/MEB)



Identification de sulfures en μ-XANES

- **Schéma récapitulatif**



**Vitesses de corrosion**• **Epaisseurs**CPD : mesures des épaisseurs en  $\mu\text{m}$ 

Zone	E CPD	Emoy CPD	Eequi CPD	Eequi moy CPD
1	250	200	120	96
2	300		143	
3	250		120	
4	170		81	
5	220		105	
6	100		48	
7	110		53	
8	150		72	
9	150		72	
10	300		143	

MT : profil de distribution réalisé sur GL 02 02

Epaisseur équivalente de métal : 224  $\mu\text{m}$ • **Vitesses**

Zone	V CPD	Vmoy CPD	V MT	V total
1	0,3	0,2	0,6	0,9
2	0,4			0,9
3	0,3			0,9
4	0,2			0,8
5	0,3			0,8
6	0,1			0,7
7	0,1			0,7
8	0,2			0,7
9	0,2			0,7
10	0,4			0,9

Vmax = 0,9  $\mu\text{m}/\text{an}$ Vmoy = 0,8  $\mu\text{m}/\text{an}$

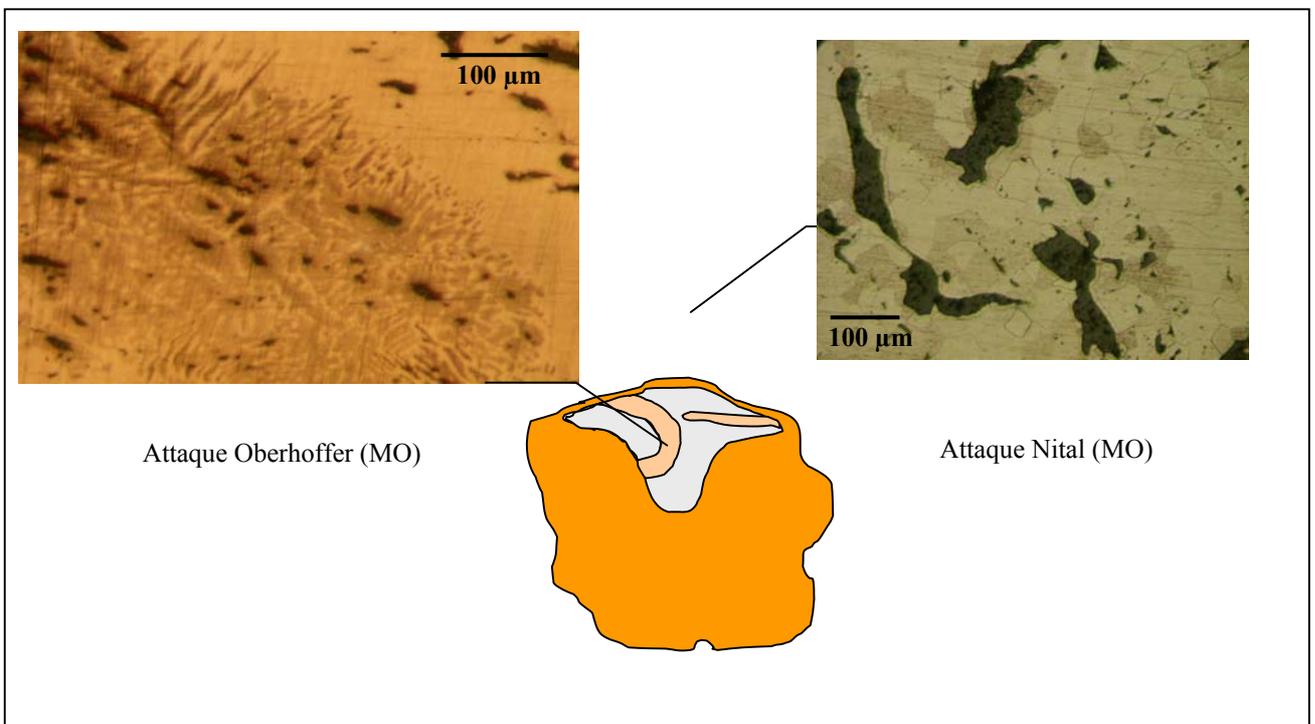
## GL 02 01

Description

Clou

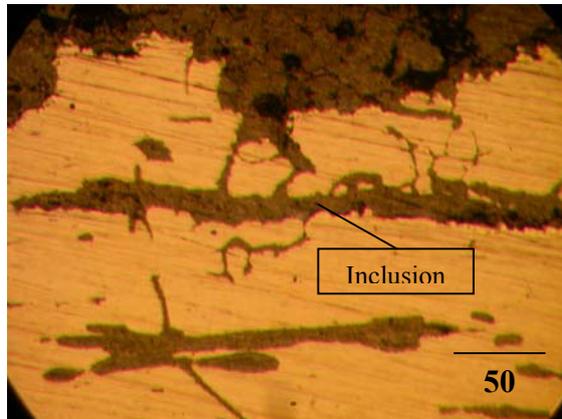
DécoupeSubstrat métallique

- **Eléments mineurs**  
C: ferrite  
P: révélé par le réactif de Oberhoffer
- **Particules de seconde phase**  
Inclusions : propreté inclusionnaire médiocre
- **Schéma récapitulatif**



### Typologie de la corrosion

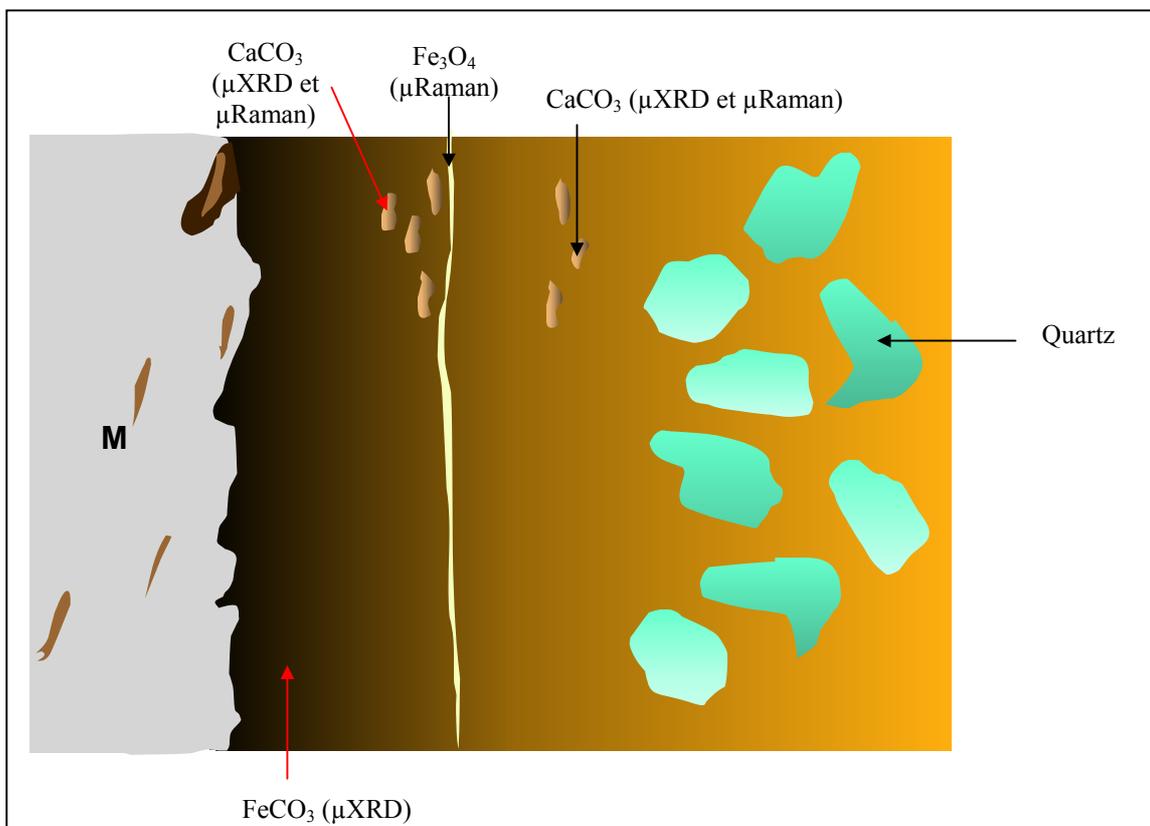
- **Corrosion localisée:** le long des inclusions et des joints de grains



Corrosion mixte le long des inclusions et des joints de grain, micrographie optique

- **Marqueurs**  
Internes : non détectées  
Externes : grains de quartz
- **Produits exogènes dans les CPD**  
Calcium : Agrégats de Ca dans les CPD

- **Schéma récapitulatif**



**Vitesses de corrosion**• **Epaisseurs**CPD : mesures des épaisseurs en  $\mu\text{m}$ 

Zone	E CPD	Emoy	E equi CPD	Eequi moy CPD
1	236	382	113	182
2	280		134	
3	552		264	
4	526		252	
5	314		150	

MT : profil de distribution réalisé sur GL 02 02

Epaisseur équivalente de métal : 224  $\mu\text{m}$ • **Vitesses**

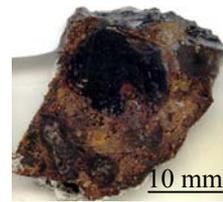
Zone	VCPD	Vmoy CPD	VMT	V total
1	0,3	0,5	0,6	0,8
2	0,3			0,9
3	0,7			1,2
4	0,6			1,2
5	0,4			0,9

Vmax = 1,2  $\mu\text{m}/\text{an}$ Vmoy = 1,1  $\mu\text{m}/\text{an}$

## GL 02 02

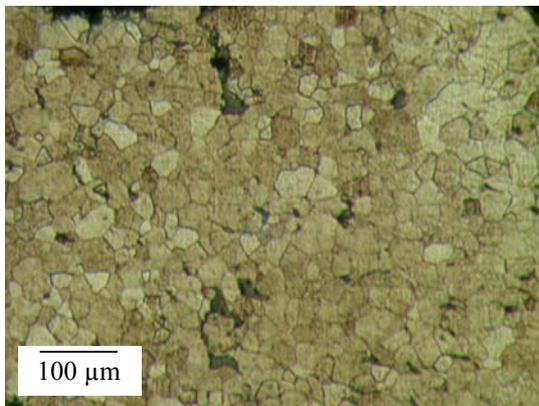
**Description**

Pointe

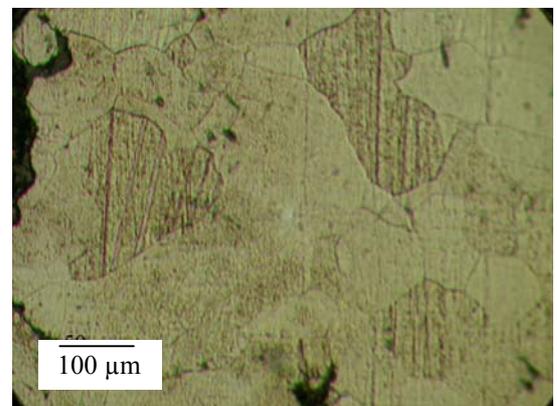
**Découpe****Substrat métallique**

- Eléments mineurs**

**Carbone** :  $< 0,02\%_{\text{mas}}$ , matrice ferritique, quelques macles



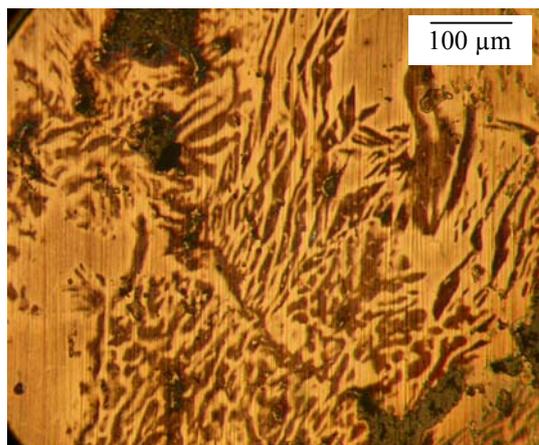
Ferrite



Attaque nital, MO

Ferrite maclée

**Phosphore** : répartition hétérogène, structures fantômes

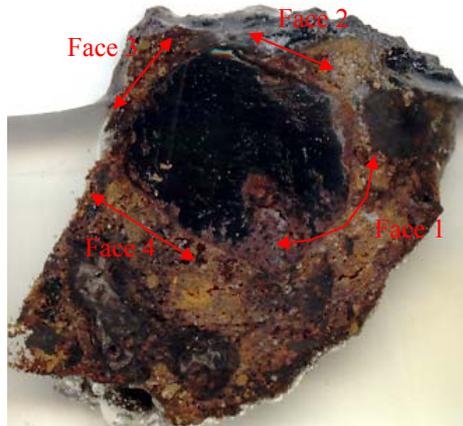


Attaque Oberhoffer, MO

- Particules de seconde phase**

**Inclusions** : mauvaise propreté inclusionnaire, inclusions petites et épaisses de type fayalite-wüstite.

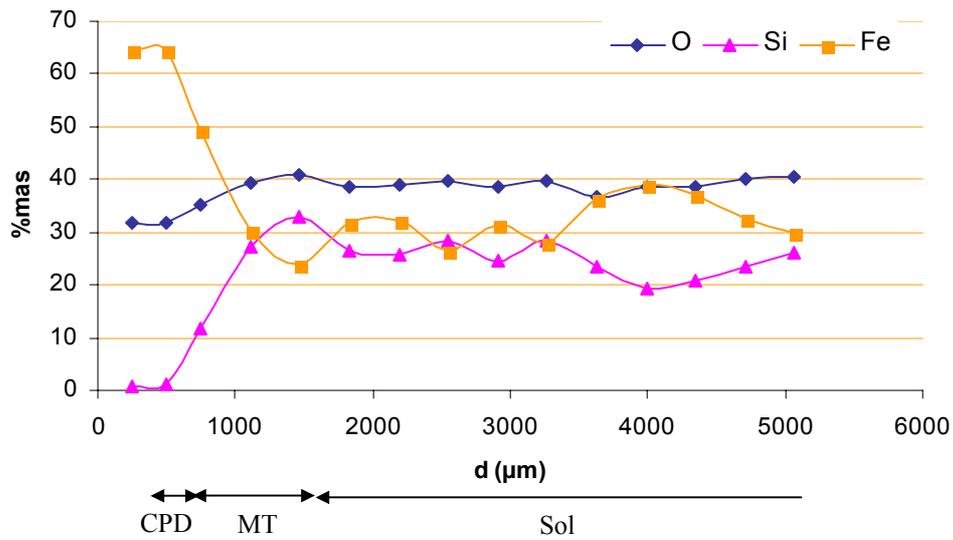
- Récapitulatif** : fer phosphoreux

**Vitesses de corrosion**• **Epaisseurs**CPD : mesures des épaisseurs en  $\mu\text{m}$ 

Face	Zone	E CPD	Emoy CPD	Eequi CPD	Eequi moy CPD	Eequi moy CPD
1	1	340	390	163	186	141
	2	440		210		
2	3	720	414	344	198	
	4	220		105		
	5	300		143		
3	6	80	154	38	74	
	7	160		77		
	8	220		105		
4	9	420	220	201	106	
	10	140		67		
	11	100		48		

MT : profil de distribution réalisé sur GL 02 02

Taille des fenêtres d'analyse :  $1670 \times 360 \mu\text{m}^2$



Epaisseur équivalente de métal : 224 μm

- Vitesses

Face	Zone	V CPD	Vmoy CPD	V MT	V total
1	1	0,4	0,3	0,6	1,0
	2	0,5			1,1
2	3	0,9			1,4
	4	0,3			0,8
	5	0,4			0,9
3	6	0,1			0,7
	7	0,2			0,8
	8	0,3			0,8
4	9	0,5			1,1
	10	0,2			0,7
	11	0,1			0,7

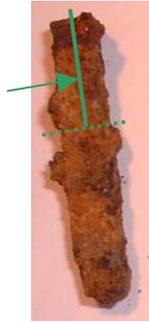
Vmax = 1,4 μm/an

Vmoy = 0,9 μm/an

## GL 02 04

**Description**

Pointe

**Découpe**

1 cm



4 mm

**Substrat métallique**

- **Eléments mineurs**

- **Carbone** : ferrite

- **Phosphore** : structures fantômes révélées par attaque Oberhoffer

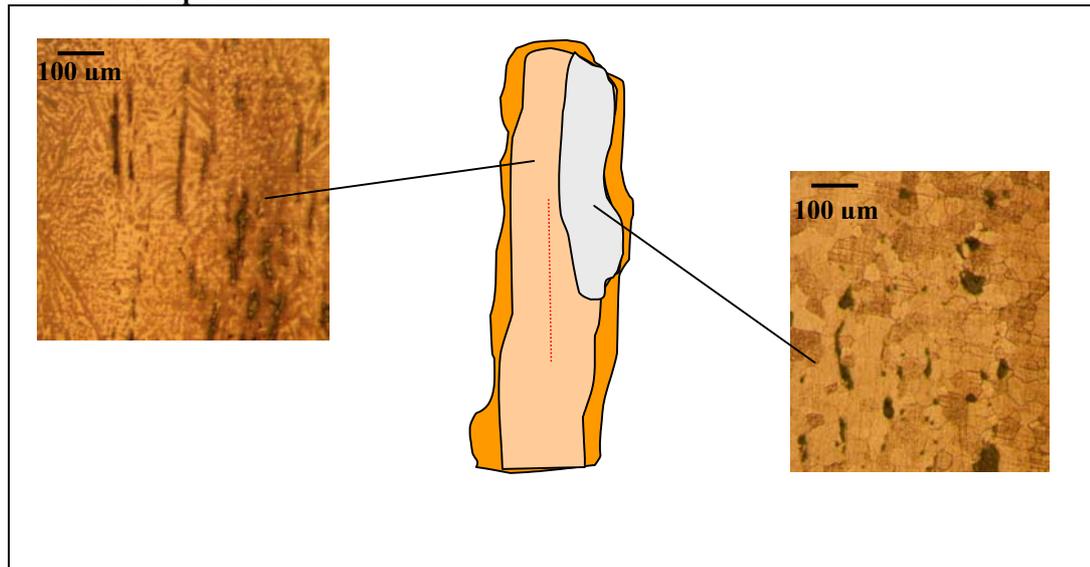
- **Particules de seconde phase**

- **Inclusions** : propreté inclusionnaire moyenne de type fayalite-wüstite

Analyses EDS (%<sub>mas</sub>)

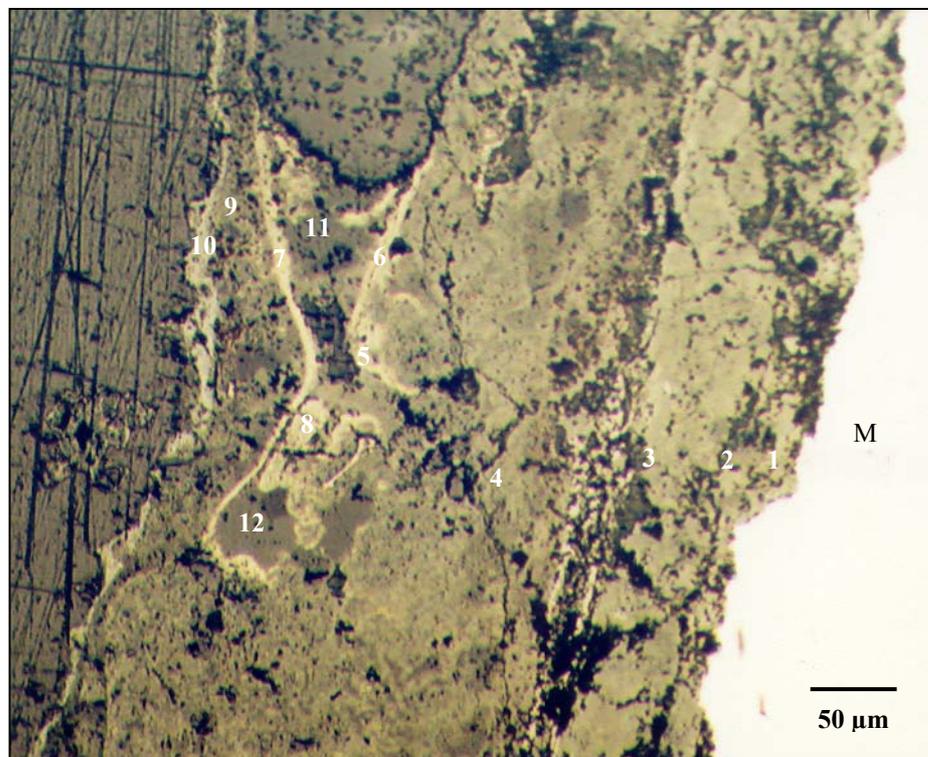
Elt	Incl1	Incl2	Incl3
<b>O</b>	30	33	32
<b>Mg</b>	0,7	0,7	0,7
<b>Al</b>	0,7	0,9	0,8
<b>Si</b>	5,6	7,0	6,0
<b>P</b>	7,5	8,6	7,3
<b>K</b>	0,6	1,9	0,9
<b>Ca</b>	4,7	7,3	6,5
<b>V</b>	1,1	0,8	2,7
<b>Mn</b>	0,8	0,9	0,8
<b>Fe</b>	48	39	43
	100	100	100

- **Schéma récapitulatif**



### Typologie de la corrosion

- **Corrosion localisée**  
Le long des inclusions et des joints de grain
- **Marqueurs**  
**Internes** : une seule inclusion  
**Externes** : grains de quartz
- **Morphologie et analyses élémentaires des CPD**

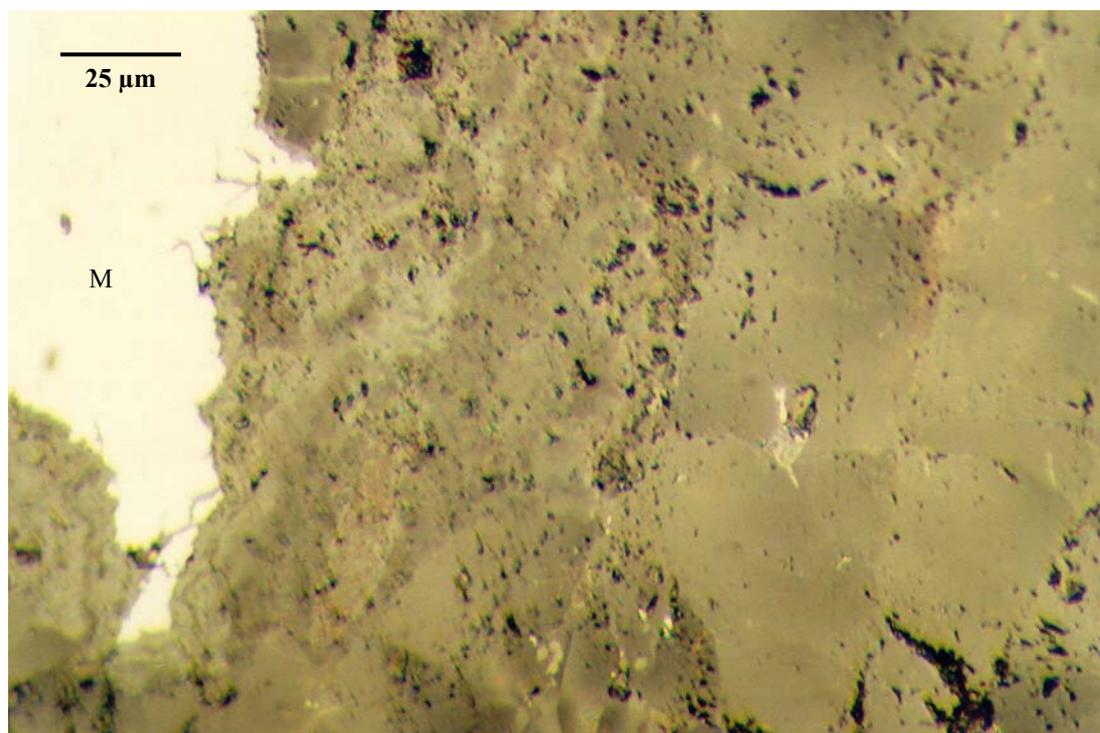


Zone 1



Analyse élémentaire (%<sub>mas</sub>, EPMA)

	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12
	28	35	37	38	16	16	9,4	17	34	27,6	45	45
<b>S</b>	0,43	-	0,26	0,33	15,7	16,3	21,8	13,7	2,1	5,4	0,05	0,09
<b>Cl</b>	0,15	0,02	-	-	0,04	0,03	-	0,02	0,03	0,07	-	-
<b>Ca</b>	0,40	0,19	1,53	5,45	0,40	0,45	0,79	0,59	4,28	4,96	44,87	24,93
<b>Mn</b>	0,03	0,02	0,02	2,32	0,19	0,16	0,11	0,09	0,64	0,07	0,21	0,72
<b>Fe</b>	63	47	45	39	60	59	57	60	52	55	1,86	10,4
<b>Al</b>	-	-	-	-	-	0,022	-	-	0,674	0,049	-	0,012
<b>Si</b>	0,08	-	-	0,08	0,07	0,41	0,13	0,19	3,18	1,19	0,02	0,07
<b>P</b>	0,3	0,51	0,71	0,12	0,02	0,02	0,03	0,02	0,25	0,48	0,30	0,20
<b>Total</b>	91,7	82,6	85,1	84,8	92,7	91,9	88,9	91,5	97,2	95,1	92,6	81,3

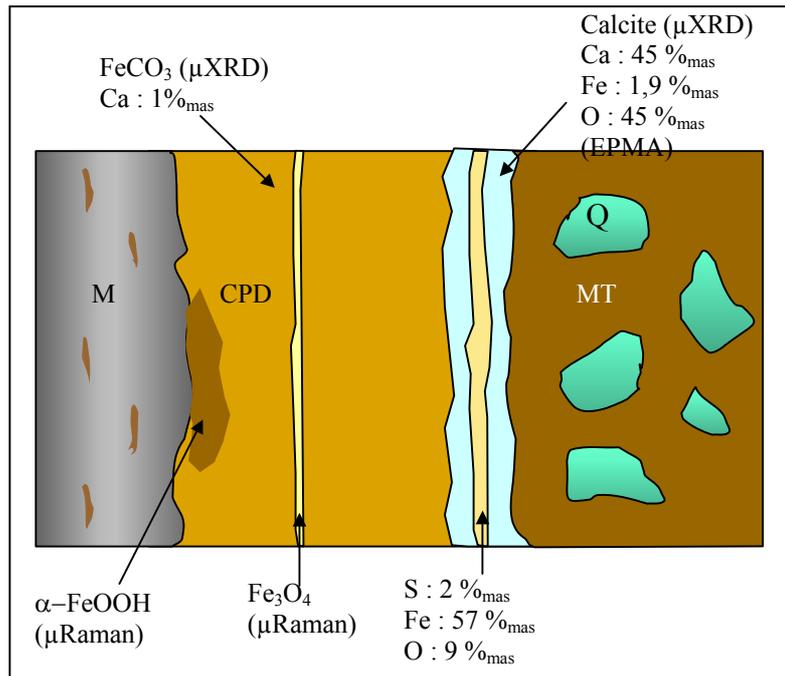


Zone 2

Analyse élémentaire (%<sub>mas</sub>, EPMA)

	1	2	3	4	5	6	7	8
	30	34	35	39	36	38	39	38
<b>S</b>	0,11	0,09	0,12	0,04	0,05	0,02	0,02	0,10
<b>Cl</b>	0,04	0,03	0,03	0,04	0,03	-	-	0,02
<b>Ca</b>	0,31	0,22	0,05	0,04	0,06	0,39	1,12	0,03
<b>Mn</b>	0,07	0,03	-	0,02	0,02	0,45	1,08	-
<b>Fe</b>	55	56	58	47	57	49	45	53
<b>Al</b>	0,27	0,11	-	-	-	0,02	-	-
<b>Si</b>	3,73	2,08	0,30	0,01	0,01	0,03	0,03	0,02
<b>P</b>	1,08	1,13	0,70	0,49	0,54	0,40	0,44	0,31
<b>Total</b>	89,6	94,4	94,8	86,5	93,7	88,3	86,5	91,3

- **Schéma récapitulatif**



### Vitesses de corrosion

- **Épaisseurs**

CPD : mesures des épaisseurs en  $\mu\text{m}$

Zone	E CPD	E moy	E equi CPD	Eequi moy CPD
1	138	224	66	107
2	166		79	
3	244		117	
4	232		111	
5	338		162	

MT : profil de distribution réalisé sur GL 02 02  
Épaisseur équivalente de métal : 224  $\mu\text{m}$

- **Vitesses**

Zone	V CPD	V moy CPD	V MT	V total
1	0,2	0,3	0,6	0,7
2	0,2			0,8
3	0,3			0,9
4	0,3			0,8
5	0,4			1,0

$V_{\text{max}} = 1,0 \mu\text{m}/\text{an}$

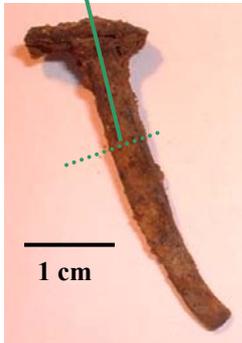
$V_{\text{moy}} = 0,8 \mu\text{m}/\text{an}$

**GL 02 05**

**Description**

Clou

**Découpe**



**Substrat métallique**

- Eléments mineurs**

**Carbone :** ferrite

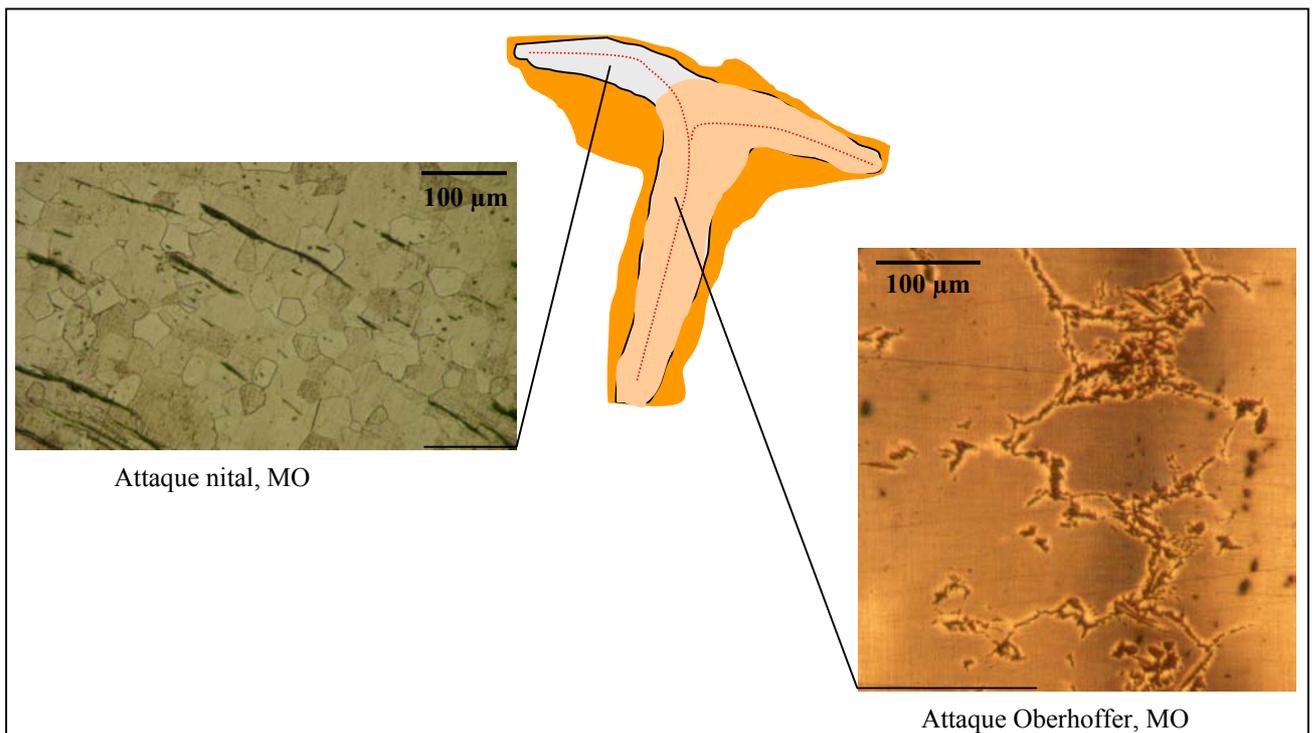
**Phosphore, soufre, silicium :** dosages EPMA (ppm)

	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
Si	120	120	130	120	130	150	100	170	140	130
S	-	-	-	-	-	70	-	-	80	-
P	1980	1480	3800	3130	4410	2390	4950	4080	4410	3160

- Particules de seconde phase**

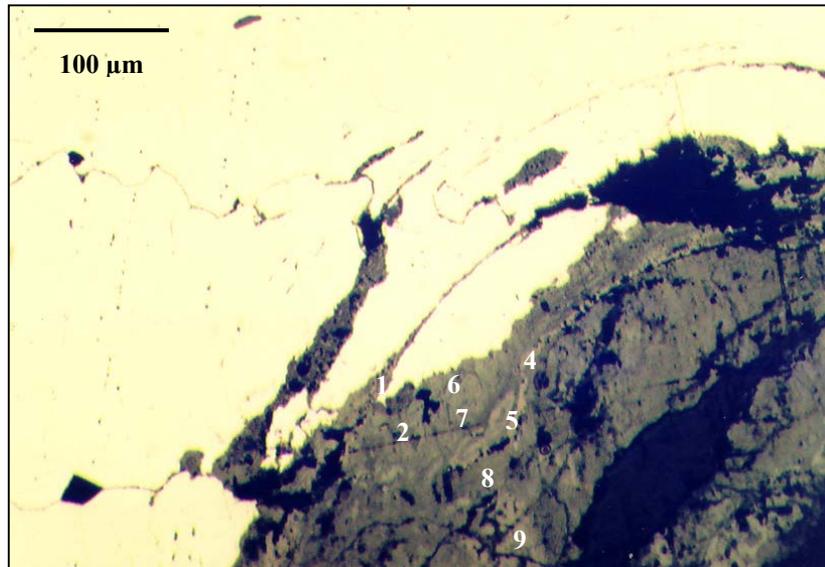
**Inclusions :** propreté inclusionnaire moyenne, inclusions fines et allongées

- Schéma récapitulatif**



### Typologie de la corrosion

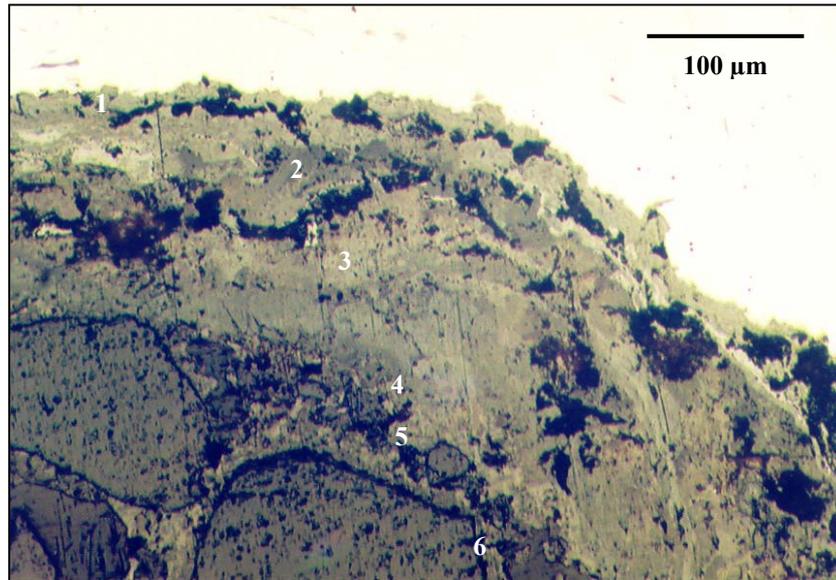
- **Corrosion localisée**  
Le long des inclusions et des joints de grain :



- **Marqueurs**  
Internes : non détectés  
Externes : grains de quartz
- **Analyses élémentaires dans les CPD**  
EPMA (%<sub>mas</sub>)  
Zone 1 : voir photo de la rubrique corrosion localisée : le pointé 11 a été réalisé entre les grains de quartz

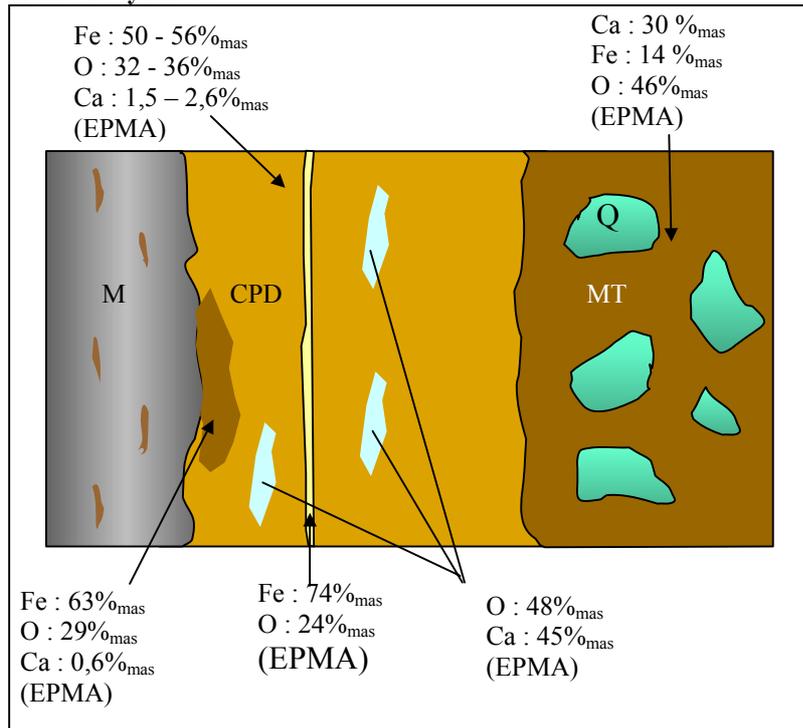
Elt	1	2	4	5	6	7	8	9	11
S	0,05	0,13	0,10	-	0,23	0,08	0,04	0,06	0,02
O	29	27	32	24	24	33	34	30	46
Cl	-	0,06	0,04	-	0,10	0,04	0,04	-	-
Ca	0,61	0,81	1,48	0,04	0,91	0,60	0,58	0,61	30
Mn	-	0,09	0,13	0	-	-	-	-	0,26
Fe	63	62	56	74	59	61	58	65	14
Al	-	-	-	-	0	0	-	0	-
Si	0,06	1,14	0,71	-	1,67	0,80	1,06	0,30	0,22
P	0,17	0,27	0,25	-	0,19	0,40	0,42	0,16	0,27
Total	92,2	91,2	91,1	97,9	86,6	96,0	94,1	96,7	90,0

Zone 2 :



Elt	1	2	3	4	5	6
S	0,03	-	0,06	0,10	0,14	0,10
O	36	48	41	40	36	28
Cl	0,04	-	0,03	0,05	0,18	0,11
Ca	2,60	45,01	19,79	4,45	2,14	3,29
Mn	1,21	0,01	0,60	0,41	0,13	0,44
Fe	51	0,57	28	39	40	39
Al	-	-	-	2,95	0,69	1,04
Si	0,06	-	0,62	10,78	14,96	4,17
P	0,35	0,34	0,38	0,23	0,13	0,27
Total	90,7	94,2	90,7	97,8	94,3	76,7

- **Schéma de synthèse**



### Vitesse de corrosion

- **Épaisseurs**

CPD : mesures des épaisseurs en  $\mu\text{m}$

Zone	E CPD	Emoy CPD	Eequi CPD	Eequi moy CPD
1	757	362	362	173
2	250		120	
3	329		157	
4	329		157	
5	457		219	
6	243		116	
7	171		82	

MT : profil de distribution réalisé sur GL 02 02

Épaisseur équivalente de métal : 224  $\mu\text{m}$

- **Vitesses**

Zone	V CPD	Vmoy CPD	V MT	V total
1	0,9	0,4	0,6	1,5
2	0,3			0,9
3	0,4			1,0
4	0,4			1,0
5	0,6			1,1
6	0,3			0,9
7	0,2			0,8

$V_{\text{max}} = 1,5 \mu\text{m/an}$

$V_{\text{moy}} = 1,0 \mu\text{m/an}$

## GL 02 06

**Description**

Tige

**Découpe****Substrat métallique**

- **Eléments mineurs**

**Carbone** : matrice ferritique à ferrito-perlitique (jusqu'à 0,7%<sub>mas</sub> de C)

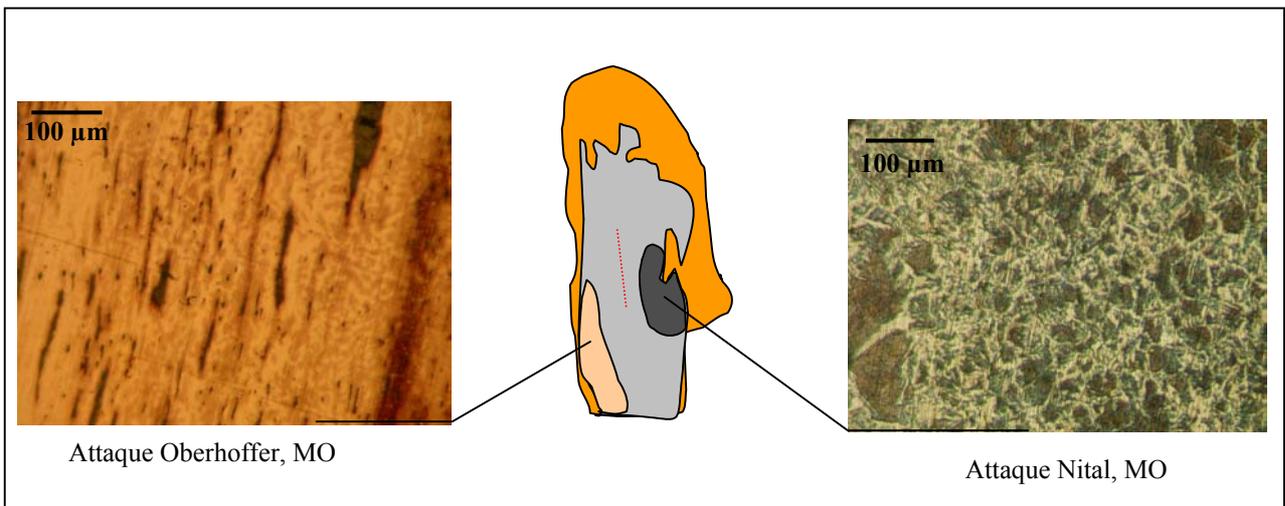
**Phosphore, silicium** : Dosages EPMA (ppm)

	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11
Si	410	170	2240	130	1000	260	140	120	170	110	190
P	2090	4010	5100	2770	1230	1200	2290	2580	250	260	490

- **Particules de seconde phase**

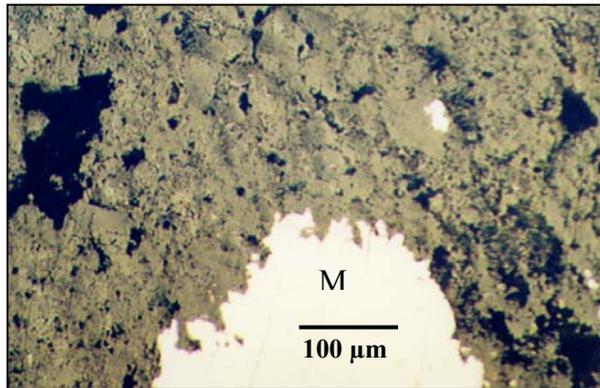
**Inclusions** : propreté inclusionnaire moyenne

- **Schéma récapitulatif**



**Typologie de la corrosion**

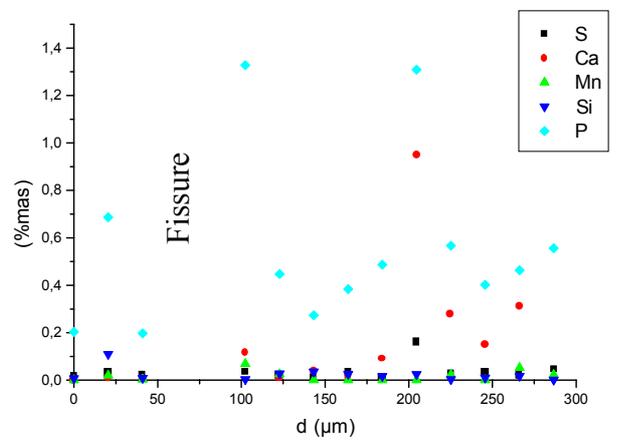
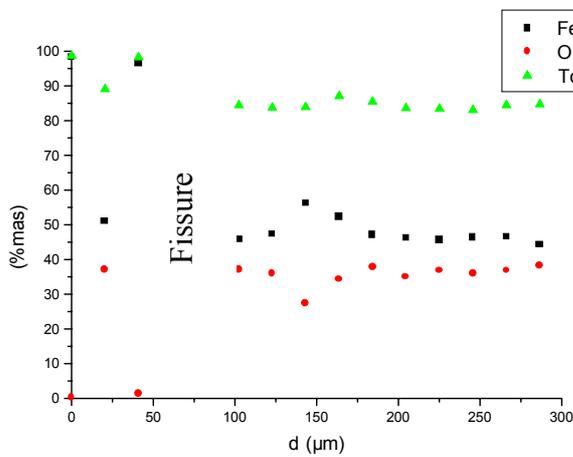
- **Corrosion localisée**  
Le long des inclusions
- **Marqueurs**  
Internes : non détectés  
Externes : grains de quartz
- **Morphologie des CPD**  
Micrographie MO



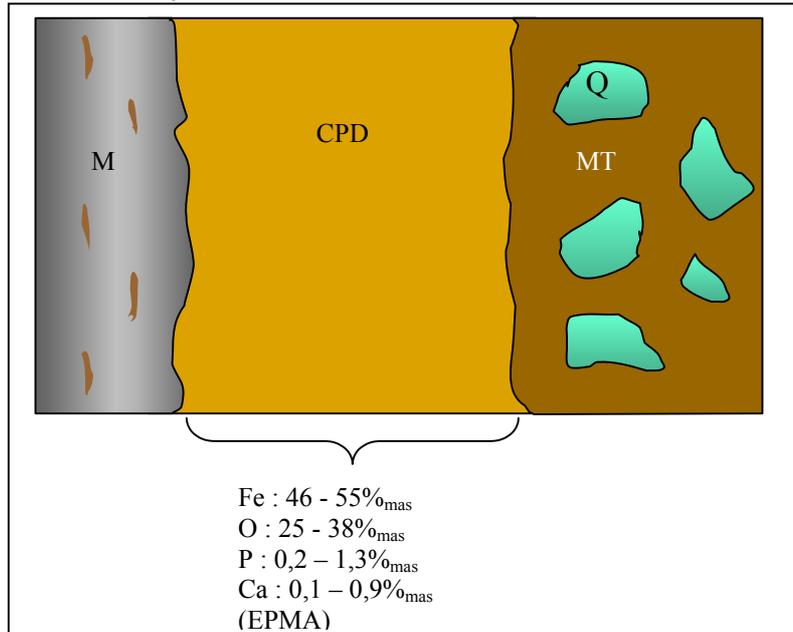
- **Analyses élémentaires des CPD**



Profils EPMA (%<sub>mas</sub>) du métal (d = 0 µm) vers le sol



- **Schéma de synthèse**



### Vitesses de corrosion

- **Épaisseurs**

CPD : mesures des épaisseurs en  $\mu\text{m}$

Zone	E CPD	E moy CPD	E equi CPD	E equi moy CPD
1	1111	897	531	429
2	489		234	
3	467		223	
4	1522		728	

MT : profil de distribution réalisé sur GL 02 02  
 Épaisseur équivalente de métal : 224  $\mu\text{m}$

- **Vitesses**

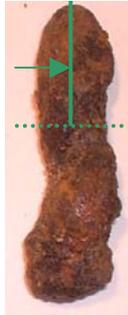
Zone	V CPD	V moy CPD	V MT	V total
1	1,3	1,1	0,6	1,9
2	0,6			1,1
3	0,6			1,1
4	1,8			2,4

$V_{\text{max}} = 2,4 \mu\text{m}/\text{an}$   
 $V_{\text{moy}} = 1,6 \mu\text{m}/\text{an}$

## GL 02 07

Description

Tige

Découpe

1 cm



3 mm

Substrat métallique

- Eléments mineurs**

**Carbone** : matrice ferritique à ferrito-perlitique, perlite globulaire (jusqu'à 0,5%<sub>mas</sub>)

**Phosphore, Silicium, soufre** : dosages EPMA (ppm)

	1	2	3	4	5	6	7	8	9
<b>Si</b>	130	140	150	140	160	130	160	160	160
<b>S</b>	-	60	70	-	-	70	-	-	-
<b>P</b>	1960	2130	2440	2320	3310	2940	3140	2820	1120

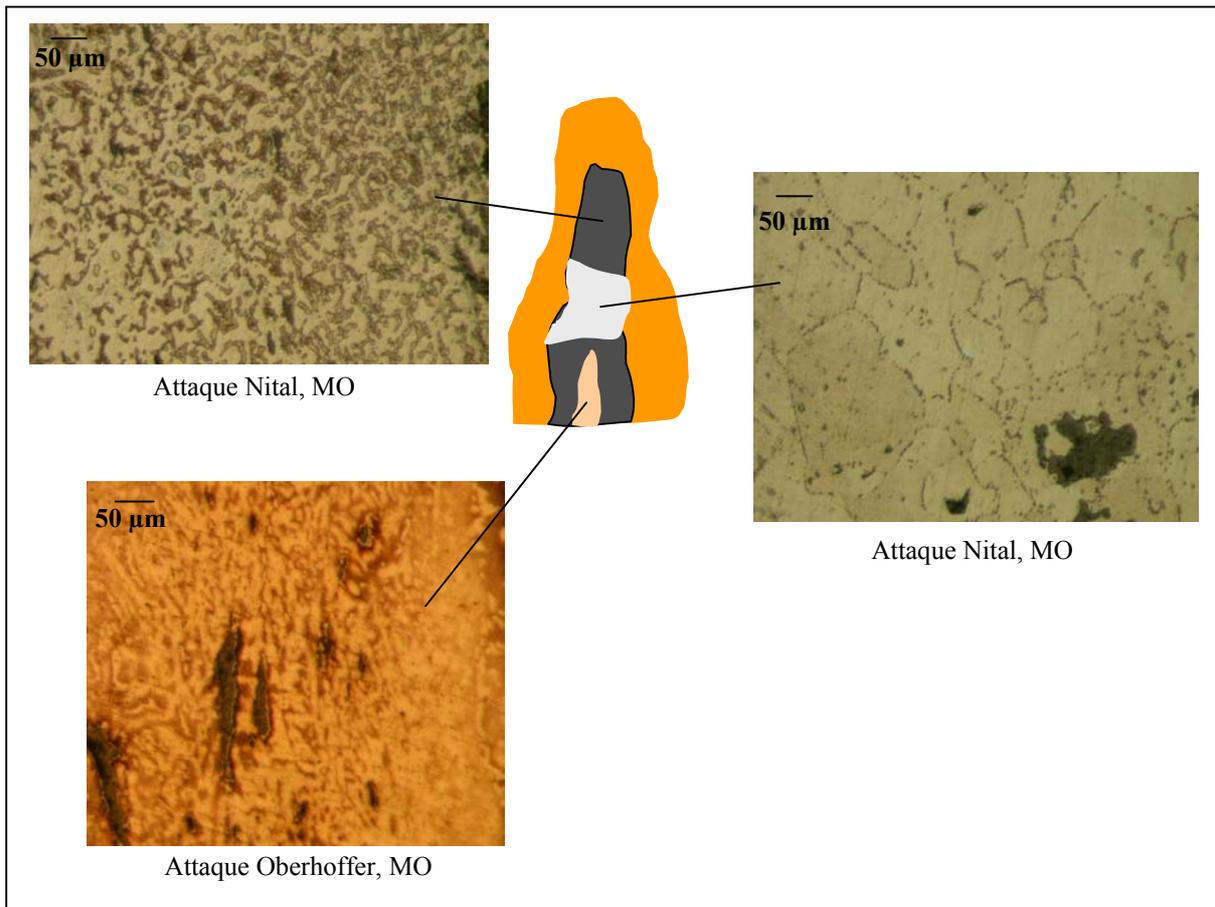
- Particules de seconde phase**

**Inclusions** : propreté inclusionnaire moyenne à bonne

Dosages EDS (%<sub>mas</sub>)

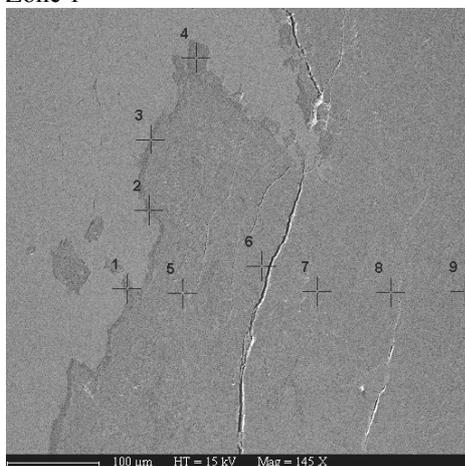
<b>Elt</b>	<b>Incl1</b>	<b>Incl2</b>	<b>Incl3</b>
<b>O</b>	35	35	30
<b>Mg</b>	1,3	1,1	0,5
<b>Al</b>	0,9	0,8	0,4
<b>Si</b>	20	18	6,8
<b>P</b>	1,7	2,3	2,8
<b>S</b>	0,6	0,7	0,8
<b>K</b>	2,3	1,7	0,5
<b>Ca</b>	6,4	5,5	2,0
<b>Mn</b>	2,7	2,3	0,7
<b>Fe</b>	29	33	56

- **Schéma récapitulatif**



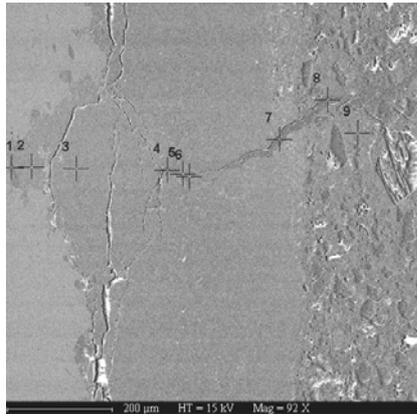
### Typologie de la corrosion

- **Corrosion localisée**  
**Le long des inclusions**
- **Marqueurs**  
**Internes** : une inclusion observée  
**Externes** : grains de quartz
- **Analyse élémentaire des CPD**  
Pointés EDS (%<sub>mas</sub>), micrographie MEB  
Zone 1



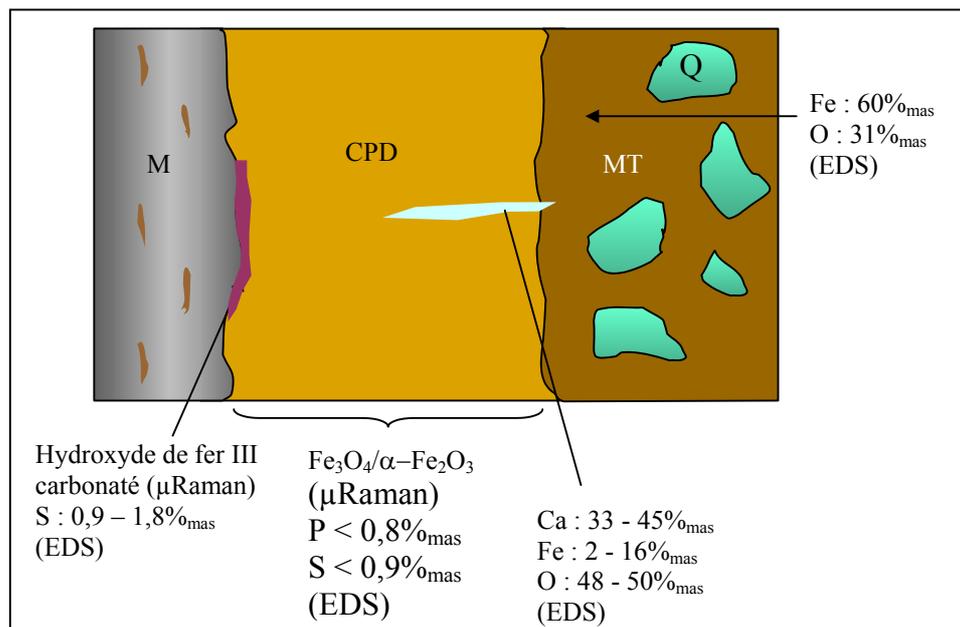
Elt	P1	P2	P3	P4	P5	P9
O	28	35	36	33	25	27
Si	0,5	1,1	-	0,4	0,2	-
P	-	-	0,6	0,5	0,4	-
S	0,9	1,8	1,5	0,9	0,5	0,8
K	-	-	-	-	0,1	-
Ca	-	-	-	-	0,1	-
Fe	70	62	62	65	74	73
Total	100	100	100	100	100	100

Zone 2



Elt	P1	P2	P3	P4	P5	P6	P7	P8	P9
O	39	28	28	27	28	27	48	51	31
Al	-	-	-	-	-	-	-	-	1,4
Si	-	-	0,5	0,6	0,6	0,9	0,5	1,2	5,5
P	0,8	0,8	0,7	0,8	0,5	1,3	0,7	0,6	0,6
S	0,9	0,6	0,7	0,7	0,6	0,8	0,3	0,4	0,3
K	-	-	-	0,3	0,3	0,3	-	-	-
Ca	-	-	-	0,5	0,4	1,1	33	45	0,5
Mn	-	-	-	-	-	-	1,90	-	-
Fe	60	71	71	70	70	69	16	2,2	61
Total	100	100	100	100	100	100	100	100	100

- Schéma de synthèse



**Vitesses de corrosion**

- **Epaisseurs**

**CPD** : mesures des épaisseurs en  $\mu\text{m}$

Zone	Mesure	E CPD	Emoy CPD	Eequi CPD	Eequi moy CPD
1	1	466	409	223	196
	2	227		109	
2	1	532		254	
	2	373		178	
	3	564		270	
3	1	450		215	
	2	518		248	
	3	405		193	
4	1	450		215	
	2	391		187	
	3	277		133	
5	1	573		274	
	2	405		193	
	3	100		48	

**MT** : profil de distribution réalisé sur GL 02 02

Épaisseur équivalente de métal : 224  $\mu\text{m}$

- **Vitesses**

Zone	Mesure	V CPD	Vmoy CPD	V MT	V total
1	1	0,6	0,5	0,6	1,1
	2	0,3			0,8
2	1	0,6			1,2
	2	0,5			1,0
	3	0,7			1,2
3	1	0,5			1,1
	2	0,6			1,2
	3	0,5			1,0
4	1	0,5			1,1
	2	0,5			1,0
	3	0,3			0,9
5	1	0,7			1,2
	2	0,5			1,0
	3	0,1			0,7

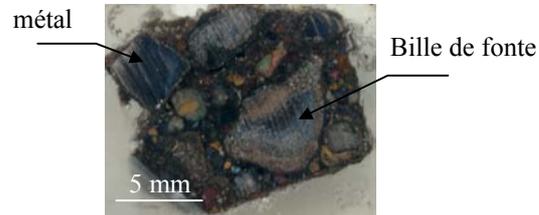
$V_{\text{max}} = 1,1 \mu\text{m}/\text{an}$

$V_{\text{moy}} = 1,1 \mu\text{m}/\text{an}$

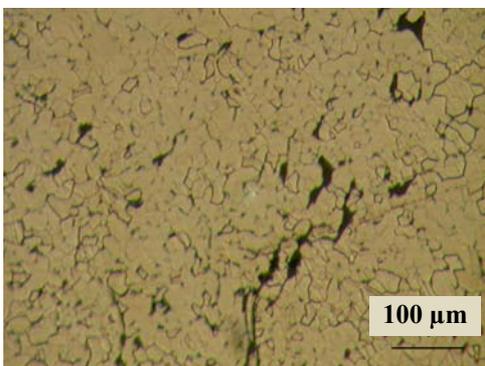
## GL 02 08

**Description**

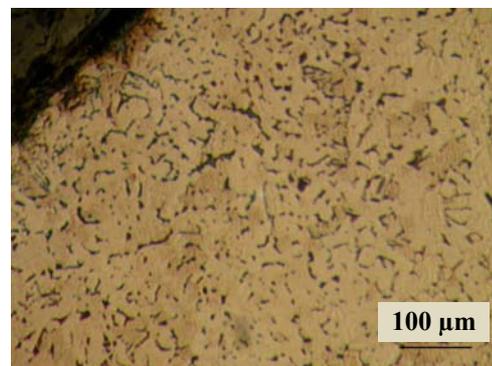
Pointe

**Découpe****Substrat métallique**

- **Éléments mineurs**  
Carbone : 0,02 – 0,1%<sub>mas</sub> , matrice ferrito-perlitique

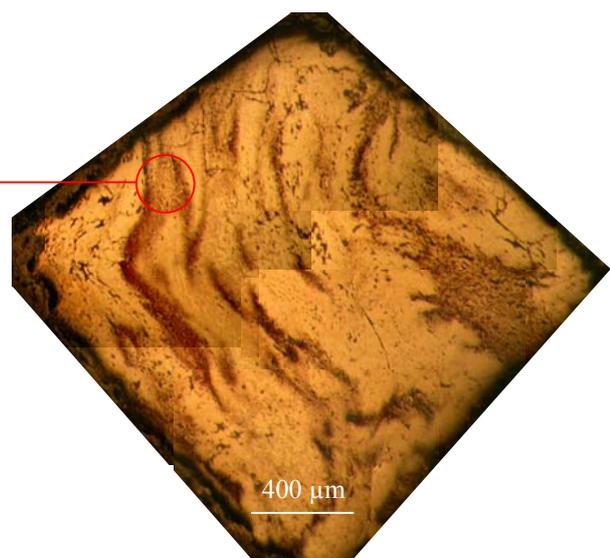
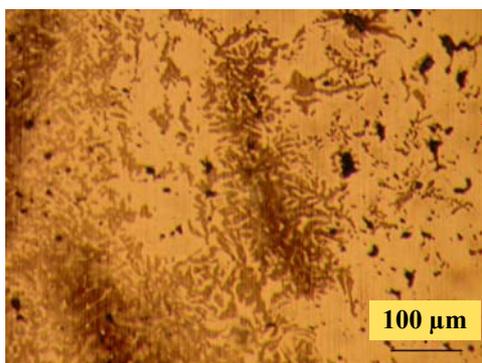


Ferrite



Ferrite + perlite

Attaque Nital, MO

**Phosphore** : répartition hétérogène du phosphore (attaque Oberhoffer, MO).

Répartition du phosphore dans le métal, attaque Oberhoffer, MO

- **Particules de seconde phase**

**Inclusions** : très mauvaise propreté inclusionnaire, inclusions de type fayalite-wüstite  
Dosages élémentaires d'inclusions de la matrice métallique, EDS/MEB :

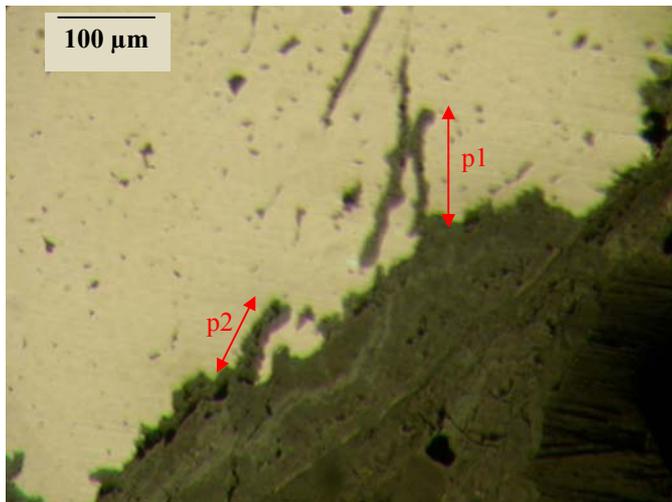
Elts (% <sub>mas</sub> )	inclusion 1		inclusion 2	
	pointé 1	pointé 2	pointé 1	pointé 2
O	20	31	20	28
Mg	--	1,0	--	0,6
Si	déteçté	9,3	déteçté	7,3
P	--	9,2	déteçté	7,0
S	déteçté	0,5	déteçté	déteçté
K	--	1,6	--	--
Ca	--	6,4	--	1,1
Fe	80	41	79	56

**Récapitulatif** : fer phosphoreux

### Typologie de la corrosion

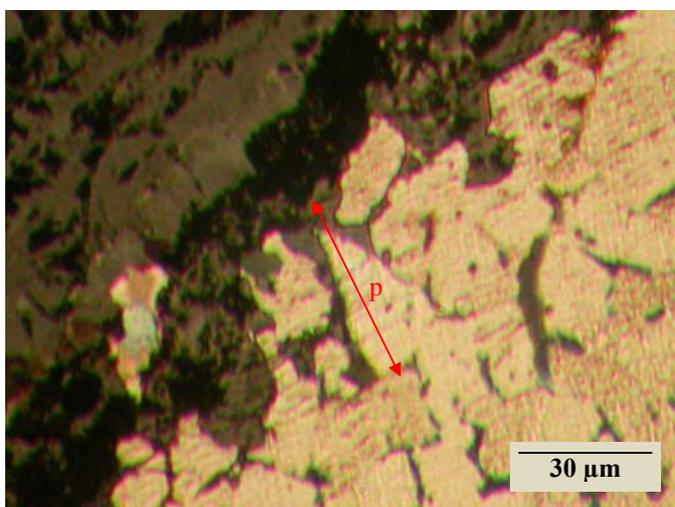
#### Corrosion localisée

Le long des inclusions :



Pénétration p1 = 140 μm  
Pénétration p2 = 80 μm

Corrosion intergranulaire :



Pénétration p = 20 μm

- **Marqueurs**  
**Internes** : non détectés.  
**Externes** : grains de quartz.
- **Produits exogènes dans les CPD**  
**Soufre, calcium, silicium** : analyses EDS  
 Zone 1

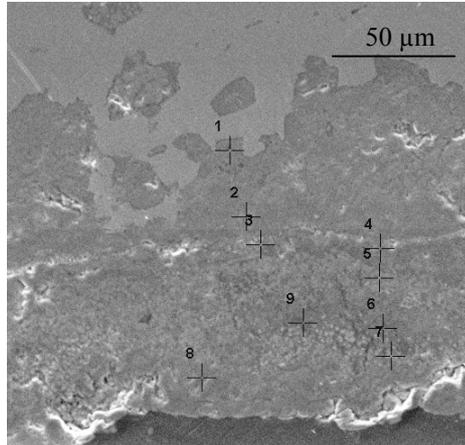
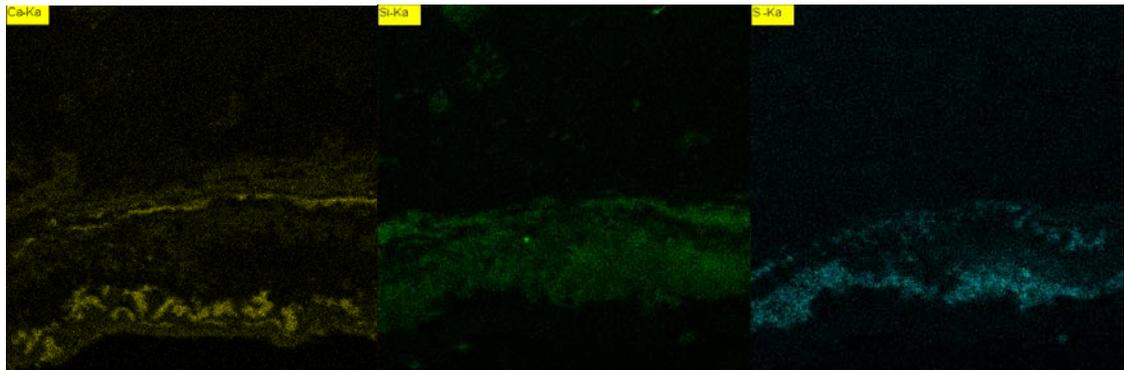
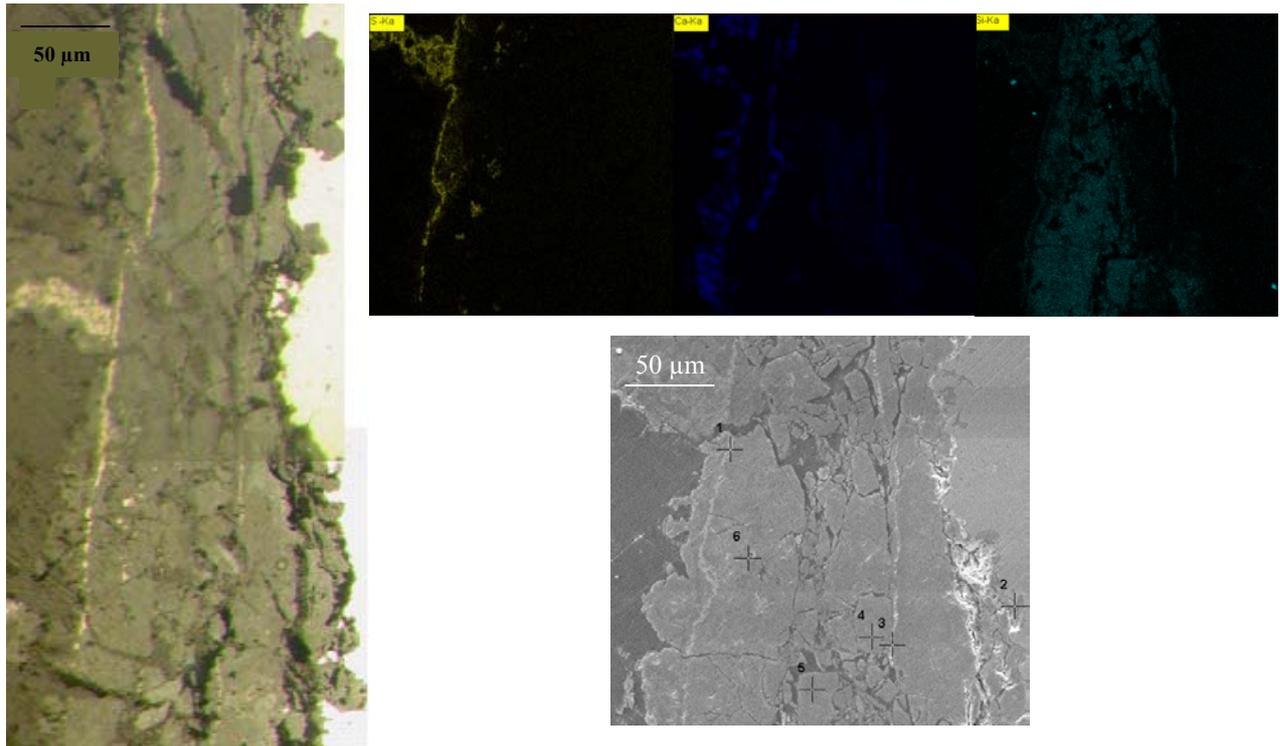


Photo MEB et cartographie élémentaire EDS



Elt (%mas)	1	2	3	4	5	6	7	8	9
	35	35	24	36	38	32	41	45	33
Al	--	--	--	1,2	0,5	1,6	détecté	--	1,7
Si	0,7	0,7	0,6	11	2,8	18,7	0,7	0,5	16
S	détecté	détecté	1,3	3,2	1,8	8,4	0,6	0,5	12
Ca	0,8	0,8	4,9	6,4	9,0	2,7	11	40	3,0
Fe	63	63	69	40	45	35	44	13	34

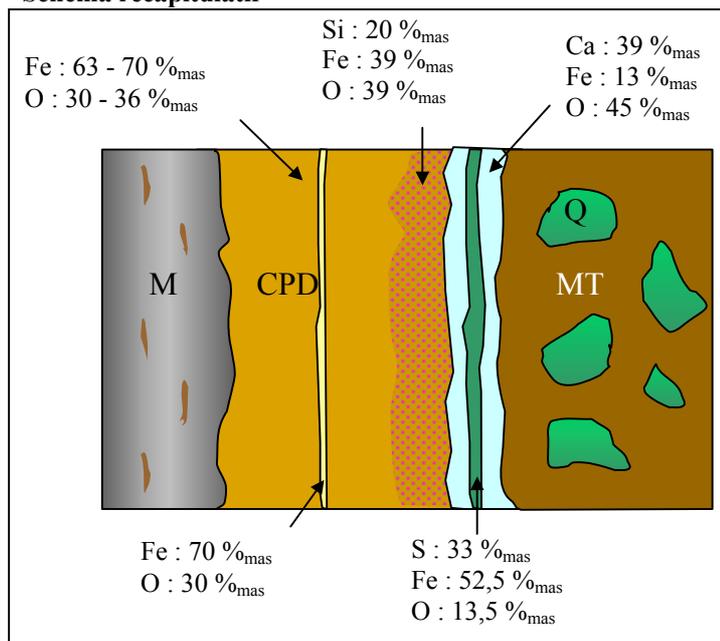
Zone 2

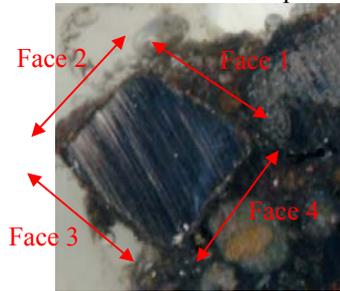


Micrographie optique et MEB et cartographie élémentaire EDS

Elt (%mas)	1	2	3	4	5	6
<b>O</b>	13	37	28	35	39	49
<b>Si</b>	--	0,9	0,7	déTECTÉ	20	2,6
<b>S</b>	34	0,5	déTECTÉ	déTECTÉ	0,6	0,8
<b>Ca</b>	--	5,8	0,5	4,0	1,7	35
<b>Fe</b>	52	54	70	60	39	12

• **Schéma récapitulatif**



**Vitesses de corrosion**• **Epaisseurs**CPD : mesures des épaisseurs en  $\mu\text{m}$ 

Face	Zone	E CPD	Emoy	E equi CPD	Eequi moy
1	1	100	138	48	66
	2	120		57	
	3	80		38	
2	4	120		57	
	5	100		48	
3	6	100		48	
	7	140		67	
4	8	300		143	
	9	180		86	

MT : profil de distribution réalisé sur GL 02 02

Epaisseur équivalente de métal : 224  $\mu\text{m}$ • **Vitesses**

Face	Zone	V CPD	Vmoy CPD	V MT	V total
1	1	0,1	0,2	0,6	0,7
	2	0,1			0,7
	3	0,1			0,7
2	4	0,1			0,7
	5	0,1			0,7
3	6	0,1			0,7
	7	0,2			0,7
4	8	0,4			0,9
	9	0,2			0,8

Vmax = 0,9  $\mu\text{m}/\text{an}$ Vmoy = 0,7  $\mu\text{m}/\text{an}$

## Annexe 5 : Calcul de la solubilité de la sidérite à différentes valeurs de $P_{CO_2}$

### Calcul des épaisseurs équivalentes à partir de la sidérite pour différentes $P_{CO_2}$

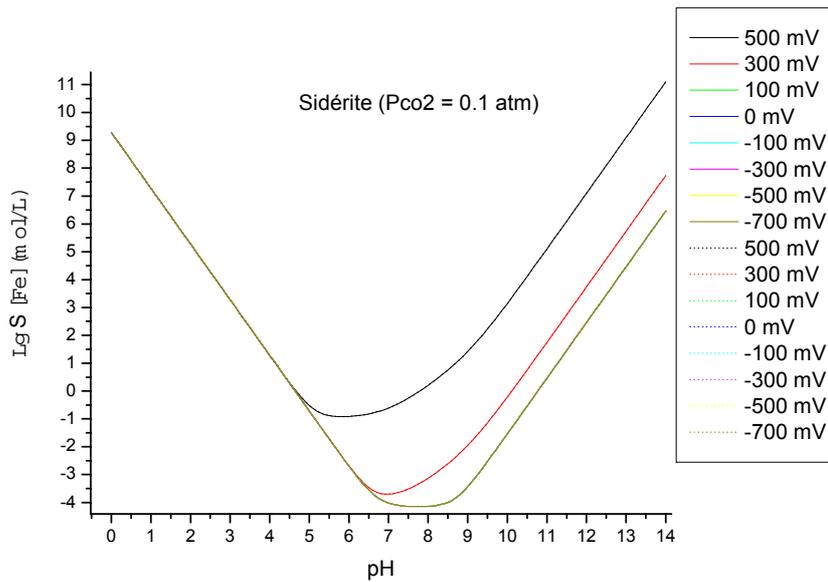


Figure 1 : Solubilité de la sidérite en fonction du pH et à différents potentiels dans l'eau pure ( $P_{CO_2} = 0,1 \text{ atm}$ )

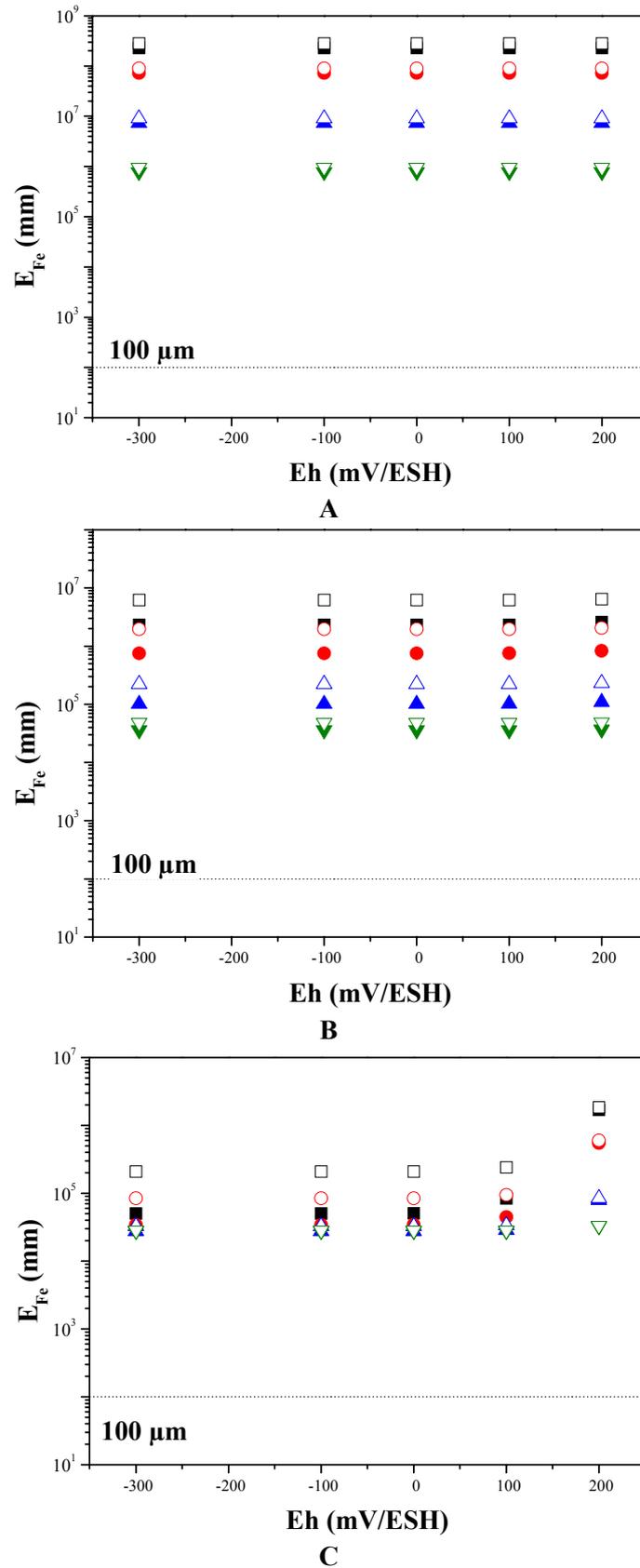


Figure 2 : Epaisseurs équivalentes de fer ( $E_{Fe}$ ) ayant migré en fonction du potentiel et du pH (A : pH=6 ; B : pH=7 ; C : pH=8) calculées à partir des solubilités de la sidérite pour différentes  $P_{CO_2}$  dans le cas du niveau de précipitation de Montbaron. ( $P_{CO_2} = P_{CO_2 \text{ atm}}$  : carré noir ;  $P_{CO_2} = 10^{-3} \text{ atm}$  : rond rouge ;  $P_{CO_2} = 10^{-2} \text{ atm}$  : triangle bleu ;  $P_{CO_2} = 10^{-1} \text{ atm}$  : triangle inversé vert ; les symboles vides correspondent aux épaisseurs calculées en présence de complexants).

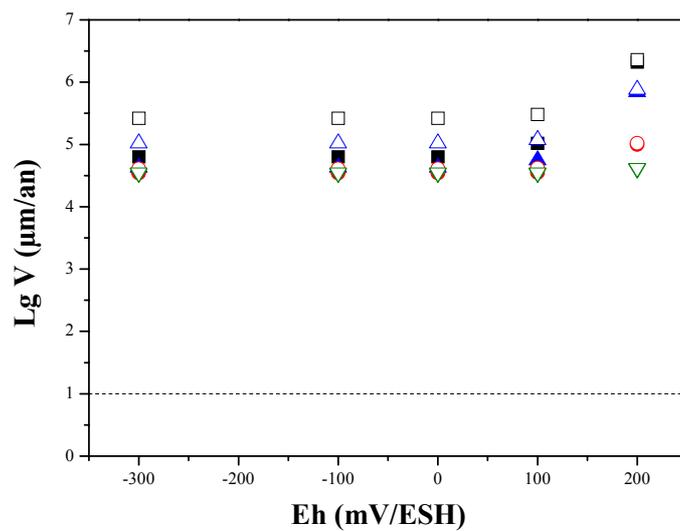


Figure 3 : Vitesses de corrosion calculées à partir des solubilités de la sidérite en fonction du potentiel redox pour un  $\text{pH}=8$ , une datation de 800 ans en fonction de  $P_{\text{CO}_2}$ . [Ligne horizontale :  $10 \mu\text{m}/\text{an}$  ;  $P_{\text{CO}_2} = P_{\text{CO}_2 \text{ atm}}$  : carré noir ;  $P_{\text{CO}_2} = 10^{-3} \text{ atm}$  : rond rouge ;  $P_{\text{CO}_2} = 10^{-2} \text{ atm}$  : triangle bleu ;  $P_{\text{CO}_2} = 10^{-1} \text{ atm}$  : triangle inversé vert ; les symboles vides correspondent aux épaisseurs calculées en présence de complexants].