



HAL
open science

**Du nucléaire à la conservation du patrimoine -
Compréhension des mécanismes de corrosion des alliages
ferreux sur le long terme grâce à la caractérisation
multi-échelles**

Delphine D. Neff

► **To cite this version:**

Delphine D. Neff. Du nucléaire à la conservation du patrimoine - Compréhension des mécanismes de corrosion des alliages ferreux sur le long terme grâce à la caractérisation multi-échelles. Matériaux. Université Pierre et Marie Curie - Paris VI, 2012. tel-00741750

HAL Id: tel-00741750

<https://theses.hal.science/tel-00741750>

Submitted on 15 Oct 2012

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

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



Université Pierre et Marie Curie

Habilitation à Diriger les Recherches

Spécialité Chimie

Du nucléaire à la conservation du patrimoine - Compréhension des mécanismes de corrosion des alliages ferreux sur le long terme grâce à la caractérisation multi-échelles

Présentée par Delphine Neff

Ingénieur-chercheur CEA au SIS2M/LAPA

Service Interdisciplinaire sur les Systèmes Moléculaires et les Matériaux/Laboratoire Archéomatériaux et Préviation de l'Altération, CEA/CNRS, UMR3299

Jury

Emma Angelini	Rapporteur
Philippe Colombar	Examineur
Philippe Dillmann	Examineur
Ludovic Duponchel	Rapporteur
Valérie L'Hostis	Examinatrice
Roland Oltra	Rapporteur

Il y a plus d'une sagesse, et toutes sont nécessaires au monde ;

il n'est pas mauvais qu'elles alternent.

Marguerite Yourcenar

Mémoires d'Hadrien

Table des matières

Introduction	1
Chapitre 1 Résumé des travaux antérieurs	3
1 Contexte scientifique	3
1.1 Conservation des objets archéologiques	3
1.2 Entreposage et stockage des déchets radioactifs	5
1.3 Les systèmes complexes altérés sur le long terme	7
2 Méthodologie spécifique développée pour l'étude des phénomènes de corrosion sur des systèmes archéologiques	8
2.1 Compréhension des systèmes de corrosion à l'équilibre sur le long terme	8
2.1.1 Concept de site de référence	8
2.1.2 Méthodologie de caractérisation des faciès de corrosion	10
2.2 Réactivité des systèmes sous sollicitations physico-chimiques	14
2.3 Compréhension des processus réactionnels	15
3 Mécanismes de corrosion sur le long terme	17
3.1 Description des faciès de corrosion formés en conditions maintenues stables	17
3.1.1 Faciès de corrosion en milieux aérés	18
3.1.2 Faciès de corrosion des milieux désaérés	21
3.1.3 Les systèmes verre/fer	23
3.1.4 Transport du fer dans les milieux solides	24
3.2 Evolution des faciès de corrosion sous sollicitations physico-chimiques	25
3.2.1 Contexte de la conservation	25
3.2.1.1 Transition désaérée – atmosphérique insaturée	25
3.2.1.2 Transition désaérée – solution à pH basique	26
3.2.2 Contexte du stockage des déchets radioactifs	28
3.2.2.1 Cas de la transition aérée - désaérée	28
3.2.2.2 Cas de la transition désaérée – aérée	28
3.3 Localisation des réactions de corrosion et transport des espèces dans les systèmes altérés sur le long terme	29
3.3.1 Mécanismes de corrosion dans les sols saturés anoxiques	29
3.3.2 Mécanismes de corrosion dans les milieux insaturés en eau	32
3.3.3 Estimations des vitesses de corrosion	35
Chapitre 2 Perspectives et programme scientifique	36

1	Compréhension des mécanismes fins de corrosion pour des systèmes complexes	36
1.1	Détermination de l'état d'hydratation d'une couche de produits de corrosion en milieu insaturé	37
1.2	Compréhension des propriétés de systèmes « court terme » pour établir le lien avec celles des analogues archéologiques	38
1.3	Méthodologie d'approche des systèmes nanométriques	38
2	Réponses des systèmes complexes à des sollicitations externes	41
2.1	Déchloration d'objets archéologiques en fluide sub-critique	41
2.2	Influence de l'irradiation γ sur l'évolution des mécanismes de corrosion sur le long terme	42
2.3	Influence de l'activité microbienne sur la corrosion sur le très long terme	42
3	Compréhension globale des systèmes – lien micro-macro	43
	Conclusion générale et perspectives	47
	Références	49
	CV Détaillé	56
	Liste des publications et des communications	61

Introduction

Dans de nombreux domaines de la science des matériaux, les phénomènes d'altération complexifient considérablement le système initial. Cette complexité peut être induite par la variabilité des milieux de dégradation rencontrés mais également par la durée d'altération considérée. Ainsi le dimensionnement d'une pièce en acier bas carbone dans un usage quotidien peut être aisément surestimé pour assurer la tenue mécanique requise pour son utilisation sur quelques dizaines d'années. Il existe cependant des domaines pour lesquels il est nécessaire de comprendre les phénomènes de corrosion de l'acier sur plusieurs milliers d'années. Par exemple, le domaine du patrimoine exige que les objets archéologiques soient préservés de la dégradation afin de conserver les informations recueillies lorsqu'ils sont étudiés pour la connaissance du passé. Par ailleurs, dans le domaine de l'industrie du nucléaire, l'utilisation de l'acier dans le cadre de la mise en place des dispositifs d'entreposage et de stockage des déchets radioactifs est incontournable : béton armé, surconteneurs de colis de déchets... Il est alors indispensable de déterminer le comportement en corrosion de ce matériau sur des durées allant de plusieurs centaines à plusieurs milliers d'années. Sur de telles périodes, le système de corrosion est alors constitué du noyau métallique sur lequel s'est formé une couche de produits de corrosion épaisse de quelques centaines de micromètres à plusieurs millimètres selon les processus de corrosion mis en jeu. La compréhension des mécanismes de corrosion de ce système complexe nécessite de renouveler les approches jusqu'à présent établies pour l'étude de la corrosion des métaux.

C'est l'enjeu des projets de recherche que j'ai menés au cours de ces dix dernières années autour des objets archéologiques ferreux. Ils ont constitué un corpus de choix pour l'étude de la corrosion de systèmes complexes sur le long terme. Au fil des projets menés dans ce contexte scientifique, différents objets corrodés dans des milieux variés ont été étudiés. Ils ont permis de mettre en évidence que la couche de produits de corrosion formée en conditions réelles sur le long terme a une influence sur les processus physico-chimiques mis en jeu. Afin de prévoir le comportement du système métal/produits de corrosion sur le très long terme, il est alors nécessaire de disposer de modèles de prévision mathématiques basés sur la physico-chimie des processus observés. Pour construire ce type de modèle, deux approches complémentaires sont menées en parallèle : la première repose sur des simulations effectuées en laboratoire et la seconde sur l'étude de systèmes anciens. L'ensemble des résultats de ces études permet, d'une part de déterminer des paramètres physico-chimiques nécessaires à l'implémentation des modèles et d'autre part, de comprendre les mécanismes de corrosion qui vont permettre de les construire. Dans le cadre de mes projets de recherche, la validation de l'utilisation d'objets anciens comme analogues de la corrosion sur le long terme a fait l'objet d'un développement mûrement réfléchi. En effet, il a été nécessaire pour valider ce champ de recherche, de construire une méthodologie spécifique d'approche adaptée à ces systèmes hétérogènes afin d'assurer la compréhension des processus physico-chimiques mis en jeu lors de leur altération. L'objet de ce manuscrit est d'introduire cette méthodologie et de présenter les principaux résultats obtenus sur la compréhension des processus de corrosion du fer sur le très long terme.

Mais avant d'aborder la présentation de mes projets, je tiens à présenter le cadre général dans lequel ils se sont déroulés. Mes activités de recherche m'ont amenée à élargir mes compétences au sein des différents laboratoires auxquels j'ai été associée après mon projet de thèse. Dans le cadre de mon séjour au laboratoire de corrosion de L'Indian Institute of Technology de Kanpur en Inde, j'ai pu approfondir mes connaissances en électrochimie. Par la suite, mon post-doctorat au sein du LADIR (Laboratoire de Dynamique, Interactions et Réactivité, UMR7075) m'a permis de consolider mon approche sur les spectroscopies vibrationnelles et particulièrement la spectroscopie Raman afin de la mettre à profit pour l'étude des systèmes de corrosion. Depuis 2006, mon recrutement comme ingénieur-chercheur au CEA au Laboratoire Pierre Süe devenu depuis le SIS2M (UMR3299 CEA-CNRS), a été un cadre de prédilection pour développer mes projets de recherche. L'obtention de projets tant dans le milieu de la conservation des objets archéologiques (Programme National de Recherche en Conservation du Ministère de la Culture), dans le domaine du nucléaire (ANDRA, CEA, IRSN) que dans le cadre de programmes nationaux (ANR) m'a permis de développer les thématiques de la corrosion sur le long terme. Mon expérience s'est également approfondie grâce à l'encadrement de nombreux étudiants niveau Master, de doctorants et post-doctorants associés à ces thématiques de recherche.

La méthodologie d'étude des analogues archéologiques que j'ai mise en place repose sur trois grands axes. Le premier concerne la description des phénomènes physico-chimiques grâce à la caractérisation fine de systèmes archéologiques. Le deuxième est basé sur la compréhension de la réactivité de ces systèmes soumis à des perturbations physico-chimiques externes liées au milieu de corrosion. Le troisième repose sur l'étude des processus réactionnels au sein de la couche de produits de corrosion. Cette méthodologie sera présentée dans le premier chapitre de ce manuscrit et son application sera illustrée par les résultats obtenus sur les analogues archéologiques.

Chapitre 1 Résumé des travaux antérieurs

1 Contexte scientifique

Les projets de recherche que j'ai mis en œuvre ces huit dernières années sont indubitablement liés à la thématique mise en place lors de mon projet de thèse sur la compréhension des mécanismes de corrosion des objets archéologiques ferreux. Tout au long de ces années, ce projet s'est inscrit dans un double contexte : d'une part, le domaine de la conservation du patrimoine et, d'autre part le domaine du nucléaire pour la mise en place des surconteneurs de déchets radioactifs dans le cadre de l'entreposage en surface et leur stockage en site géologique profond.

Dans le cadre de ce mémoire, je vais mettre en évidence l'angle d'étude spécifique développé dans mes projets de recherche. Aborder les objets archéologiques dans les deux contextes distincts de la conservation et du nucléaire a nécessité de poser les questions scientifiques associées à ces deux domaines d'étude. Le point d'ancrage fort des projets que j'ai développés est l'investigation de la couche de produits de corrosion épaisse développée sur les systèmes archéologiques. Pour comprendre son influence sur la phénoménologie des processus physico-chimiques d'évolution de ces systèmes, une méthodologie de caractérisation de ces objets de l'échelle macrométrique à l'échelle nanométrique a été développée. Cette méthodologie abordée dans la partie 2 de ce chapitre est un outil indispensable pour répondre aux questions suscitées par les deux domaines de recherche présentés dans les paragraphes suivants.

1.1 Conservation des objets archéologiques

Dans le contexte de la conservation d'objets anciens, trois axes peuvent être distingués. Le premier concerne un domaine spécifique de l'archéologie développé ces dernières années, la préservation des objets archéologiques *in-situ* [1-4]. Ce procédé a vu le jour depuis quelques années en Europe du Nord notamment et permet grâce à la mise en place de mesure de préservation préventive, comme la pose de géotextiles, de conserver les objets enfouis dans les sites archéologiques. Cette thématique fait l'objet d'expérimentations et de recherches pour veiller à ce que les objets restent dans un état stable en attendant d'être sortis dans des conditions qui permettent de les restaurer et de les conserver dans des conditions qui les préservent de la dégradation. La préservation d'un objet est liée à la stabilité physico-chimique de son milieu. Notamment, le maintien de conditions anoxiques y est favorable du fait de faibles vitesses de corrosion. Mais il convient néanmoins de s'assurer que les paramètres physico-chimiques de l'enfouissement mesurés depuis la surface sont de bons outils de diagnostic de l'éventuelle dégradation dans le site des objets, c'est-à-dire qu'ils permettent de prévoir le type de faciès de corrosion observé grâce à la mise en place d'outils fiables de prévisions de la corrosion.

Le domaine de la conservation comprend également la préservation des objets archéologiques ou historiques après sortie de fouilles terrestres ou sous-marines. En effet ceux-ci peuvent subir de sévères reprises de corrosion qui entraînent leur dégradation parfois extrêmement rapide (Figure 1), de l'ordre de quelques jours à quelques mois, qui peut conduire à la perte irrémédiable de ceux-ci [5, 6].



Figure 1 : Formation de gouttelettes de produits de corrosion formées à la surface d'un objet archéologique remis à l'air (lingot de fer), site des Saintes Maries de la Mer [7]

L'origine de ces phénomènes a été identifiée comme liée à la présence d'ions chlorures, qui lorsqu'ils s'accumulent dans les couches de corrosion, particulièrement à l'interface avec le métal, induisent des conditions chimiques locales favorables à un réamorçage de la corrosion [5].

Pour limiter ces phénomènes, la maîtrise des conditions de conservation est primordiale (basse teneur en oxygène ou faible humidité atmosphérique). Cependant il est difficile de maintenir ces conditions stables dans un contexte muséal à moindre coût [8, 9]. Pour pallier ces problèmes, il est préférable de traiter les objets afin d'éliminer les chlorures présents dans les couches de produits de corrosion [10]. Il existe différents types de traitements mis en œuvre dans les ateliers de restauration. Le principe général de ces traitements est de transformer les phases des couches de produits de corrosion afin de libérer le chlore présent dans celles-ci et de « reconstituer » une couche exempte de chlore. La plupart de ces traitements, pour des raisons de simplicité de mise en œuvre, est basée sur des immersions en bains chimiques. Ceux-ci sont généralement effectués à des pH basiques. De nombreuses études ont été effectuées dans le domaine de la conservation afin de comprendre les processus physico-chimiques mis en œuvre et de là, établir des critères d'efficacité [11, 5, 12]. Bien que très rigoureuses, ces études sont principalement basées sur des mesures de la teneur en chlore extrait dans les solutions de traitement. Cependant il n'existe que peu d'études des processus mis en jeu au sein des couches de produits de corrosion à l'échelle microscopique. Dans ce contexte, la compréhension des processus de déchloruration des objets archéologiques a été mise en œuvre grâce à des outils de caractérisation des matériaux afin de comprendre les processus physico-chimiques mis en jeu lors d'un traitement.

Enfin, dans le cadre de la préservation des monuments historiques, la compréhension des mécanismes de corrosion est importante. En effet dans un certain nombre de monuments comme les églises ou les cathédrales des périodes médiévales par exemple, des pièces métalliques en fer (goujons, tenons, tirants...) sont insérées dans la maçonnerie. C'est également le cas de monuments plus récents classés Monuments Historiques comme la grande soufflerie de l'ONERA à Meudon datée des années 30 par exemple qui sont construites en béton armé (Figure 2). Ces éléments métalliques de structure, lorsqu'ils se corrodent peuvent entraîner une dégradation de l'édifice. La mise au point

d'outils de diagnostics de l'état de dégradation de ces monuments est alors importante pour déterminer si une intervention est nécessaire. La compréhension des mécanismes de corrosion du fer est alors un élément déterminant pour ces questions.



Figure 2 : Photographie d'un parement présentant une armature métallique mise à nu, Soufflerie de l'ONERA, Meudon

1.2 Entreposage et stockage des déchets radioactifs

Dans le contexte de la gestion des déchets radioactifs, c'est le paramètre temps qui s'avère primordial [13, 14]. En effet, la préservation de l'environnement de la migration d'éléments radioactifs nécessite de mettre en place des dispositifs de rétention fiables sur plusieurs dizaines voire centaines de milliers d'années pour les déchets Haute Activité et à Vie Longue (HAVL). En France, le choix s'oriente vers une première période de quelques centaines d'années d'entreposage sous abri de sub-surface puis une période de plusieurs dizaines de milliers d'année pour le stockage en milieu géologique profond. La rétention des radionucléides vis-à-vis du milieu d'enfouissement repose sur le principe des multi-barrières de confinement. L'ensemble des matériaux mis en place entre les colis de déchets radioactifs et le milieu géologique est optimisé pour se dégrader suffisamment lentement pour que la radioactivité ait décré jusqu'à celle de la radioactivité naturelle lorsque ces derniers seront susceptibles d'être relargués dans l'environnement (Figure 3).

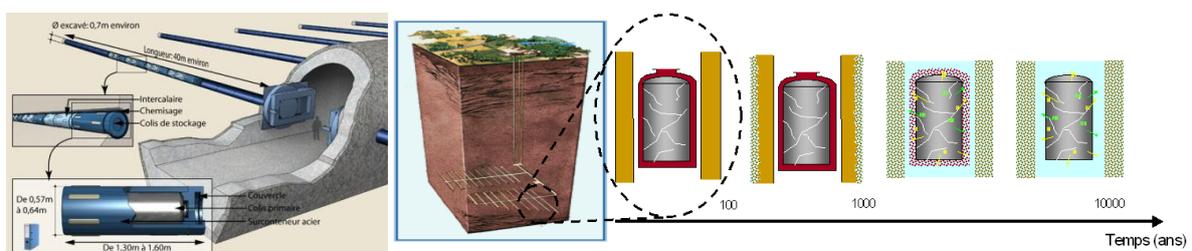


Figure 3 : à gauche, schéma d'une alvéole de stockage des déchets de haute activité [15] et à droite schéma de l'évolution d'un colis en condition de stockage géologique, de gauche à droite, après 100 ans d'enfouissement, resaturation progressive de la couche d'argile, corrosion du surconteneur en acier puis altération du verre en milieu saturé en eau

Le premier matériau de confinement est une matrice vitreuse formant le colis primaire. Pour assurer la manutention et le transport de ces colis, il est envisagé de les inclure dans des conteneurs en acier inoxydable. Ce type d'acier résiste bien à la corrosion, cependant sur des durées longues, la formation de piqûres n'est pas exclue. Comme ces phénomènes sont difficilement prévisibles, un surconteneur en acier bas carbone sera mis en place autour du colis. L'intérêt de ce matériau est qu'il se dégrade de manière uniforme et rend donc envisageable la mise en place de modèles de prévision fiables afin de le dimensionner sur le long terme. Ces surconteneurs doivent agir comme barrière de confinement sur une période de l'ordre de quelques milliers d'années. Ils seront placés dans des alvéoles creusées dans l'argilite du site de stockage qui assure une resaturation progressive en eau grâce à ses propriétés de gonflement permettant le maintien de conditions anoxiques (Figure 3 et Figure 4).

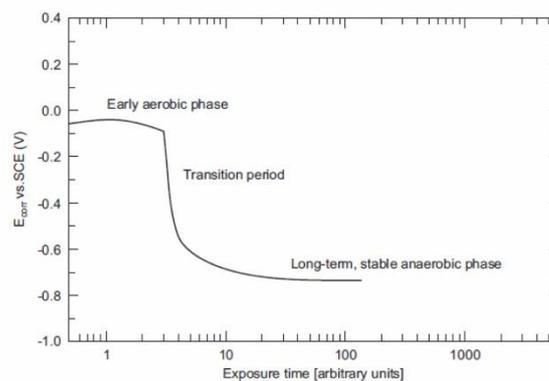


Figure 4 : Evolution en fonction du temps des conditions de stockage (aérobie/anaérobie) d'un colis de déchets nucléaires [16]

Afin de dimensionner ces surconteneurs, l'ANDRA (Agence Nationale de gestion des Déchets RADIOactifs), en lien avec la communauté scientifique nationale et internationale, a développé un vaste programme de recherche basé d'une part sur des expériences de simulations en laboratoire et sur site géologique (laboratoire souterrain de l'ANDRA à Bure dans l'Aube), et d'autre part sur la mise en place de modèles de prévision de comportement à très long terme. Ces modèles reposent sur la codification de la phénoménologie de dégradations des matériaux impliqués dans le stockage, à savoir le verre, l'acier et l'argile en conditions anoxiques. Selon la méthodologie adoptée en France, il convient, pour construire des modèles fiables, d'établir de manière exhaustive les mécanismes physico-chimiques mis en jeu, et de les hiérarchiser selon leur influence relative sur les cinétiques des réactions ayant cours dans ces systèmes complexes. Les expériences de simulation en laboratoire et sur site permettent de fournir des paramètres pour ces modèles et de vérifier ceux-ci sur le court terme (quelques mois à quelques années). Cependant, la validation sur le très long terme des observations reste un point difficile à contrôler. C'est pourquoi l'utilisation des objets archéologiques a été promue dans ce contexte, afin non seulement de fournir des paramètres d'entrée complémentaires pour les modèles mais surtout pour valider ceux-ci sur des systèmes altérés dans des conditions réelles, proches des conditions d'entreposage et de stockage en milieu géologique profond [17, 16, 18].

1.3 Les systèmes complexes altérés sur le long terme

Ainsi, dans le cadre de mes travaux de recherche, j'ai considéré l'objet archéologique non seulement comme un objet du patrimoine à préserver mais également comme un analogue pour l'étude de la dégradation sur le très long terme des colis de déchets nucléaires. Dans ces deux contextes, il est nécessaire de comprendre les processus physico-chimiques mis en jeu dans le système de corrosion constitué d'un matériau et d'une couche de produits de corrosion épaisse. Celle-ci a des propriétés physico-chimiques qui influencent les mécanismes d'altération dans les différents milieux considérés. Comme ces systèmes sont complexes, car hétérogènes, il a été important de mettre en place une méthodologie d'étude spécifique à l'aide de l'utilisation de techniques complémentaires d'investigation. Elle repose sur trois grands axes de compréhension de ces systèmes illustrés par le schéma de la Figure 5. Le premier concerne la connaissance de la phénoménologie des systèmes appréhendée grâce à l'utilisation de techniques de caractérisation complémentaires multi-échelles des matériaux. Le deuxième concerne l'étude de la réactivité des constituants de ces systèmes complexes lors de sollicitations physico-chimiques grâce à des observations lors d'expérimentations en statique ou en dynamique. Enfin le dernier axe est centré autour de la compréhension des mécanismes de corrosion, de la localisation des réactions de corrosion et du transport des espèces basés sur des expérimentations en milieu marqué.

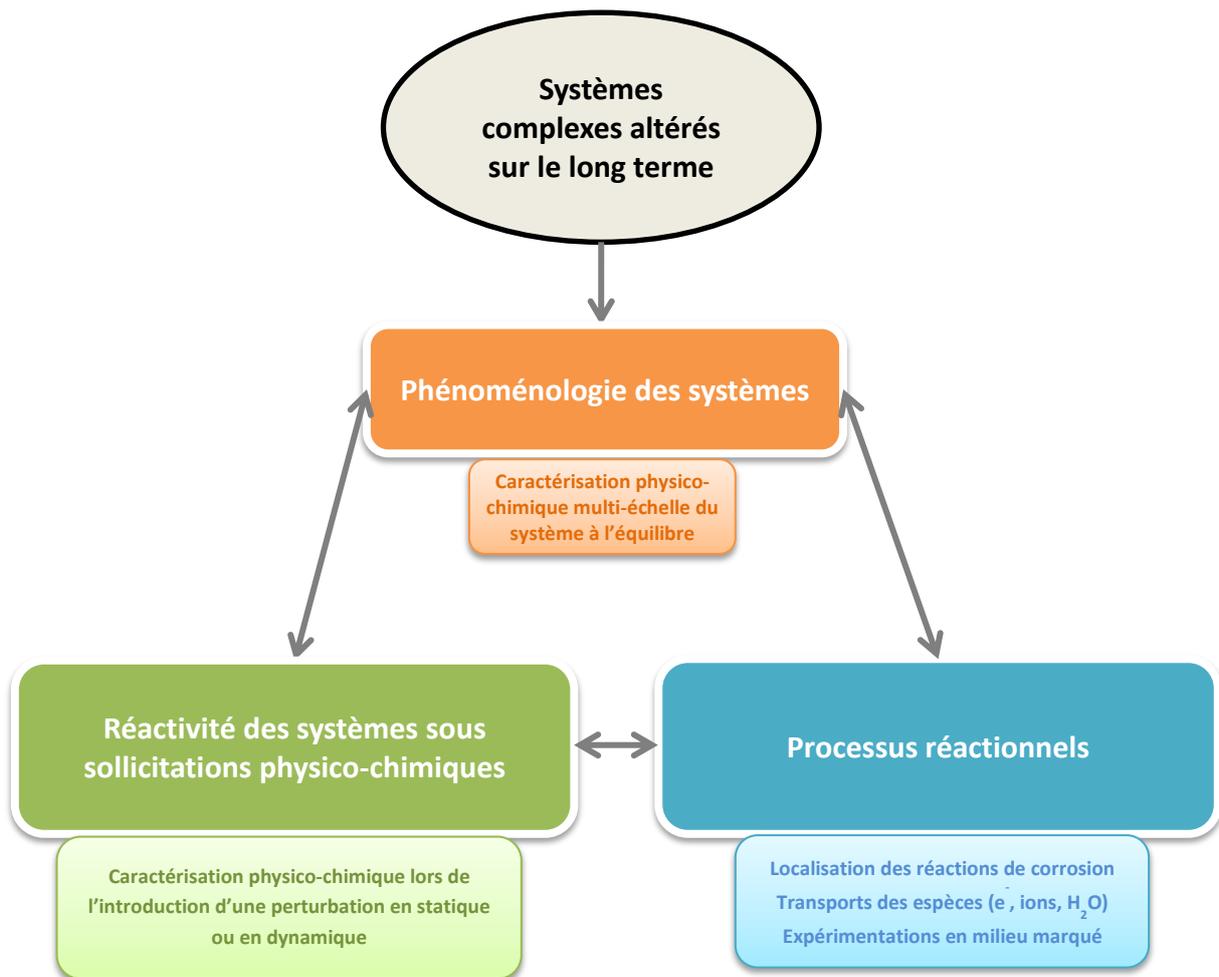


Figure 5 : Schéma méthodologique de l'étude des systèmes complexes altérés sur le long terme

2 Méthodologie spécifique développée pour l'étude des phénomènes de corrosion sur des systèmes archéologiques

2.1 Compréhension des systèmes de corrosion à l'équilibre sur le long terme

Cette partie décrit le premier point méthodologique axé sur la compréhension des systèmes corrodés sur le très long terme en conditions physico-chimiques stables, avec tout d'abord le choix des sites sur lesquels les objets archéologiques sont prélevés.

2.1.1 Concept de site de référence

Les objets soumis à la corrosion sur le très long terme peuvent présenter une grande variabilité de faciès. Pour pallier cette difficulté il est nécessaire de circonscrire les études effectuées à des corpus d'objets scrupuleusement choisis. La première précaution à prendre est de sélectionner pour un type de milieu un site le plus homogène possible en termes de conditions d'altération et représentatif du milieu investigué. C'est le concept de site de référence. Pour chacun des milieux abordés dans ces études, on peut mentionner l'église Saint Sulpice (18^{ème} siècle, Paris) et le site de la soufflerie de l'ONERA (1950, Meudon) qui ont permis d'obtenir des barres corrodées pour l'analogie de la corrosion dans les liants hydrauliques/bétons [19], le site de la cathédrale d'Amiens (13^{ème} siècle) pour la corrosion atmosphérique sous abri ou le site sidérurgique de Glinet (16^{ème} siècle, Normandie) dans lequel ont été prélevés des objets enfouis en conditions anoxiques [20]. Les provenances et type d'objets étudiés sont présentés dans le Tableau 1. L'étude d'un nombre important d'objets, quand cela est possible, permet de valider un ou plusieurs types de faciès de corrosion pour un site ou un type d'environnement.

Tableau 1 : Présentation des sites, des milieux et des objets étudiés

Milieu	Localisation	Site	Datation	Type d'objets
Sols aérés et anoxiques	Glinet, Normandie	Site sidérurgique	16 ^{ème} siècle	Clous, petits objets métalliques centimétriques
Liants hydrauliques/gypse	Saint Sulpice, Paris	Eglise	18 ^{ème} siècle	Tirants (section de 5x5 cm ² environ)
Béton	Onera, Meudon	Soufflerie	1950	Armatures (Ø 1 cm)
	Saclay	Château d'eau	1950	Armatures (Ø 1 cm)
Atmosphère	Amiens	Cathédrale	1498	Tirants (section de 5x5 cm ² environ)
	Marly	Aqueduc	18 ^{ème} siècle	Pièce de charpente
	Rouen Meaux	Cathédrale Cathédrale	13 ^{ème} siècle 13 ^{ème} siècle	Pièce de charpente Pièce de charpente
Marin	Saintes Maries de la mer		2 ^{ème} siècle av JC	Barres (section de 5x5 cm ² environ)

L'étude de la bibliographie concernant la corrosion sur le très long terme [18] montre que peu d'études ont fait le lien entre les conditions physico-chimiques du milieu en contact avec l'objet corrodé et le faciès de corrosion formé. La raison en est évidente : même des mesures effectuées le plus rigoureusement possible ne reflètent que les dernières conditions de corrosion de l'objet et ne sont pas a priori identiques à celles subies par les couches de produits de corrosion. Il m'a cependant paru intéressant, à l'exemple de chercheurs danois du Musée National du Danemark [1, 2] de mettre en place des analyses de terrain afin de faire le lien entre les conditions de corrosion et les faciès observés. Ce type d'étude a été mis en place sur le site archéologique de Glinet précédemment évoqué, dans le cadre de la thèse de Mandana Saheb (Figure 6). L'implantation de piézomètres a permis de prélever de la solution en contact avec les objets enfouis aux alentours de 90 centimètres sous la surface du sol [20]. La caractérisation de la solution a mis en évidence une eau de site calco-carbonique et anoxique, d'un pH proche de 7. Grâce la construction de diagrammes thermodynamiques potentiel-pH ces mesures de la solution sur site ont montré une bonne corrélation avec les faciès de corrosion caractérisés (Figure 6). La confrontation des données de terrain avec la caractérisation des faciès de corrosion a donc permis de valider l'aspect prédictif de ces diagrammes et la fiabilité des constantes thermodynamiques issues de la littérature [20]. Dans le cadre de la corrosion atmosphérique sous abri, des mesures de température et d'humidité relative ont été mises en place pour établir les variations de ces deux paramètres influençant l'épaisseur de l'électrolyte [21]. Enfin dans le cas du béton, le test à la phénolphtaléine permet de déterminer la valeur de pH locale aux abords des armatures afin de faire le lien entre les conditions chimiques locales et l'état de carbonatation du milieu observé à l'échelle macroscopique (pH basique pour un béton non carbonaté) [22].

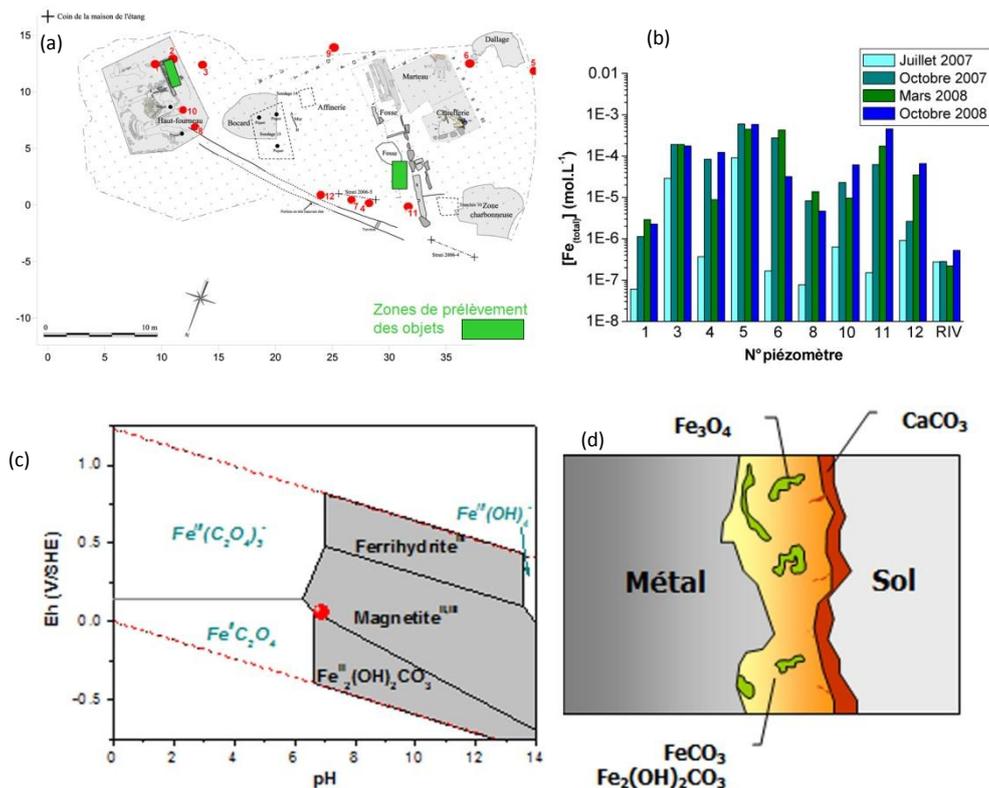


Figure 6 : (a) Localisation des piézomètres (points rouges) mis en place sur le site archéologique de Glinet, (b) concentrations en fer total mesurées pour chaque piézomètre lors de quatre campagnes effectuées en 2007-2008, (c) diagramme Eh-pH élaboré à partir des compositions mesurées dans les solutions collectées dans les piézomètres et (d) schéma représentatif des faciès de corrosion des objets corrodés sur le site de Glinet observés sur coupe transversale [20]

2.1.2 Méthodologie de caractérisation des faciès de corrosion

Afin de comprendre les processus de formation des systèmes de corrosion sur le long terme, cet axe méthodologique a mis l'accent sur l'étude des faciès de corrosion. En effet, jusqu'à ces dix dernières années, peu d'études se sont appuyées sur des méthodes d'analyses complémentaires pour caractériser les produits de corrosion. La plupart de celles qui ont mis en œuvre des outils de caractérisation repose sur des études macroscopiques par diffraction des rayons X en surface de coupons ou sur des poudres de produits de corrosion grattés sur la surface métallique [23, 24, 25, 26, 27]. Les observations effectuées à l'échelle macroscopique ne permettent pas de distinguer en cas de mélanges ni les phases peu cristallisées des phases cristallisées, ni les phases cristallines de structure proches telles que la maghémite ($\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$) et la magnétite (Fe_3O_4), deux oxydes de fer couramment présents dans les systèmes corrodés en milieux aérés (cf § 3.3.2). Dans le cadre de ces études, dont les plus nombreuses ont trait au domaine de la corrosion atmosphérique, on peut noter également l'utilisation de la spectroscopie Mössbauer [28, 29, 30, 31], ainsi que plus rarement des spectroscopies vibrationnelles Infra-Rouge [32] et Raman [33, 34]. Ces techniques ont souvent été mises en œuvre à l'échelle macroscopique ce qui ne permet qu'une description globale des couches de produits de corrosion. Ainsi, il est apparu un manque de connaissance à l'échelle micrométrique de l'organisation des couches de produits de corrosion formées lors des processus de dégradation,

particulièrement sur le long terme. C'est pourquoi il m'est apparu primordial de développer une méthodologie fine (préciser un peu plus) de caractérisation des faciès de corrosion à l'aide de techniques complémentaires apportant des éléments de compréhension de ces systèmes de l'échelle macroscopique à l'échelle microscopique. Celle-ci est décrite succinctement dans le paragraphe suivant et pourra être examinée attentivement dans les articles [21 , 35 , 36]. Ajoutons que cette méthodologie a fait école, non seulement dans le domaine des objets archéologiques, mais également pour la description d'expériences de simulations effectuées sur des durées plus ou moins longues en laboratoire [37 , 38 , 39-41].

Le protocole analytique développé repose sur des observations morphologiques, des études de composition élémentaires et enfin sur la détermination des phases cristallines formées localement dans les couches de produits de corrosion. Pour sa mise en œuvre, il nécessite une préparation métallographique sur coupe transversale. L'étape de prélèvement des objets notamment dans le cas d'objets corrodés en milieu solide est primordiale afin d'assurer la conservation du milieu autour de ceux-ci. Elle permet de préserver l'information sur la migration éventuelle du fer dans le milieu solide environnant (cas des sols, liants hydrauliques, mortier et béton). Les objets archéologiques sont ensuite préparés pour des observations sur coupe transversale dans des conditions adaptées au type de systèmes étudiés, notamment par la préservation de l'anoxie des échantillons corrodés dans des milieux pauvres en oxygène. Les observations sont alors effectuées à l'aide des microscopies optique et électronique à balayage (MO et MEB respectivement). Elles mettent en évidence la présence de porosités micrométriques, de fissures dans les couches de produits de corrosion ainsi que la présence de phases de zones de couleur (MO) ou de densités variables (MEB avec détecteur d'électrons rétrodiffusés) (Figure 7).

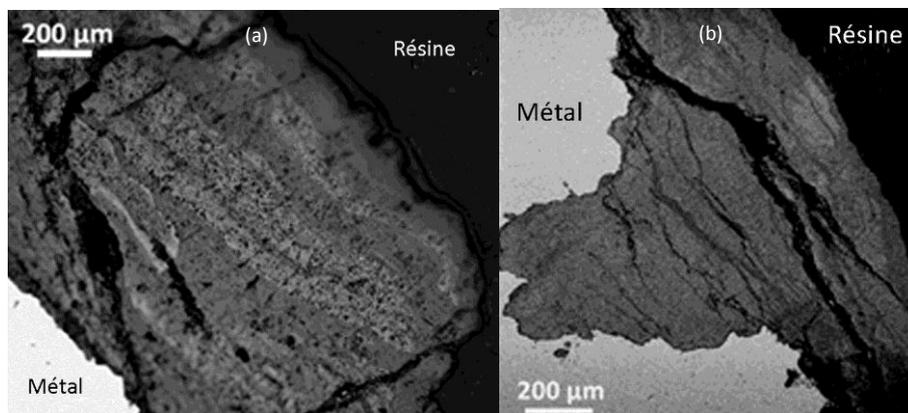


Figure 7 : Micrographie (a) optique et (b) électronique de couches de produits de corrosion sur coupe transversale, lingot des Saintes Maries de la Mer corrodé deux ans à l'air après sortie de fouilles sous-marines

Le MEB associé à la spectroscopie dispersive en énergie (EDS) permet de déterminer la présence des éléments majeurs et mineurs dans les produits de corrosion. Outre le fer et l'oxygène, éléments les plus abondants dans ces systèmes, la présence d'éléments marqueurs du milieu peut être mise en évidence dans l'ensemble de la couche ou plus souvent localement dans les fissures formées dans la couche (Ca, S, P, Cl). Lorsque ces éléments sont en teneur plus faible, comme c'est le cas des polluants endogènes ou exogènes dont le rôle peut être important pour la corrosion en atmosphère par exemple, la spectroscopie dispersive en longueur d'onde (WDS) ou la microfluorescence X sur générateur X à anode tournante ou sous rayonnement synchrotron peuvent être mises en œuvre.

Ces techniques détectent des éléments dont les teneurs sont de l'ordre de la centaine à la dizaine de ppm [42].

Enfin viennent les techniques de détermination de la structure des produits de corrosion. Dans le cadre de l'identification de celle-ci à l'échelle du micromètre, il est nécessaire de combiner plusieurs techniques de caractérisation afin de rendre compte de l'hétérogénéité de répartition des phases dans les couches. La première d'entre elles est la microdiffraction des rayons X (μ DRX), technique d'identification des phases qui s'appuie sur une base de données de diagrammes de référence de phases minéralogiques. Dans les conditions de laboratoire l'instrumentation permet d'obtenir des tailles de faisceau de l'ordre de la dizaine de micromètres (raie $\text{MoK}\alpha$ à 17 keV) en transmission, ce qui nécessite de travailler sur des lames minces d'environ 100 micromètres d'épaisseur. Il a également été possible de travailler sur des échantillons massifs en réflexion avec des faisceaux de la dizaine de micromètres sur la ligne de lumière Diffabs de Soleil. Ce dispositif a été utilisé pour des observations en dynamique lors d'expérimentations *in-situ* (cf § 3.2.1).

L'introduction de la spectrométrie Raman dans le cadre de ce protocole analytique sur les objets archéologiques a été une voie d'étude complémentaire de choix à la diffraction des rayons X. Cette technique combinée à un microscope optique permet de focaliser le faisceau laser incident sur une surface de l'ordre du micromètre. Elle permet en outre de cartographier des zones de plusieurs centaines de micromètres carrés grâce à la motorisation de la platine du microscope. La comparaison à des spectres de référence acquis sur des poudres de phases commerciales ou de synthèse, ou à des spectres disponibles dans la littérature permet de reconnaître les signaux analytiques y compris pour des phases moins bien cristallisées [43, 44, 45]. Cependant, comme pour la diffraction des rayons X, la présence de mélanges de phases plus ou moins bien cristallisées, même dans les faibles volumes analysés rend leur détection plus difficile. En outre, comme il n'existe pas de base de données certifiée par la communauté scientifique, le cas de phases dont la signature Raman n'est pas référencée peut se présenter. L'identification doit alors être menée grâce au croisement des résultats obtenus par des méthodes d'analyses complémentaires. Cette méthode est illustrée dans le cadre de la thèse de Mandana Saheb qui a déterminé le spectre Raman de la chukanovite $\text{Fe}_2(\text{OH})_2\text{CO}_3$ (Figure 8) [46, 47] grâce à l'identification de cette phase par microdiffraction des rayons X. Enfin dans des cas très spécifiques, il peut être fait appel à l'identification des phases par les techniques de spectroscopie d'absorption des rayons X (XAS) sous rayonnement synchrotron comme cela a été mis en œuvre dans le cadre de la thèse de Judith Monnier [48]. La détermination des faciès de corrosion à l'échelle micrométrique met en évidence les phases cristallines présentes dans les couches ainsi que leur localisation. Selon les propriétés physico-chimiques de ces phases (réactivités chimique et électrochimique, conductivité), des hypothèses de mécanismes de corrosion ont été proposés. La validation de ces hypothèses a pu être mise en œuvre grâce au développement des deux axes méthodologiques que je présente dans les paragraphes suivants.

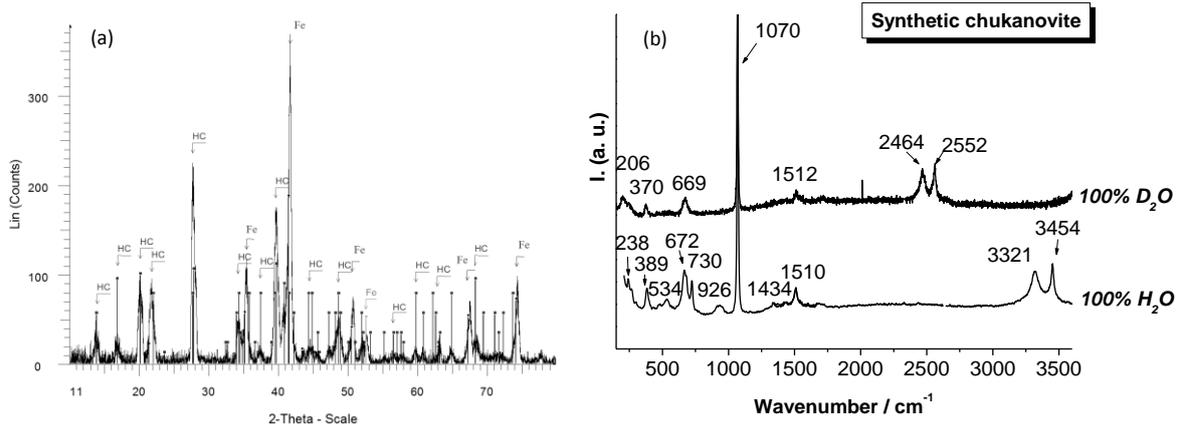


Figure 8 : Identification du spectre Raman de la chukanovite grâce à la comparaison (a) d'un diagramme de diffraction des rayons X, HC : hydroxycarbonate de fer, JCPDS 33-0650 et (b) d'un spectre Raman de la même zone, disque de fer corrodé dans une solution d'eau carbonatée (spectre Raman du bas) et une solution carbonatée deutérée (spectre Raman du haut) [46]

Que ce soit en microdiffraction ou par microspectrométrie Raman au laboratoire, le choix de la stratégie analytique est primordial selon la question scientifique abordée. Par exemple, lorsque le système étudié est peu connu, les mesures prospectives sont effectuées en mode d'acquisition point par point. En revanche, lorsque les phases étudiées ont été préalablement identifiées, il est intéressant d'utiliser l'acquisition de données en mode cartographie. Ce dernier permet d'automatiser l'acquisition et de réduire la part de subjectivité dans le choix des points analysés. Il permet en outre de traiter les données et de restituer des images de répartition des phases identifiées. De plus dans certains cas ces données peuvent être utilisées pour établir une quantification des phases de la zone étudiée. Par exemple dans le cas de la corrosion en milieu insaturé en eau, il a été nécessaire de quantifier les phases d'oxydes de fer présentes dans la couche de produits de corrosion car elles peuvent être réactives électrochimiquement (cf § 3.3.2) [49, 50]. Pour cela des cartographies en microspectrométrie Raman des couches de produits de corrosion ont été effectuées sur plusieurs zones de plusieurs échantillons. Afin d'exploiter ces données un programme d'interprétation quantitative des spectres Raman a été développé dans le cadre de la thèse de Judith Monnier [50]. Il est basé sur la décomposition de chaque spectre de la cartographie en combinaison linéaire de spectres de référence. L'hypothèse forte de ce calcul repose sur le fait que toutes les phases présentes dans le volume analysé sont identifiées. Les résultats de quantification sont alors exprimés en pourcent et la somme des pourcentages pour chaque spectre équivaut à 100, c'est pourquoi ils ont été qualifiés de semi-quantitatifs. Les spectres des phases de référence sont obtenus sur des poudres de phases synthétiques. L'acquisition de chacun de ces spectres est effectuée dans les mêmes conditions d'acquisition afin de pouvoir établir une quantification de ces phases sur les spectres expérimentaux. La durée d'acquisition d'une cartographie de 100x100 μm² avec un pas de 10 μm étant de l'ordre de la dizaine d'heures, cette méthode a surtout été appliquée à des couches formées en corrosion atmosphérique d'épaisseur moyenne d'environ 200 μm. Les résultats obtenus sont illustrés par des cartographies de répartition de différentes phases sur la Figure 9.

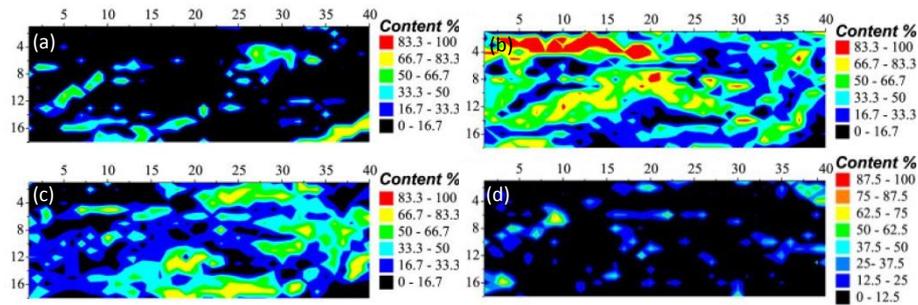


Figure 9 : Cartographie de répartition de phases calculées grâce au logiciel CAT, (a) akaganéite (b) ferrihydrite/maghémite, (c) goethite, (d) lépidocrocite, site de la cathédrale d’Amiens, microspectrométrie Raman [50]

Cette méthodologie d’approche des systèmes est fondamentale pour l’ensemble de mes projets. Elle a été appliquée dans différentes conditions, sur des systèmes caractérisés post-mortem sur coupe transversale mais également lors de l’étude dynamique de systèmes comme cela sera évoqué dans la partie suivante.

2.2 Réactivité des systèmes sous sollicitations physico-chimiques

Les systèmes ferreux corrodés sur le long terme évoluent en fonction du milieu en contact. Les sollicitations physico-chimiques auxquels ils sont soumis peuvent être diverses : elles sont soit liées à la présence des espèces oxydantes du milieu considéré (majoritairement O_2 en milieu aéré, H_2O en milieu désaéré), soit dues à une perturbation externe (NaOH dans le cas d’un traitement de déchloration, O_2 dans le cas d’une perturbation oxydante dans un milieu désaéré...). Lors de la diffusion des espèces provenant du milieu dans la couche de produits de corrosion, les réactions de corrosion peuvent être modifiées et les phases cristallines présentes peuvent également subir des transformations chimiques. Afin de mettre en évidence ces processus il a été mis au point des cellules d’expérimentations *in-situ* associées à différentes instrumentations analytiques (μ XRD sur générateur X à anode tournante et sous rayonnement synchrotron et microspectroscopie Raman) [51, 52].

Par exemple, dans le cadre de la thèse de Florian Kergourlay, une cellule d’expérimentation *in-situ* de la déchloration a été mise en place. L’acquisition de diagrammes de diffraction X en mode cartographie simultanément à l’immersion d’un échantillon de fer corrodé en milieu marin a été utilisée pour observer les phases formées en solution lors d’un traitement de déchloration (Figure 10). La résolution temporelle de 10 secondes adaptée aux cinétiques de dissolution et reprécipitation des phases du système a été obtenue sur la ligne Diffabs du synchrotron Soleil.

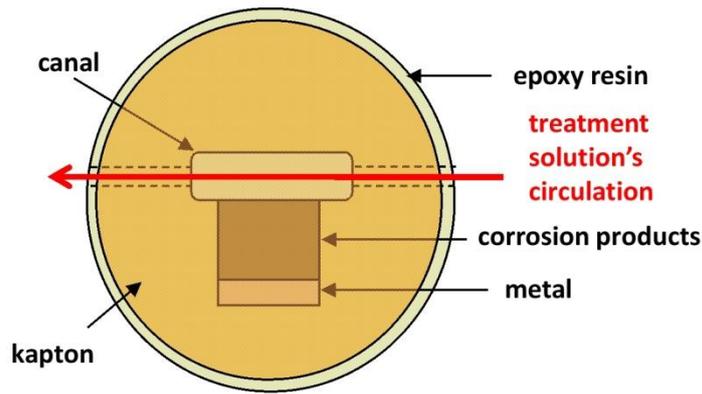


Figure 10 : Schéma de la cellule de déchloruration in-situ utilisée sur générateur X à anode tournante et sur la ligne Diffabs, synchrotron Soleil, microdiffraction X [52]

Des cellules électrochimiques ont également été mises au point afin de mesurer la réactivité de phases présentes dans des systèmes de corrosion en milieu insaturé dans le cadre de la thèse de Judith Monnier et du post-doctorat d'Emilien Burger. Une pastille d'un mélange de la phase testée (la maghémite par exemple) est placée dans la cellule et joue le rôle d'électrode de travail. Un potentiel cathodique est imposé et les signaux caractéristiques des phases formées lors de l'expérimentation sont détectés par diffraction des rayons X sur générateur X à anode tournante [53] ou par microspectrométrie Raman [51]. L'évolution des phases étudiées dans une solution de pH imposé est alors déterminée grâce à ce type de montage expérimental permettant de simuler les transformations possibles de ces phases au sein d'une couche de produits de corrosion.

2.3 Compréhension des processus réactionnels

Le troisième axe méthodologique vise la connaissance des processus réactionnels ayant lieu dans une couche de produits de corrosion. Il s'agit d'une part, d'identifier la localisation des différentes réactions de corrosion mises en jeu en fonction du milieu, et d'autre part, de comprendre les phénomènes de transport des espèces intervenant dans ces réactions au sein des couches de produits de corrosion épaisses. Pour cela l'approche originale développée dans ces projets de recherche consiste à considérer l'objet archéologique comme étant lui-même une éprouvette de travail, comprenant un noyau métallique recouvert d'une couche épaisse de produits de corrosion, pour des expérimentations de remise en corrosion dans des milieux synthétiques représentatifs (**Erreur ! Source du renvoi introuvable.**) [18]. Plusieurs types de tests ont été mis en place en fonction de la question scientifique abordée [49, 51, 54, 55]. Dans une première catégorie d'expérimentations, à l'échelle macroscopique, des réponses à des tests électrochimiques ont été mesurées afin de déterminer les propriétés électroniques de ces systèmes. Dans une seconde catégorie, les objets sont également remis en corrosion en milieu marqué (D_2O et Cu^{2+} en solution pour les milieux désaérés, air marqué en ^{18}O pour les milieux aérés) afin de localiser à l'échelle microscopique les zones cathodiques à l'intérieur des couches de produits de corrosion (cf § 3.3).

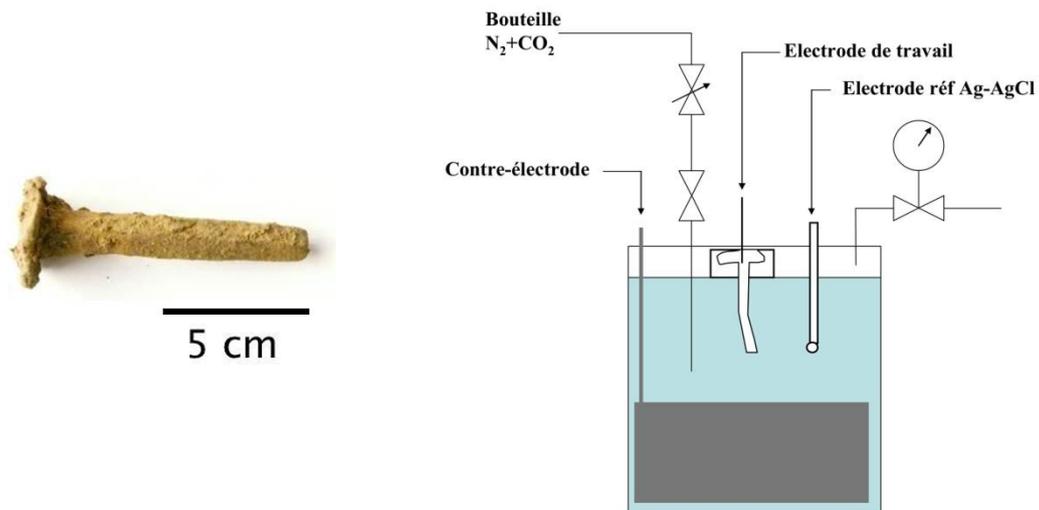
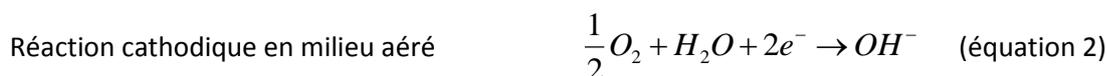


Figure 11 : Exemple d'objet archéologique provenant du site de Glinet remis en corrosion et schéma de montage électrochimique de la cellule de remise en corrosion en milieu anoxique

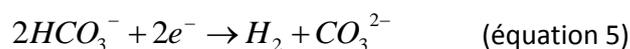
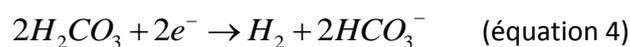
Ces expérimentations interrogent donc les réactions de corrosion exprimées comme suit dans les milieux aérés :



Dans les milieux anoxiques la réaction cathodique devient :



Que l'on peut écrire de la manière suivante dans le cas d'un milieu carbonaté :



Les objets remis en corrosion sont ensuite étudiés sur coupe transversale à l'aide de méthodes d'investigation à l'échelle microscopique permettant de détecter ces différents marqueurs. Particulièrement, lors des expérimentations à l'aide de marqueurs isotopiques, l'analyse par réaction nucléaires (NRA) sous faisceau d'ions sur la microsonde nucléaire du laboratoire SIS2M/LEEL a été principalement mise en œuvre. Ces expérimentations sont présentées dans le paragraphe 3.3.

3 Mécanismes de corrosion sur le long terme

Comme nous l'avons présenté dans la partie précédente, la méthodologie développée pour l'étude des systèmes archéologiques repose sur trois axes. Le premier consiste à identifier les différents types de systèmes de corrosion produits selon les milieux grâce à une caractérisation multi-échelle reposant sur l'utilisation de techniques complémentaires. Le deuxième apporte des éléments de connaissance sur la réactivité de l'ensemble d'une couche ou d'un de ses constituants à l'aide de montages couplés de caractérisation in-situ en cellules expérimentales. Enfin le troisième permet de mettre en évidence les processus réactionnels au sein d'une couche de produits de corrosion à l'aide d'expérimentations en milieu marqué.

Il a été montré dans la première partie de cette méthodologie comment des objets archéologiques peuvent être choisis et étudiés pour identifier les phases formées au sein d'une couche de produits de corrosion et déterminer leur répartition. La description des faciès de corrosion qui découle de l'application de cette méthodologie va être maintenant abordée. Dans le cadre de mes travaux de recherche, j'ai été amenée à étudier différents systèmes de corrosion formés en contact avec des milieux variés : les sols aérés et désaérés, le milieu marin, les liants hydrauliques et les bétons armés et enfin l'air de l'atmosphère. Plusieurs centaines de faciès ont été observés au cours de ces études menées dans le cadre de projets de recherche ou de projets de thèse. Ce grand nombre de systèmes observés permet d'établir les grandes classes de produits de corrosion formés sur le très long terme. Pour résumer ces observations, j'ai choisi de les présenter selon deux grands ensembles, les objets corrodés en milieu aéré, solide ou atmosphérique, et les objets corrodés en milieux désaérés, là encore solide ou aqueux dans le cas du milieu marin. Dans le paragraphe suivant les différentes phases cristallines formées dans ces milieux seront présentées. Un paragraphe sera également consacré aux informations obtenues sur les vitesses de corrosion. Enfin diverses études permettent de traiter de l'évolution des phases cristallines lorsque l'objet change de milieu de corrosion. L'influence de ces transitions sur les faciès de corrosion sera commentée dans le dernier paragraphe de cette partie 3.

3.1 Description des faciès de corrosion formés en conditions maintenues stables

La description des faciès de corrosion est le point de départ pour comprendre le rôle de la couche dans les phénomènes de corrosion sur le très long terme. De plus la caractérisation systématique des faciès selon les milieux rencontrés a permis d'établir deux grandes classes de faciès selon que l'oxygène est présent dans le milieu de corrosion ou non. En effet, les produits de corrosion formés en milieu aéré s'inscrivent dans le système Fe-H₂O mis en évidence par les diagrammes potentiel-pH présentés dans la littérature fondamentale [56]. En revanche lorsque le milieu s'appauvrit en oxygène, les principaux produits de corrosion vont être caractéristiques de l'anion majoritaire présent dans le milieu. Ces résultats sont détaillés dans les deux paragraphes suivants.

3.1.1 *Faciès de corrosion en milieux aérés*

Les milieux aérés correspondent aux milieux insaturés en eau ce qui permet une certaine disponibilité en oxygène dans le système de corrosion. Ils sont constitués par :

- des sols aérés, c'est-à-dire à des profondeurs où l'eau n'arrive pas à saturer les porosités,
- des liants hydrauliques ou des bétons qui subissent des cycles d'hydratation et de séchage au cours d'une année en fonction des variations des conditions externes de température et d'humidité relative [57],
- de l'atmosphère qui induit des variations cycliques de courtes durées de l'épaisseur d'électrolyte dans les couches puisque les variations d'humidité relative et de température peuvent être sensibles sur 24 heures, lors par exemple des alternances jour/nuit et tout au long de l'année en fonction des variations saisonnières [58].

Les objets provenant de différents sites (Tableau 1) ont été observés afin de conforter les données obtenues. Dans l'ensemble des couches de produits de corrosion issus de ces milieux, des caractéristiques similaires ont été relevées. Les produits de corrosion peuvent être en premier lieu décrits selon les observations faites en microscopie optique : elles montrent que les couches d'épaisseurs variant de la centaine de micromètres à plusieurs millimètres selon le milieu présentent cependant toute une matrice sombre contenant des marbrures plus claires (Figure 7) [59, 19, 58, 45, 35, 60].

En ce qui concerne la matrice sombre, la phase principalement identifiée est la goethite (α -FeOOH). Cette matrice est généralement en contact avec le métal et présente jusqu'en bordure externe des produits de corrosion. Lorsque les concentrations en chlore de la matrice sont plus importantes (entre 3 et 6% en masse) comme cela peut être plus fréquemment le cas pour la corrosion atmosphérique du fait de pollutions atmosphériques, il est possible d'identifier de l'akaganéite (β -FeOOH, phase contenant du chlore de structure). Enfin la lépidocrocite (γ -FeOOH) peut être également identifiée plus localement dans la couche. Lorsque ces deux phases, l'akaganéite et la lépidocrocite sont présentes, elles sont surtout identifiées dans les zones externes de la couche ou dans des fissures micrométriques. Ce phénomène pourrait s'expliquer par le fait que ces phases se forment en présence de fortes teneurs en éléments exogènes, le chlore pour l'akaganéite et l'oxygène pour la lépidocrocite en corrosion atmosphérique [61].

Les marbrures claires observées au microscope optique apparaissent également plus claires que sur les images acquises en électrons rétrodiffusés. Ces phases sont identifiées comme des oxydes de fer par microspectrométrie Raman [45]. Cependant selon le type de milieu, la nature de ces oxydes diffère :

- dans le cas des sols insaturés, des liants hydrauliques et des bétons, les marbrures sont des mélanges de maghémite et de magnétite (γ -Fe₂O₃ et Fe₃O₄ respectivement). Ces marbrures peuvent être localisées dans des zones de dimension de l'ordre de la dizaine à la centaine de micromètres [19] (Figure 12),
- dans le cas de la corrosion atmosphérique, ces marbrures sont constituées de mélanges de maghémite et de phases moins bien cristallisées identifiées comme étant de la ferrihydrite

(Fe_2O_3 , nH_2O) et sont localisées dans des plages plus fines de l'ordre de la dizaine de micromètres [48, 45] (Figure 12).

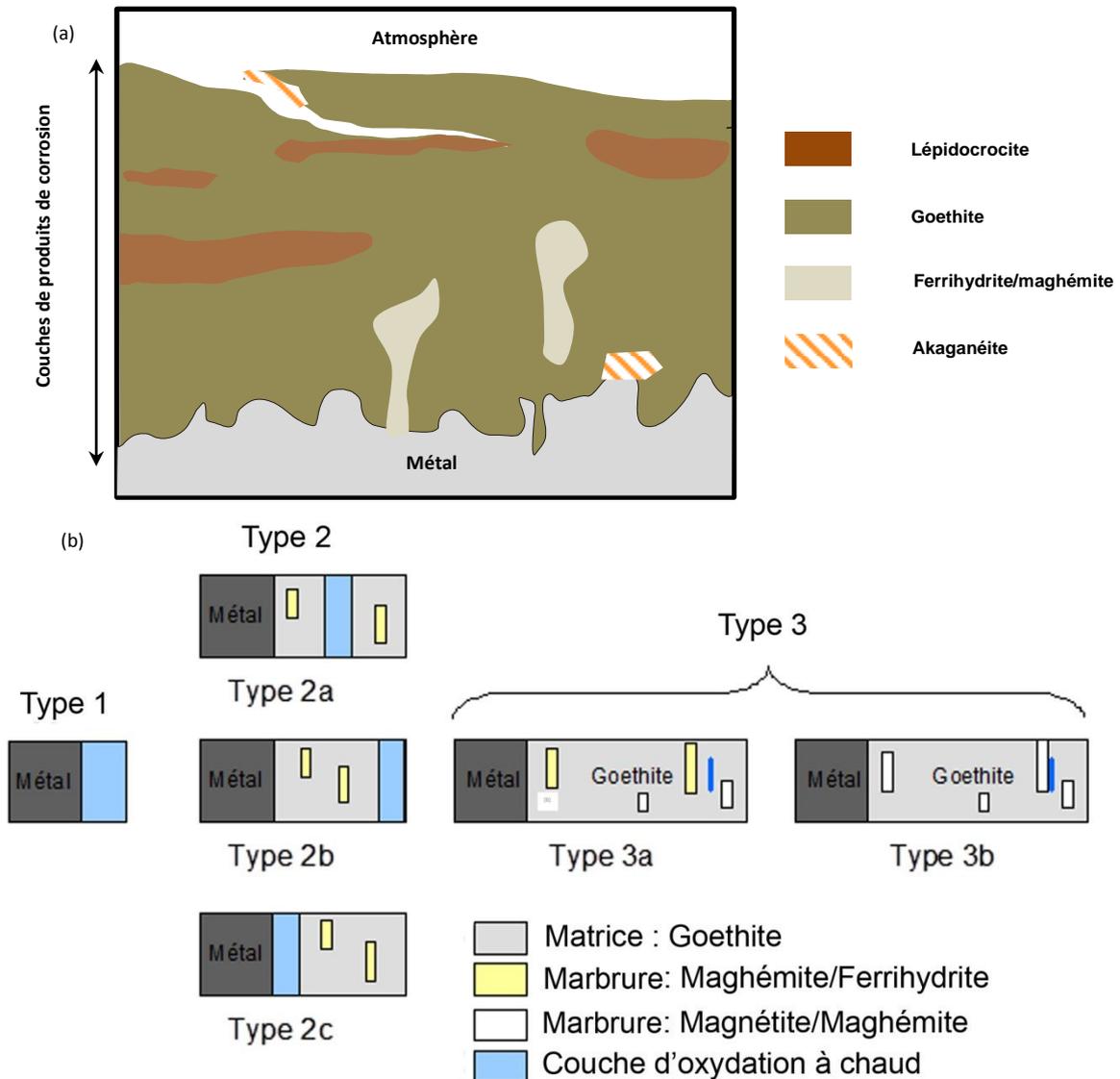


Figure 12 : (a) Schéma type des faciès de corrosion formés en corrosion atmosphérique, (b) schémas de l'évolution des faciès observés dans les liants hydrauliques et les bétons sur le long terme [19, 45], type 1 métal en contact avec la couche d'origine formée à chaud, type 2 faciès de corrosion observés sur le site de l'ONERA, type 3 faciès long terme observés sur l'église de Saint Sulpice

Lorsque l'on se rapporte à des diagrammes potentiel-pH du système Fe-H₂O présentant ces différentes phases, on peut constater que la magnétite se forme à des potentiels plus faibles que pour la ferrihydrite et la maghémite [62]. Il semble donc qu'en présence d'un milieu solide (sol, liant, béton) les conditions locales au sein de la couche peuvent être plus désaérées qu'en cas de corrosion en atmosphère. Ces différences pourraient également être expliquées par l'augmentation avec le temps de l'épaisseur, de la couche de produits de corrosion [19]. Enfin les variations des conditions peuvent être locales à l'échelle du site. Par exemple, sur le site de l'ONERA, il est possible d'identifier différents stades de l'évolution des faciès de corrosion en fonction de la localisation des éprouvettes carottées sur le parement. Certaines armatures présentait encore leur couche d'origine alors que d'autres présentaient des couches plus épaisses de produits de corrosion (Figure 12). La variation de

la profondeur d'enrobage pourrait être à l'origine des variations de faciès de corrosion [19, 63]. L'établissement de conditions homogènes de corrosion est tributaire de la chimie locale au niveau de l'armature, notamment de la teneur en oxygène comme tend à le montrer cette évolution. Notons également que la présence de magnétite, phase conductrice électronique peut jouer un rôle sur les processus de corrosion lorsque ces marbrures sont connectées au métal. Nous reviendrons sur ce point dans la partie 3.3.2.

Dans ces systèmes il est important de noter également la présence, bien que non systématique, d'un liseré de corrosion formé à haute température lorsque les barres sont forgées (Figure 13). Ce type de liseré est très souvent présent dans les bétons et caractérisé par une multicouche composée de wüstite (FeO), de magnétite et d'hématite ($\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$).

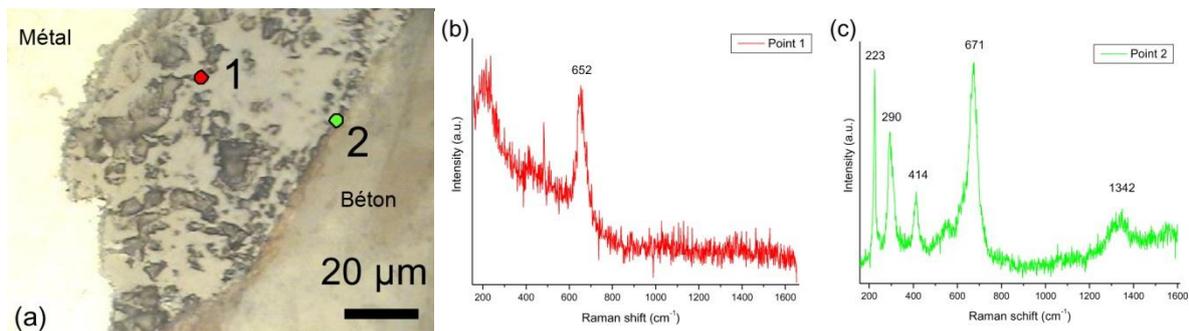


Figure 13 : Couche de produits de corrosion formée à chaud sur une armature métallique, micrographie optique (a) et spectres Raman de la wüstite (b) et de l'hématite (c), site de l'ONERA [19]

Cette couche peut être la seule identifiée lorsque les armatures de béton armé n'ont pas été soumises à la corrosion par la solution interstitielle du milieu [19, 22]. On peut identifier différentes étapes de corrosion lorsque cette couche se retrouve progressivement englobée dans les produits de corrosion néo-formés constitués principalement de goéthite. Dans ces configurations elle peut alors progressivement se dégrader et la wüstite semble avoir tendance à se transformer en magnétite en milieu aqueux. Comme ce liseré formé lors du forgeage de l'objet est un marqueur de la surface originelle du métal, il est intéressant de noter sa position relative au sein de la couche de produits de corrosion. Ces observations ont notamment été menées sur les échantillons de l'église Saint Sulpice dont les barres présentent des couches épaisses de produits de corrosion de plusieurs millimètres. Sur certains des échantillons ce liseré a été localisé soit en zone externe au-dessus de la couche, soit à l'intérieur de celle-ci témoignant de processus de corrosion ayant lieu vers l'intérieur du système. Ces observations sont à rapprocher d'expérimentations menées en enceinte climatique au laboratoire dans le cadre du post-doc d'Emilien Burger afin de préciser les mécanismes de formation d'une couche de produits de corrosion. Il a été montré qu'une fine couche d'or déposée initialement à la surface d'un coupon métallique se localise après un cyclage en humidité à l'intérieur de la couche de produits de corrosion formée [49]. La question des mécanismes de précipitations des produits issus de la corrosion en-deçà et au-delà de la couche d'origine peut alors être posée. Une des hypothèses permettant d'expliquer ces processus a été basée sur la dissolution et la reprécipitation des produits de corrosion après migration du fer en solution vers les zones externes de la couche. Ces points restent encore à éclaircir, en lien avec les questions liées à la formation du milieu transformé abordées dans le paragraphe 3.1.4.

3.1.2 Faciès de corrosion des milieux désaérés

Deux types de milieux désaérés ont été étudiés dans le cadre de mes projets de recherche. Il s'agit d'une part des sols saturés en eau, principalement étudiés à partir d'échantillons provenant du site de Glinet daté du 16^{ème} siècle (Normandie, France) et d'autre part du milieu marin sur des lingots de fer provenant d'une épave immergée au large des Saintes Maries de la Mer depuis environ deux mille ans.

A priori dans le cas d'un milieu marin, même à des profondeurs de 12 mètres, comme c'est le cas pour les lingots étudiés, la solution en contact avec les objets devrait contenir une certaine teneur en oxygène dissous. Cependant il a été observé sur les couches de produits de corrosion étudiées que la phase majoritairement détectée est une phase de fer II le $\beta\text{-Fe}_2(\text{OH})_3\text{Cl}$ [64] (Figure 14).

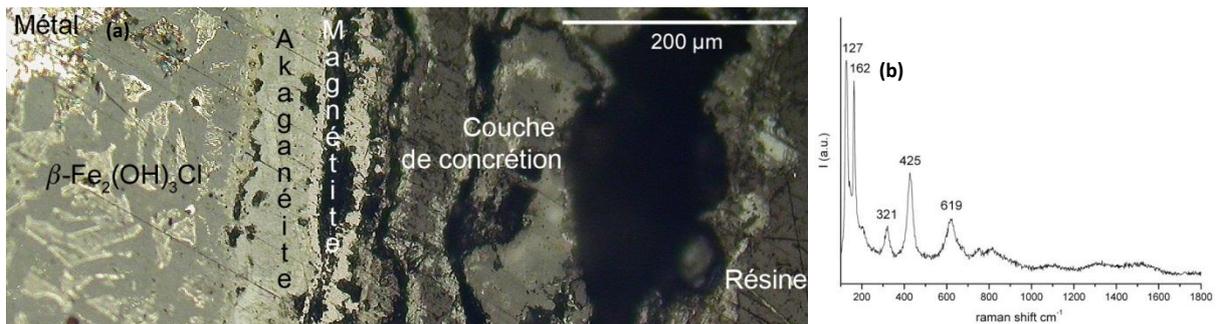


Figure 14 : (a) Micrographie optique de la couche de corrosion formée en milieu marin, (b) spectre Raman de la phase $\beta\text{-Fe}_2(\text{OH})_3\text{Cl}$, Saintes Maries de la Mer [65]

La présence d'un fin liseré de magnétite sur tout le pourtour de la couche en zone externe de celle-ci, de quelques dizaines de micromètres d'épaisseur et localement associé à des phases contenant des sulfures de fer permet de poser des hypothèses pour expliquer le maintien de conditions anoxiques au sein des produits de corrosion. En effet, la colonisation de la surface du métal par des microorganismes aux premiers stades de l'immersion peut induire la formation d'un biofilm [66]. Celui-ci induit alors une baisse de la teneur locale en oxygène du fait de la consommation par les bactéries. Les bactéries responsables de ces phénomènes pourraient être entre autres les bactéries sulfato-réductrices (BSR) qui transforment les ions sulfate disponibles dans le milieu aqueux en sulfures de fer. Les liserés de sulfures de fer seraient donc un témoignage de la présence de ces phénomènes de biocorrosion ayant eu lieu aux premiers stades de l'immersion de l'objet. L'oxygène résiduel est alors consommé lors des premiers stades de la corrosion pour former de la magnétite. Les conditions sont maintenues anoxiques sous les couches de concrétion constituées de silice ou de calcite selon que l'orientation de la face de l'objet étudiée est contre le sable ou plus en contact avec l'eau de mer. La phase alors formée lors des processus de corrosion est issue de la précipitation des ions Fe^{2+} issus de la réaction cathodique avec les anions majoritairement présent dans le milieu à savoir les chlorures et les hydroxydes, d'où la précipitation de $\beta\text{-Fe}_2(\text{OH})_3\text{Cl}$ sur des épaisseurs pouvant atteindre plusieurs millimètres.

On peut aisément faire un parallèle entre ces faciès formés en milieu marin et les faciès formés dans un sol saturé en eau carbonatée comme pour le site de Glinet [35, 67, 36] étudié dans le cadre de la thèse de Mandana Saheb. En effet on peut observer, sur un certain nombre d'objets de ce site la présence d'un liseré fin de magnétite d'épaisseur similaire à celle mesurée sur les lingots des Saintes Maries de la Mer, parfois associé à des sulfures de fer. Les phases identifiées dans ce cas, telles que

la greigite Fe_3S_4 , peuvent être issus de la dégradation de sulfures de fer originellement formés par des processus de biocorrosion [68]. Outre le fait que les teneurs en oxygène mesurées dans l'eau du site de Glinet soient très faibles, la présence de microorganismes dans le sol saturé en eau peut expliquer le maintien de conditions anoxiques dans les zones d'enfouissement des objets. Les phases des couches de produits de corrosion identifiées sont principalement constituées de carbonates de fer II, la sidérite (FeCO_3) présente partout dans la couche et la chukanovite ($\text{Fe}_2(\text{OH})_2\text{CO}_3$) localisée quant à elle plutôt à l'interface métal/produits de corrosion indiquant des conditions locales de pH légèrement différentes du reste de la couche.

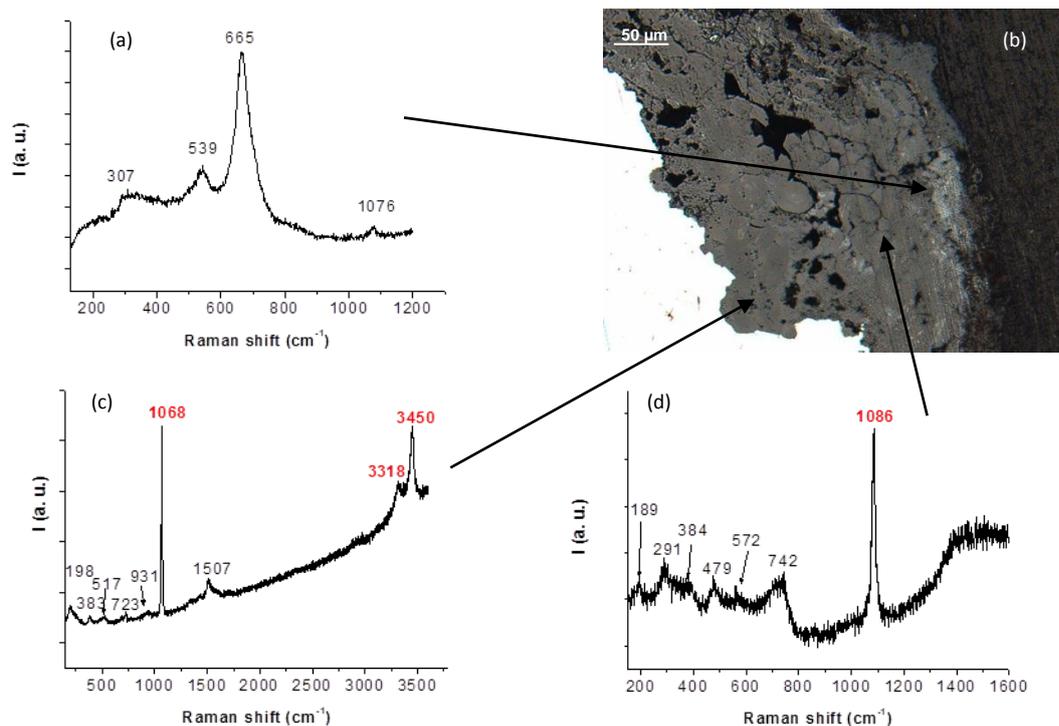


Figure 15 : (b) Micrographie optique d'une couche de produits de corrosion et identification par microspectroscopie Raman des phases présentes dans la couche, (a) magnétite, (c) chukanovite, et (d) sidérite, site de Glinet [68]

Cette phase, la chukanovite, peu présente dans la littérature a été l'objet d'un regain d'attention dans la communauté scientifique du fait de son identification dans différents types de systèmes anoxiques. La publication récente de l'enthalpie libre de formation de cette phase [69, 70] a permis de tracer des diagrammes potentiel-pH de ces systèmes [36]. Ils montrent que les domaines de la sidérite et de la chukanovite se recouvrent et que prédire la présence de l'une ou l'autre de ces phases est délicate. Dans ces faciès, on peut également établir la présence de marbrures de magnétite à l'intérieur de la couche de sidérite [36]. La précipitation de cette phase peut être expliquée par des conditions locales légèrement plus réductrices et des pH plus élevés. Ces marbrures peuvent être parfois connectées au métal et parfois traverser les produits de corrosion pour déboucher en zone externe de la couche de produits de corrosion. Cette observation est importante pour expliquer les phénomènes de court-circuit observés lors de tests de conduction macroscopique présentés dans la partie 3.3.

3.1.3 *Les systèmes verre/fer*

Dans le cadre du stockage des déchets radioactifs les interactions entre des matériaux tels que le verre et le fer sont importantes à prendre en considération pour le dimensionnement du dispositif d'enfouissement comprenant pour mémoire un colis de déchet vitrifié inclus dans un conteneur en acier inoxydable et un surconteneur en acier. Ainsi la méthodologie mise en place sur les analogues ferreux a été appliquée à des systèmes archéologiques analogues pour l'étude des interactions verre/fer. Cette thématique a été développée dans le cadre de la thèse d'Anne Michelin [71]. Les échantillons de ce projet sont prélevés sur des laitiers archéologiques de haut-fourneau provenant du site de Glinet. Ces déchets sidérurgiques sont constitués en partie de matrices vitreuses fracturées dont les fissures se sont comblées de produits de la corrosion d'éléments métalliques englobés dans les blocs. Les interfaces entre le verre et les produits de corrosion ont été examinées afin de comprendre les mécanismes d'interaction entre ces matériaux lors de leur altération sur le long terme en milieu anoxique. Les couches d'altération formées entre le verre et les produits de corrosion constitués de sidérite ont des épaisseurs maximales de l'ordre de la dizaine de micromètres, cependant elles peuvent également être inférieures au micromètre [72]. De plus il s'est avéré que la matrice vitreuse est démixiée, c'est-à-dire qu'elle comporte des sphérules de silice de quelques centaines de nanomètres de diamètre englobées dans une matrice calco-silicoaluminatée. Ces caractéristiques spécifiques à ces échantillons ont permis d'introduire dans mes projets de recherche de nouvelles techniques permettant d'observer les phénomènes à cette échelle. Tout d'abord pour la visualisation jusqu'à une résolution spatiale d'environ 10 nanomètres, le MEB à effet de champ (MEB-FEG) a été mis en œuvre. Puis afin d'abaisser encore la résolution spatiale, le Microscope Electronique à Transmission (MET) a été utilisé sur des coupes amincies par FIB (Focus Ion Beam). Le MET couplé à l'EDS permet également d'établir des profils de composition élémentaire à l'échelle du nanomètre et d'examiner les phases cristallines formées par diffraction électronique. Enfin le STXM (Scanning Transmission X-ray Microscope) sous rayonnement synchrotron a été mis en œuvre à SLS (Swiss Light Source) et CLS (Canadian Light Source) afin d'examiner grâce à l'acquisition de spectres d'absorption X au seuil L du fer l'état de valence dans les différentes zones d'altération. Les résultats obtenus montrent que l'interface verre/fer présente une zone d'altération constituée d'une phase de silicate de fer amorphe (Figure 16). Le fer est à l'état de valence +II dans cette phase et semble provenir du milieu. Ces résultats de caractérisation des analogues archéologiques combinés à des simulations d'altération du verre archéologique menées en laboratoire permettent de poser les premiers jalons qui mettent en évidence une influence certaine de la présence de fer sur l'altération d'un verre. Répondre à la question de l'influence de la présence de fer sur les cinétiques d'altération du verre est un enjeu majeur de ces prochaines années dans le domaine des études scientifiques liées au stockage des déchets radioactifs.

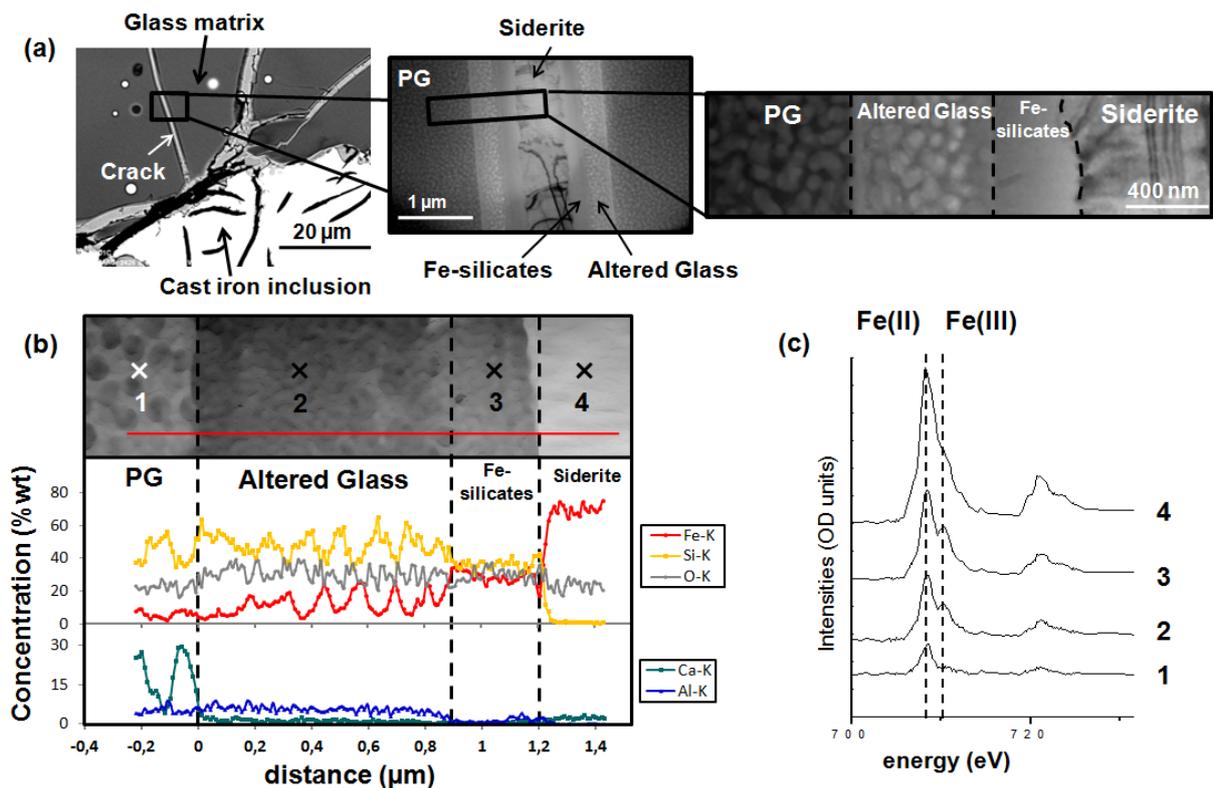


Figure 16 : Interfaces d'altération sur les bordures d'une fissure formée dans une matrice vitreuse et colmatée par les produits de corrosion (a) Micrographie MEB et images MET sur coupe FIB (centre et droite), (b) Profil EDS-MET, (PG Pristine Glass), (c) Spectres STXM (ligne SM, synchrotron CLS), site de Glinet [72]

3.1.4 Transport du fer dans les milieux solides

Dans le cas de la corrosion du fer dans les milieux solides, les sols, les liants hydrauliques ou les bétons, il a été observé un enrichissement de la teneur en fer dans le milieu autour des produits de corrosion. Cet enrichissement décroît progressivement de la zone externe des produits de corrosion (45 à 60 % en masse de fer selon les types de produits de corrosion contenus dans la couche) vers l'extérieur, jusqu'à atteindre une valeur moyenne stable assimilée à celle de la teneur moyenne en fer du milieu. Cette zone a été appelée milieu transformé (MT) car elle contient à la fois des éléments caractéristiques du milieu (grains de quartz dans les sols, élément soufre dans les liants hydrauliques gypseux...) et de fortes teneurs en fer qui peuvent s'étendre jusqu'à plusieurs millimètres autour du noyau métallique [73, 35, 67, 68]. De manière générale il est difficile d'identifier les phases cristallines qui contiennent du fer dans le milieu transformé car elles semblent moins bien cristallisées que dans les produits de corrosion. Il a été montré ponctuellement que dans les sols aérés, de la goéthite est formée (μ XRD) alors que dans les sols désaérés la valence du fer est plus proche de II dans le MT (μ XAS) [35, 68] (Figure 17).

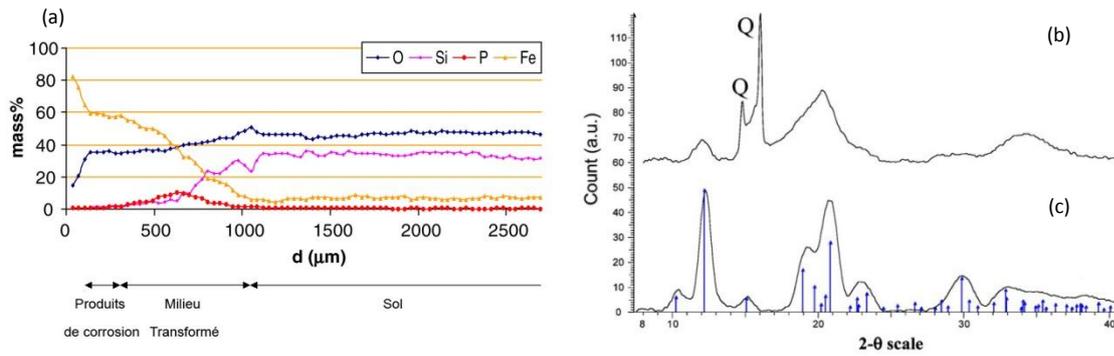


Figure 17 : (a) Profil de concentration moyenné sur une surface de $35 \times 100 \mu\text{m}^2$, parallèlement à l'interface métal/produits de corrosion, EDS, et diffractogrammes obtenus (b) dans le milieu transformé (Q : quartz) et (c) dans les produits de corrosion (goethite), 17 keV, générateur X à anode tournante, site de Glinet

Les mécanismes supposés de formation de ce MT seraient liés à la dissolution et reprécipitation de produits de corrosion après migration du fer dans la solution interstitielle des pores du système. Cependant cette proposition est difficile à conforter dans le cadre de la corrosion en milieu aéré car il est difficile d'envisager dans ce cas une dissolution des produits de corrosion comme la goethite, phase très stable chimiquement dans ces conditions. Une seconde hypothèse repose sur la diffusion des ions fer II formés à l'interface avec le métal lors des processus de corrosion. Si les conditions chimiques sont maintenues suffisamment anoxiques dans la solution interstitielle de la couche déjà existante les ions Fe^{2+} , ou tout du moins une partie, ne précipitent pas à l'interface métal/produits de corrosion mais diffusent en zone externe et précipitent dans le milieu. Dans ce cas le milieu transformé permettrait de relarguer dans l'environnement l'excédent de fer, produit par la corrosion sans que cela ne génère de contraintes mécaniques trop importantes liées à la précipitation de phases cristallines à l'interface métal/produits de corrosion.

3.2 Evolution des faciès de corrosion sous sollicitations physico-chimiques

Dans le cadre de mes projets de recherche, et ce dans les deux contextes de la conservation et de la corrosion à long terme pour le stockage des déchets radioactifs, je me suis intéressée à l'étude de l'évolution des faciès de corrosion lorsque ceux-ci sont soumis à un changement de conditions d'un milieu désaéré à un milieu aéré ou à l'inverse d'un milieu aéré à un milieu désaéré, ou bien encore lors d'une variation de pH de la solution.

3.2.1 Contexte de la conservation

3.2.1.1 Transition désaérée - atmosphérique insaturée

Lors de la corrosion d'un objet en milieu marin, il a été montré que le milieu est globalement désaéré au sein de la couche de produits de corrosion formée. Lorsque les objets sont sortis de leur milieu de corrosion, si ceux-ci sont stockés à l'air sans précautions particulières pour maintenir des températures stables et surtout une humidité relative très basse (de l'ordre de 20% selon les préconisations des scientifiques de la conservation [74, 9], l'objet est soumis à des processus de

corrosion atmosphérique. L'observation des objets après deux ans de remise à l'air a été effectuée dans le cadre de la thèse de Florian Kergourlay. La caractérisation des faciès de corrosion a montré que l'objet subit une desquamation d'une partie des produits de corrosion et que l'ensemble de la couche restante est formée d'un mélange d'oxydes et d'oxy-hydroxydes de fer caractéristiques d'un milieu aéré à ceci près que cette couche est beaucoup plus riche dans ce cas en akaganéite, l'oxy-hydroxyde de fer contenant du chlore [52]. Il semble donc que dans ce cas la phase originelle majoritaire le $\beta\text{-Fe}_2(\text{OH})_3\text{Cl}$ se dissout en présence de l'eau présente dans les pores, les ions Fe^{2+} libérés s'oxydent en présence d'oxygène en ions Fe^{3+} , qui précipitent alors en oxydes et oxy-hydroxydes de fer III. Localement, lorsque la teneur en chlorure est plus élevée l'akaganéite précipite. Elle est systématiquement identifiée dans des strates parallèles à l'interface métal/produits de corrosion témoignant de la mobilité des ions chlorure à l'intérieur de la couche de produits de corrosion.

3.2.1.2 Transition désaérée – solution à pH basique

Cette évolution des systèmes intervient lorsque ceux-ci sont traités par bain chimique. Dans le cadre de la thèse de Florian Kergourlay, un bain de soude a été mis en œuvre afin de traiter les lingots de fer issus des Saintes Maries de la Mer et d'observer l'évolution des phases présentes dans la couche de produits de corrosion. La mise en place d'une cellule de traitement in-situ (Figure 10) a permis de suivre cette évolution en solution par diffraction des rayons X sous rayonnement synchrotron [7, 52]. Ce dispositif a permis de mettre en évidence les intermédiaires réactionnels dans ces évolutions. Après dissolution du $\beta\text{-Fe}_2(\text{OH})_3\text{Cl}$ dans la soude aérée ou désaérée (**Erreur ! Source du envoi introuvable.**), il se forme un mélange de $\text{Fe}(\text{OH})_2$, phase uniquement stable chimiquement en solution désaérée, et de magnétite.

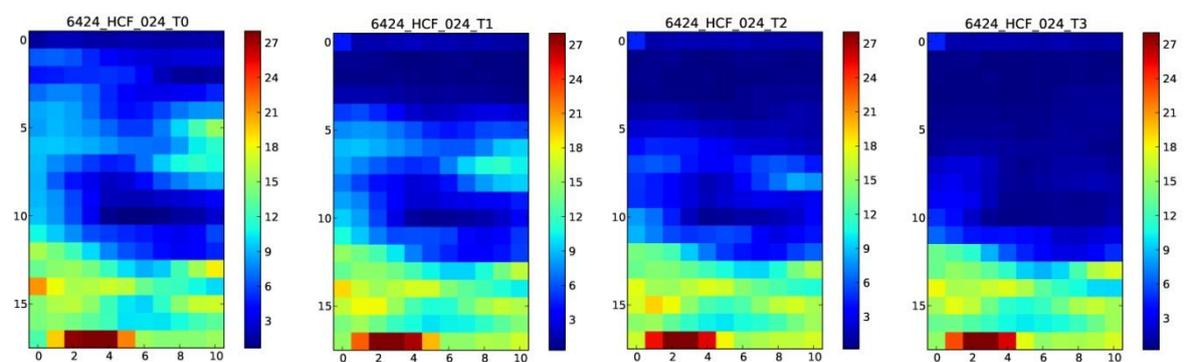
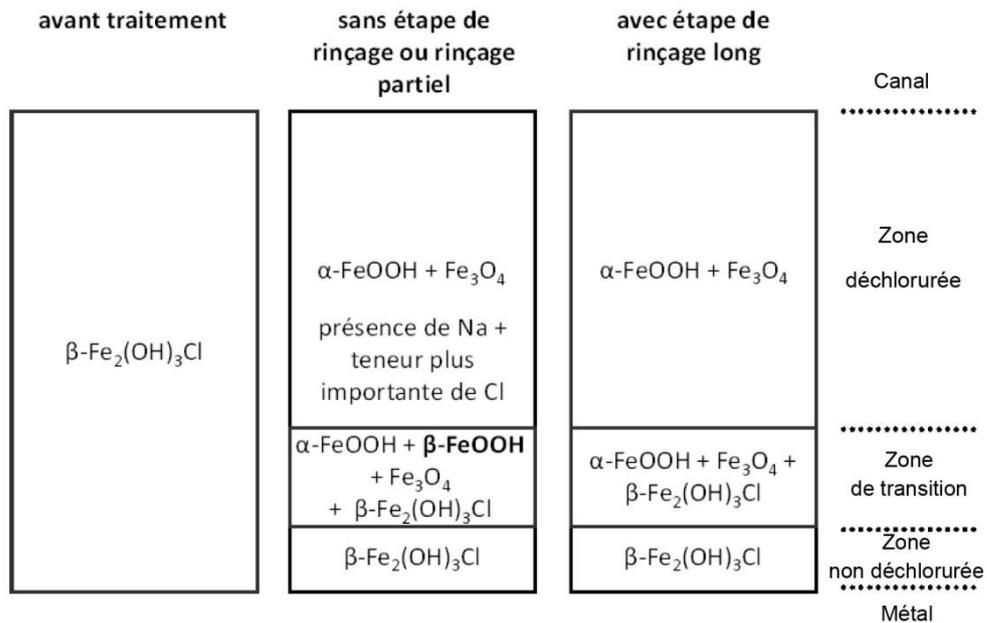


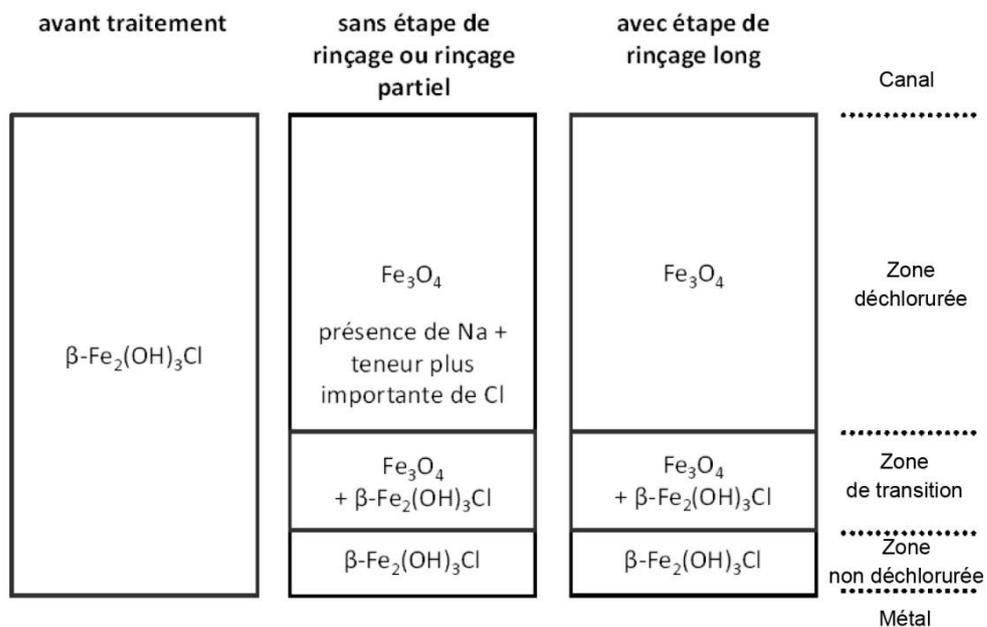
Figure 18 : Cartographies de la répartition de $\beta\text{-Fe}_2(\text{OH})_3\text{Cl}$ montrant la dissolution progressive de cette phase en fonction du temps de 0 (image de gauche) à 2h37 (image de droite) de traitement de déchloruration dans la soude aérée (la canal d'arrivée de la solution est localisé en haut de chaque cartographie, cf Figure 10), μXRD , faisceau de 30 μm , taille du pixel $100 \times 20 \mu\text{m}^2$, Ligne Diffabs, synchrotron Soleil [7]

L'influence de l'état initial de désaération de la solution de soude a été également étudiée et il a été montré que dans le cas d'une solution aérée il peut également se former, localement au sein de la couche, de la rouille verte chlorurée ($[\text{Fe}^{2+} 3\text{Fe}^{3+}(\text{OH})_8]^{+}[\text{Cl} \cdot n\text{H}_2\text{O}]^{-}$), composé de valence mixte fer II/III, ou de l'akaganéite. Lorsque ces faciès sont rincés à l'eau et séchés, les phases identifiées dans les zones complètement déchlorurées sont des mélanges de magnétite, de ferrihydrite et de goéthite

caractéristiques d'un faciès formé en milieu aéré. Ces observations sont résumées par les schémas de la Figure 19.



(a) Solution aérée



(b) Solution désaérée

Figure 19 : Schémas représentatifs des faciès de corrosion lors de l'immersion en soude (a) aérée et (b) désaérée après rinçage et séchage, Saintes Maries de la Mer [7]

L'identification des évolutions des produits de corrosion lors d'un traitement de déchloruration est importante pour mieux comprendre le comportement des objets. En effet, dans certains cas il peut être constaté des reprises de corrosion des années après qu'ils ont été stabilisés lors de ce type de traitement. La présence de chlore résiduel, sous forme d'akaganéite par exemple, dans les couches de produits de corrosion pourrait être à l'origine de ces reprises de corrosion.

3.2.2 Contexte du stockage des déchets radioactifs

Dans le cadre du stockage des déchets radioactifs, deux types de transitions peuvent être envisagées [75] :

- du milieu aéré vers le milieu désaéré lorsque le surconteneur préalablement corrodé en conditions atmosphériques dans le cadre de l'entreposage sera enfoui en milieu anoxique lors du stockage en milieu géologique profond,
- du milieu désaéré vers le milieu aéré pour les surconteneurs insérés en bout d'alvéole de stockage au niveau des galeries techniques aérées.

L'étude de l'influence d'un changement de conditions en prenant en considération ces deux types de transition a été effectuée à l'aide d'objets archéologiques remis en corrosion en laboratoire dans des conditions contrôlées.

3.2.2.1 Cas de la transition aérée - désaérée

Des objets présentant des faciès de corrosion formés en milieu aéré, à savoir une matrice de goethite contenant des marbrures d'oxydes de fer de type magnétite/maghémite, ont été remis en corrosion en solution deutérée anoxique carbonatée sur des périodes allant de trois à douze mois. Les phénomènes prépondérants observés ensuite sur les coupes transversales réalisées sur ces objets, montrent que les processus de corrosion induisent la formation de carbonates de fer II, majoritairement à l'interface métal/produits de corrosion. Ce phénomène ne se produit pas sur tout le pourtour de l'échantillon mais localement sur certaines zones de l'interface. Par ailleurs le reste de la couche semble avoir été peu touché par ce changement de conditions. Ces résultats montrent que l'ensemble de la couche formée au préalable peut avoir une influence sur les processus de corrosion mis en jeu comme cela sera discuté plus en détails dans la partie 3.3 de ce chapitre. Pour autant après six mois de remise en corrosion, les vitesses globalement estimées sont de l'ordre de celles mesurées sur le long terme en milieu anoxique [76 , 68].

3.2.2.2 Cas de la transition désaérée - aérée

Comme dans les expériences précédentes, des objets issus du site de Glinet corrodés en solution anoxique carbonatée présentant majoritairement de la sidérite, ont été remis en corrosion en solution sous bullage intermittent d'oxygène 18. Les premières observations après trois mois d'immersion montrent la précipitation de goethite à l'interface métal/produits de corrosion. Ces premiers résultats tendent à montrer que les processus de corrosion ont lieu localement à l'interface métal/produits de corrosion malgré la présence d'une couche épaisse préalablement formée en milieu désaéré. L'étape suivante en cours de réalisation va permettre de déterminer plus précisément les quantités de phases précipitées afin d'estimer l'effet de ralentissement des cinétiques de corrosion dû à la présence de couches de produits de corrosion.

3.3 Localisation des réactions de corrosion et transport des espèces dans les systèmes altérés sur le long terme

Les faciès de corrosion de systèmes corrodés dans différents milieux sur le très long terme ont été présentés dans la partie précédente. Par ailleurs leur évolution sous l'effet de sollicitations physico-chimiques liées au milieu a été examinée. Dans le but de comprendre les mécanismes de corrosion, il est alors primordial d'identifier l'influence que peuvent avoir ces couches épaisses de produits de corrosion, dont les propriétés physico-chimiques dépendent des phases cristallines qui les constituent, sur les processus réactionnels. Ces processus reposent d'une part, sur les réactions de corrosion et d'autre part, sur le transport des espèces dans ce système. Dans cette partie les mécanismes de corrosion des sols anoxiques seront tout d'abord examinés grâce à des objets provenant du site de référence de Glinet. Dans une seconde partie les mécanismes de corrosion en milieux insaturés (béton et atmosphère) seront ensuite abordés.

3.3.1 Mécanismes de corrosion dans les sols saturés anoxiques

Dans le cadre d'études menées sur des simulations en laboratoire dans le cadre des études pilotées par l'ANDRA [77], un modèle de corrosion a été proposé en milieu anoxique. Il repose sur la présence d'une couche barrière nanométrique dont les propriétés physico-chimiques et électrochimiques contrôleraient tous les processus de corrosion. Dans ce modèle, le reste de la couche de produits de corrosion formée des phases précipitées est considéré comme non influent sur les processus de corrosion. Mes thématiques de recherche m'ont amenée à interroger ces hypothèses à l'aide des analogues archéologiques. Bien que le modèle proposé soit associé à la corrosion d'un acier à des températures d'environ 90°C, il est également valable aux températures de l'ordre de 12°C que l'on mesure dans les sols à la profondeur d'enfouissement des objets archéologiques. Pour ce projet qui a fait l'objet de la thèse de Mandana Saheb, le corpus d'étude était constitué de clous issus du site de Glinet corrodés en milieu saturé anoxique et riche en carbonate. Ces clous ont été utilisés comme éprouvettes lors de différentes expériences de remises en corrosion qui seront présentées succinctement dans les paragraphes suivants. Pour l'ensemble de ces montages expérimentaux, le noyau métallique des clous a été connecté électriquement à l'aide d'un fil électrique de cuivre soudé. La connexion électrique est ensuite isolée grâce à un réenrobage en résine. Les phénomènes testés lorsque le clou est remis en solution se produisent alors à travers la couche de produits de corrosion (Figure 11).

Les propriétés électrochimiques macroscopiques de ces clous ont été d'abord investiguées. Les clous connectés ont été plongés dans un bain de mercure et un courant leur a été appliqué afin de tester la conductivité électrique de la couche [68]. Plusieurs types de comportement ont été identifiés :

1/ un comportement de court-circuit sur 8 clous qui s'explique par la présence de liserés de magnétite à l'intérieur de la couche maintenant un contact électrique direct entre le métal et le mercure (type 1)

2/ un comportement résistif sur 7 clous montrant que les électrons circulent entre le substrat métallique et le liquide conducteur mais rencontrent une certaine résistance ($10 \Omega < R < 7 \text{ k}\Omega$) (type 2).

Les couches de produits de corrosion des clous de type 2 ont été examinées et présentent majoritairement des carbonates de fer (sidérite et chukanovite) dans lesquels sont identifiés des inclusions de magnétite. Les carbonates de fer sont des phases isolantes d'après la littérature [78], ce qui ne permet pas d'expliquer le comportement résistif. Des expérimentations approfondies ont donc été effectuées afin de mieux cerner les propriétés électrochimiques de ces systèmes en solution. Elles reposent sur trois types de tests qui ont mis en évidence :

- les propriétés de conductivité de la couche à l'échelle micrométrique à l'aide de marqueurs aux sels de cuivre,
- la résistivité de la couche à l'échelle nanométrique à l'aide de tests chronoampérométriques,
- les zones de réactions cathodiques de la couche grâce à des tests en milieu deutéré (cf équation (3) à (5) § 2.3).

Pour la première série d'expérimentations, les clous ont été remis en corrosion en eau synthétique représentative des conditions mesurées sur le site de Glinet. Des sels de cuivre ont été ajoutés dans le milieu afin de marquer les zones conductrices de la couche par la précipitation de cuivre métallique [55] lors de la remise en corrosion des échantillons testés. Les observations menées post-mortem sur des coupes transversales des échantillons ont été menées à l'aide de techniques complémentaires de détection du cuivre. La microfluorescence X a montré la présence de cuivre dans l'ensemble de la couche jusqu'à des distances de moins de 10 micromètres de l'interface métal/produits de corrosion. De plus des analyses en spectroscopie d'absorption des rayons X sous rayonnement synchrotron au seuil K du cuivre, ont mis en évidence que le cuivre est bien sous sa forme métallique (Figure 20). Ces résultats montrent donc qu'en solution l'ensemble de la couche présente des propriétés conductrices.

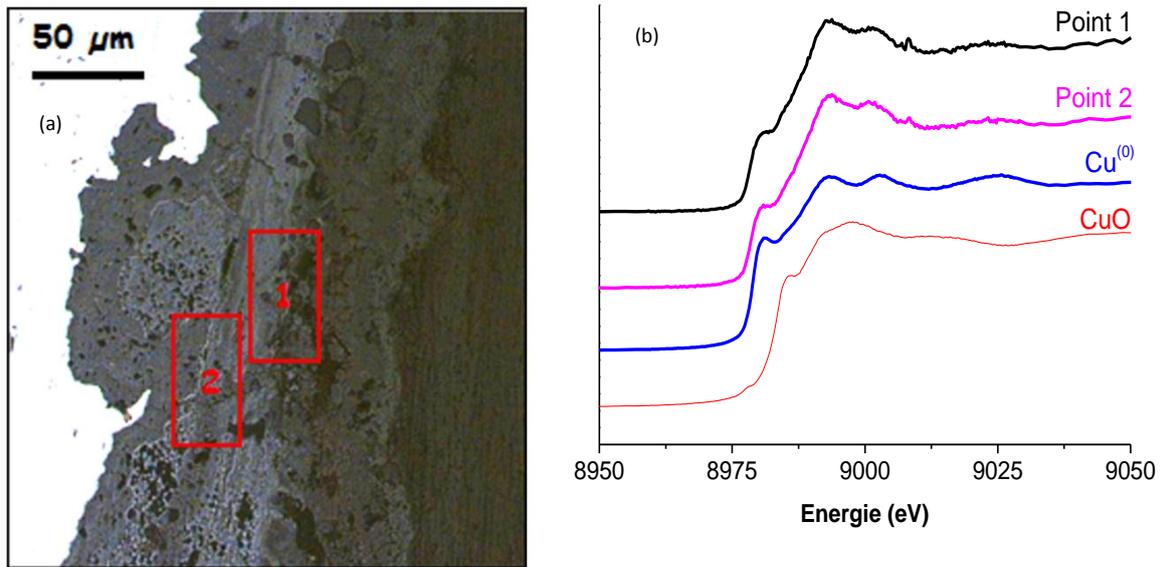


Figure 20 : (a) Micrographie optique sur coupe transversale d'un clou remis en corrosion en présence de sels de cuivre et (b) analyses μ XAS au seuil K du cuivre associées aux zones repérées en rouge, site de Glinet, Ligne SulX, synchrotron ANKA

La deuxième série d'expérimentations repose sur des tests chronoampérométriques [68]. Les électrodes archéologiques remises en solution synthétique de Glinet ont été soumises à une série de potentiels cathodiques décroissants (Figure 21). Après stabilisation du système à chaque palier de potentiel imposé, le courant est mesuré. Il a été possible de tracer les courbes courant/potentiel sur les 4 clous testés (Figure 21). Les résultats sont pour le moins remarquables car ils mettent en évidence la résistivité d'une partie de ces systèmes de corrosion à couches épaisses. Ceci signifie que les processus de corrosion sont contrôlés par la présence dans le système d'une couche limitant le transfert des électrons. Les caractérisations à l'échelle micrométriques n'ont pas pu mettre en évidence de couche spécifique à l'interface métal/produits de corrosion sur ces faciès. Il a donc été proposé que cette couche puisse se former à l'échelle nanométrique. Ce point sera développé dans le chapitre 2.

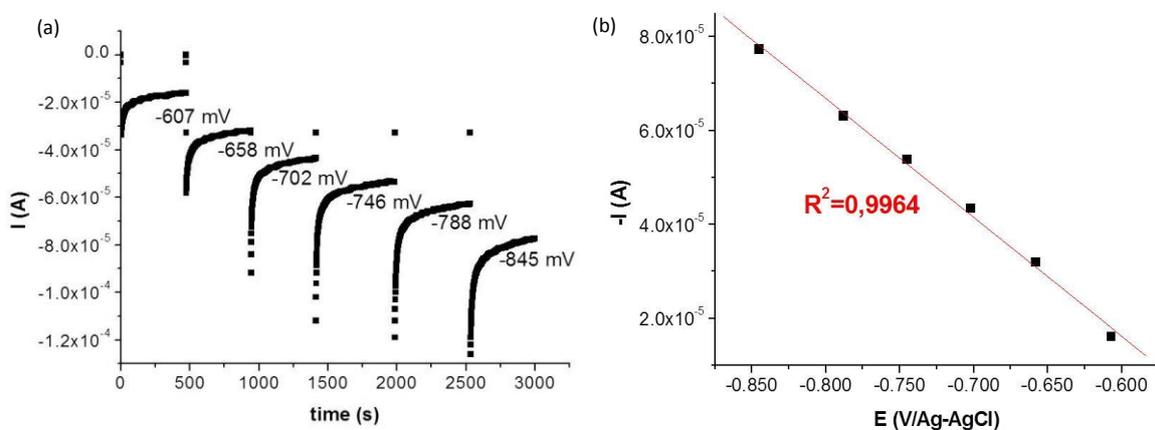


Figure 21 : (a) Courbe des potentiels appliqués à un échantillon remis en corrosion en milieu anoxique, (b) courbe intensité – potentiel correspondante, site de Glinet, chronoampérométrie [68]

Enfin les expérimentations en milieu deutéré ont permis de préciser la localisation de la zone de réaction cathodique [54]. Les électrodes archéologiques ont pour ces expérimentations été remises en corrosion en solution synthétique deutérée carbonatée, car en milieu anoxique l'élément oxydant intervenant dans la réaction cathodique est l'eau (réactions 2, 3, 4 et 5). L'identification des zones d'enrichissement en deutérium a permis de localiser les zones de précipitation des espèces produites lors de la remise en corrosion après trois mois. La présence de deutérium a été mise en évidence grâce à des analyses par réactions nucléaires (NRA, $d(^3\text{He},p)^4\text{He}$) à environ un micromètre de l'interface métal/produits de corrosion [54]. De plus il a été identifié grâce à la microspectroscopie Raman que la phase précipitée néoformée est la chukanovite deutérée (Figure 22) [46].

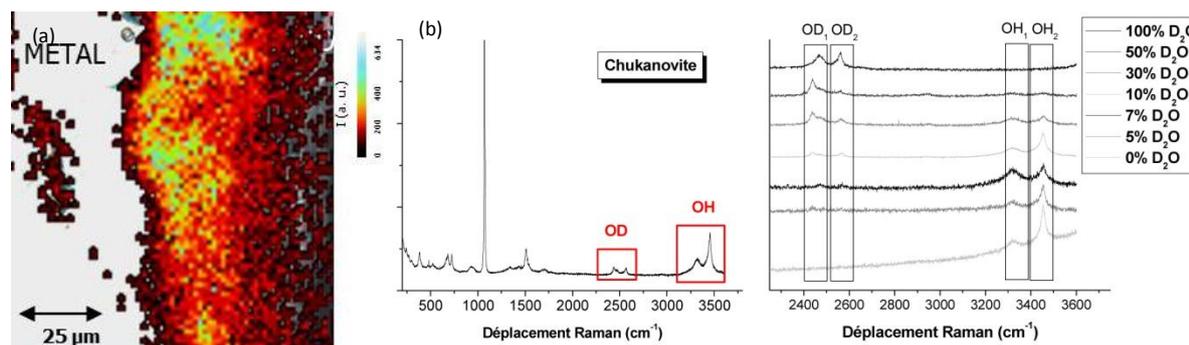


Figure 22 : (a) Détection du deutérium, NRA, microsonde nucléaire et (b) identification de la chukanovite deutérée, microspectrométrie Raman, site de Glinet

Pour résumer l'ensemble des résultats obtenus sur les systèmes anoxiques grâce à la mise en place d'expérimentations de remise en corrosion, la présence d'une couche nanométrique conductrice et non poreuse a été démontrée. Afin de mieux caractériser cette couche et d'en déterminer ses propriétés, il est nécessaire à présent d'effectuer des caractérisations à l'échelle nanométrique dans la continuité des observations déjà effectuées jusqu'à présent. Ces questions seront abordées dans le chapitre 2.

3.3.2 Mécanismes de corrosion dans les milieux insaturés en eau

Dans ce contexte c'est également le besoin de mettre en place des modèles prédictifs sur le long terme qui m'ont permis de mener une réflexion approfondie sur les processus de corrosion ayant lieu dans des systèmes altérés en conditions réelles en atmosphère ou dans des milieux solides insaturés en eau.

Dans le cas de ces milieux, la phénoménologie des processus de corrosion subit l'influence des cycles humidification-séchage. En effet, ce cycle divisé en trois phases, le mouillage, la période humide et le séchage décrit une variation de l'épaisseur du film d'eau formé à la surface des pores [79]. Selon les études menées par Stratmann [80-82] sur un film mince de corrosion formé en surface d'un acier, lors de la phase de mouillage, la réaction anodique sur le fer a lieu du fait de la réduction d'une partie de la lépidocrocite présente dans la couche. Ce mécanisme particulier induit selon lui une transformation de cette phase en une phase conductrice non identifiée sur le plan cristallographique. Lors de la phase humide, la réaction cathodique de corrosion se produit à nouveau par réduction de l'oxygène dissous dans l'électrolyte. Cependant la présence de cette phase conductrice dans le

système de corrosion permet alors de délocaliser la réaction cathodique dans la couche car le transport des électrons est alors possible. La dernière étape de séchage provoque la diminution de l'épaisseur du film d'électrolyte et donc une augmentation de l'accès à l'oxygène dans la couche. Ce phénomène induit alors la réoxydation de la phase réduite. Ces hypothèses de mécanismes sont fondamentales dans le contexte de la corrosion en milieu insaturé. Cependant elles laissent poindre des interrogations sur la détermination fine des processus en jeu à l'échelle micrométrique lorsque la couche devient épaisse après plusieurs années d'altération. Les questions scientifiques ont été abordées sur l'ensemble du système par l'étude du comportement des couches mais également sous l'angle de la caractérisation du comportement électrochimique de chacune des phases présentes dans les couches. Ces deux axes sont évoqués dans les paragraphes suivants.

Pour mettre en évidence les mécanismes spécifiques en milieux aérés, et notamment la localisation de la réaction cathodique dans le système de corrosion, une série d'expérimentations sur des échantillons archéologiques corrodés en atmosphère a été effectuée grâce au montage de remise en corrosion en atmosphère cyclée dans le cadre de la thèse de Judith Monnier [83, 84]. Dans ce montage, les échantillons dont le métal est isolé de l'environnement par une couche de résine sont alternativement mis en contact avec une atmosphère humide (RH 60 à 80 %) et une atmosphère sèche (RH 20 à 30 %) sur un cycle total de 11 heures. L'oxygène 16 de l'atmosphère est remplacé par de l'oxygène 18 afin de marquer la réaction cathodique de corrosion. Les échantillons sont étudiés sur coupe transversale après avoir été soumis à plusieurs dizaines de cycles. Grâce à la mise en évidence de la présence de ^{18}O par réaction nucléaire ($^{18}\text{O}(p, \alpha)^{15}\text{N}$) les zones enrichies en oxygène 18 et correspondant à la précipitation de phases de types oxy-hydroxydes sont alors localisées [83, 84]. Ces expérimentations ont été menées sur des coupes d'objets corrodés en atmosphère, dans les liants hydrauliques ou dans les bétons pour tester les différents faciès formés en milieux aérés. Dans les deux cas il a été observé des enrichissements en oxygène 18 à l'intérieur de la couche. Des analyses complémentaires en microspectrométrie Raman ont permis de montrer que ces enrichissements sont observés le long des marbrures d'oxydes de fer présentes dans ces couches (Figure 23).

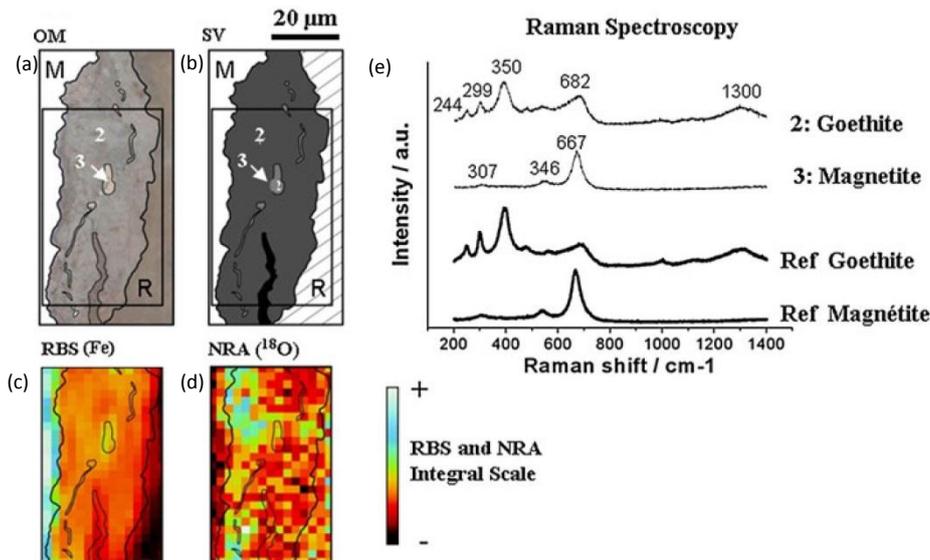


Figure 23 : (a) Micrographie optique d'une coupe transversale (M métal et R résine), (b) schéma représentatif de la couche, cartographies de répartition (c) du fer (Fe) obtenue par RBS et (d) de l'oxygène 18 obtenue par NRA et (e) spectres Raman des phases identifiées montrant la présence d'une marbrure de magnétite connectée dans le volume de la couche au métal, et associée à un enrichissement en ¹⁸O dans la couche de produits de corrosion, Soufflerie de l'ONERA [83]

Comme cela a été évoqué dans la partie 3, dans le cas de la corrosion en milieu solide, la présence de magnétite, si elle est connectée au métal, peut expliquer à elle seule la délocalisation de la réaction cathodique du fait de ses propriétés conductrices. En revanche dans le cas de la corrosion atmosphérique, les marbrures d'oxydes sont constituées de mélanges de maghémite et de ferrihydrite, phases a priori non conductrices. Le mécanisme prépondérant de la phase de mouillage, à savoir la réduction de phases de fer III présentes dans la couche en phases conductrices de fer II, semble avoir eu lieu lorsque ces marbrures sont connectées au métal. De précédentes études ont testé la réactivité électrochimique de ces phases [85, 86]. Elles ont notamment montré que la ferrihydrite est une phase très réactive et se réduit lors du passage des électrons. Pour aller plus loin sur ces observations et établir un lien entre ces propriétés et les observations effectuées sur des couches archéologiques, des études de réactivité in-situ ont été menées sur la ferrihydrite et la maghémite par diffraction des rayons X [53] et spectrométrie Raman [51]. Le but était de déterminer par ces techniques de caractérisation quelles étaient les espèces formées en solution et vers quel type de phases évoluent ces systèmes. Dans le cadre des tests effectués à différents pH sur la ferrihydrite, il semble que cette phase se transforme en hydroxyde de fer II et se réoxyde en magnétite lorsque la phase est séchée rapidement [53]. Concernant la maghémite elle a tendance à se réduire en magnétite et se réoxyde partiellement en maghémite lorsque la poudre est remise à l'air. Ces expérimentations permettent de mettre en évidence les phénomènes de transformation de ces phases lors du passage d'électrons dans les zones conductrices de la couche. Cependant il reste difficile de cerner quels sont les intermédiaires réactionnels mis en jeu sur des couches épaisses du fait de la difficulté à déterminer précisément quelles sont les conditions physicochimiques locales dans la couche (potentiel redox et pH notamment). Ces résultats permettent néanmoins de montrer le rôle crucial que peuvent avoir les marbrures d'oxydes si elles sont connectées au métal. Le développement du logiciel CAT a été une première étape pour quantifier la part de phases réactives contenue dans une couche. Cependant la quantification moyenne sur l'ensemble de la couche n'est pas suffisante pour tenir compte des phénomènes observés à l'échelle micrométrique. Il convient en

effet de déterminer également dans cette quantité quelle est la part de phases pouvant réagir lors d'un cycle humidification-séchage, sachant que cette condition est liée au fait qu'elle soit connectée au métal. Cette question sera abordée dans le chapitre 2.

3.3.3 Estimations des vitesses de corrosion

La notion de cinétique de corrosion est particulièrement importante à aborder dans le cadre de l'étude de la corrosion pour le stockage des déchets radioactifs. C'est pourquoi il a été envisagé de l'estimer par plusieurs méthodes, dont la plus intuitive, est la mesure des épaisseurs de produits de corrosion formés sur micrographies afin de calculer une épaisseur équivalente de métal consommé. Ces mesures ont permis de présenter des fourchettes de vitesses moyennes en mesurant les épaisseurs des couches de produits de corrosion ainsi qu'en estimant par quelques mesures de profil élémentaire moyenné (Figure 17) la teneur équivalente en fer présente dans le milieu transformé. Les valeurs maximales obtenues par cette méthode ne sont pourtant que des valeurs minimales, car elles ne prennent pas en compte l'ensemble du fer qui a pu migrer dans le milieu au-delà du milieu transformé. A ces estimations de vitesses moyennes s'ajoutent les vitesses de corrosion obtenues lors de différentes expérimentations de remise en corrosion. En effet la quantification de marqueurs déposés lors de la précipitation dans des couches (^{18}O , D) ou les mesures électrochimiques ont permis, sur des hypothèses fortes pour déterminer la surface de l'échantillon, d'estimer une vitesse de corrosion durant ces expérimentations. Les résultats obtenus sont contenus dans des fourchettes d'estimation (Tableau 2) qui montrent que l'ensemble des données recueillies par les différents protocoles analytiques mis en place sont plutôt cohérents. De manière générale, ces données montrent que les vitesses sont plus élevées en milieu aéré qu'en milieu désaéré même sur le long terme.

Tableau 2 : Vitesses de corrosion estimées sur des analogues archéologiques

Milieu	Méthode	Type de vitesse	Vitesse de corrosion ($\mu\text{m}/\text{an}$)	Références
Désaéré	Mesure d'épaisseur des couches de produits de corrosion	Vitesse moyenne	0,07 - 0,64	[76, 68]
	Mesures chronoampérométriques	Vitesse instantanée	1 – 50	[68]
	Immersion en milieu deutéré	Vitesse instantanée (6 mois)	0,03 – 0,11	[46]
Aéré	Mesure d'épaisseur des couches de produits de corrosion	Vitesse moyenne	2,4 – 8 $\mu\text{m} / \text{an}$	[87 , 21, 76]

Chapitre 2 Perspectives et programme scientifique

Les perspectives à mes travaux de recherche à venir sont dans la continuité des projets mis en place au cours de ces dernières années. Trois axes majeurs se dégagent pour poursuivre la compréhension des phénomènes de corrosion du fer sur le très long terme (figure 24) :

- (1) compréhension des mécanismes de corrosion à des échelles fines dans le système, comprenant la poursuite de mes études sur le transport des espèces dans les couches, la détermination des processus à l'échelle nanométrique mais aussi, sur un axe chronologique, l'étude du lien entre les processus court terme et long terme,
- (2) détermination des réponses de ces systèmes complexes à des sollicitations physico-chimiques extérieures de différents types,
- (3) mise en place de méthodes de compréhension globale de ces systèmes. L'idée principale qui sous-tend cet axe est de prendre la mesure de la représentativité d'un phénomène physico-chimique local dans le système global. Pour cela il convient de mettre en place des techniques de caractérisation qui permettent de quantifier les différents phénomènes observés à l'échelle micrométrique sur un corpus d'objets macroscopiques.

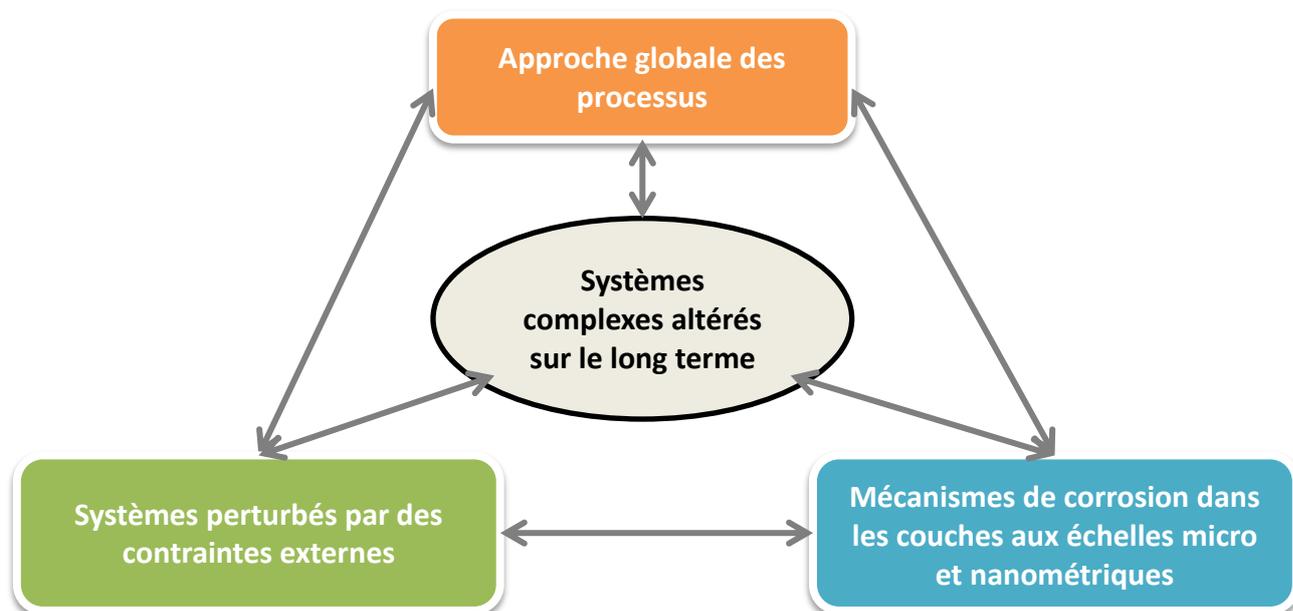


Figure 24 : Schéma des trois axes d'étude des systèmes complexes altérés sur le long terme

1 Compréhension des mécanismes fins de corrosion pour des systèmes complexes

Dans ce paragraphe trois directions de recherche sont présentées :

- (1) l'exploration, grâce aux spectroscopies vibrationnelles et à des expérimentations à l'aide de suivi de traceurs en dynamique, du transport des espèces (ou de l'eau) dans les couches de produits de corrosion,
- (2) présentation des systèmes de laboratoire envisagés pour l'étude du lien entre les processus court terme et long terme,
- (3) mise en place de la méthodologie de caractérisation des systèmes à l'échelle nanométrique.

1.1 Détermination de l'état d'hydratation d'une couche de produits de corrosion en milieu insaturé

La caractérisation des phases constitutives des couches de corrosion m'a permis d'établir des hypothèses de mécanismes de corrosion. Cependant, les conditions physico-chimiques locales sont encore très peu connues. Dans le cadre de la corrosion en milieu insaturé en eau (atmosphère et béton), les conditions hydriques et le transport des espèces dans les couches sont également peu documentées. Pourtant elles sont cruciales pour comprendre les mécanismes de réactivité des phases mises en jeu à l'intérieur des pores. C'est pourquoi je souhaite mettre en place des expérimentations en cellule afin de mieux comprendre ces phénomènes. Deux types de tests peuvent être mis en place.

Le premier est basé sur l'utilisation de marqueurs de diffusion pour déterminer comment est transporté l'oxygène dans la couche. Il est envisagé d'utiliser des sels tels que le chlorure de strontium, élément qui est détectable par microfluorescence X sur le générateur X à anode tournante ou sous rayonnement synchrotron. Comme dans le cas du montage de remise en corrosion en présence d'oxygène 18 (cf chapitre 1 partie 3.3.2), la couche de produits de corrosion testée sera maintenue en équilibre hydrique sec ou humide pour observer l'évolution de la pénétration de ce traceur en fonction de l'humidification de la couche.

Le second montage expérimental en cellule sera basé sur le même type de montage en présence de D₂O et pourra être associé à des cycles humidification-séchage. L'utilisation de deutérium est nécessaire car les couches formées contiennent des oxy-hydroxydes de fer qui peuvent présenter un signal dans le domaine vibrationnel des groupements OH. Des études ont montré qu'il est possible de détecter le signal de la bande vibrationnelle de D₂O autour de 2500 cm⁻¹ à l'intérieur d'un système nanoporeux [88]. Les techniques de caractérisation envisagées sont basées sur les spectroscopies vibrationnelles, la microspectrométrie Raman ou la spectroscopie Infra-rouge qui devraient permettre de détecter la présence de D₂O à différents niveaux de profondeur dans la couche sur des expérimentations effectuées en cellule sur coupe transversale (Figure 25).

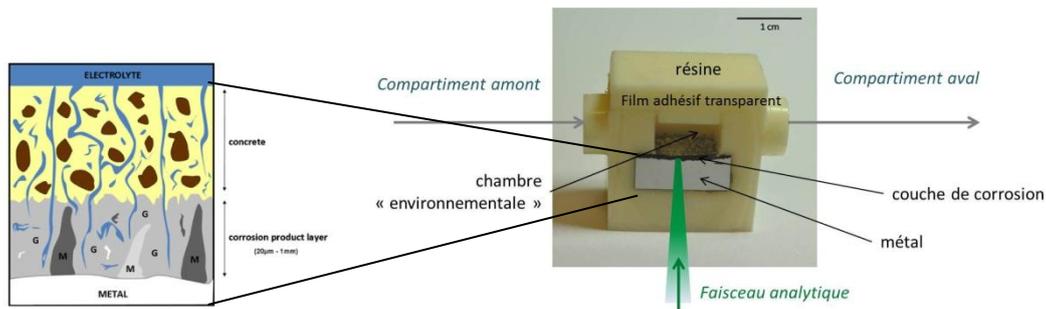


Figure 25 : Schéma représentatif d'une couche de produits de corrosion formée dans les bétons (G : Goethite, M : marbrures) et cellule d'expérience in-situ pour détecter l'hydratation d'une couche en fonction de l'humidité relative imposée dans l'enceinte en amont

1.2 Compréhension des propriétés de systèmes « court terme » pour établir le lien avec celles des analogues archéologiques

Les besoins pour les prochaines années dans ce domaine de recherche piloté par l'ANDRA au sein du groupe de recherche Verre-Fer-Argile s'ordonnent autour de la nécessité, pour rendre opérants les modèles prédictifs, de faire le lien entre les systèmes aux temps courts (quelques mois à quelques années) issus de simulations en laboratoire et les systèmes archéologiques. Pour cela, la méthodologie de caractérisation fine mise en place sur les analogues archéologiques sera mise à profit pour établir une phénoménologie complète des processus des premiers stades de l'altération aux temps très longs exigés pour l'élaboration des systèmes de stockage à partir d'études expérimentales de laboratoire.

Pour cela, un certain nombre d'expériences ont été menées en laboratoire par l'ANDRA pour simuler les conditions de stockage des déchets radioactifs. Ces expérimentations présentent des systèmes fer/argile et des systèmes verre/fer altérés sur plusieurs mois à plusieurs années. Il sera intéressant dans les deux prochaines années à venir d'appliquer la méthodologie analytique mise en place sur les objets archéologiques afin d'examiner notamment la présence d'une couche barrière nanométrique pour les interfaces fer/argile ou d'une couche d'altération formée de silicate de fer pour les interfaces verre/fer. Pour ces projets, des caractérisations aux échelles micrométriques et nanométriques seront mises en place (cf partie 1.3 de ce chapitre). Ces résultats permettront de conforter l'ensemble des recherches menées jusqu'à présent sur les analogues archéologiques et de faire le lien entre les processus de corrosion mis en évidence sur le court terme et le long terme.

1.3 Méthodologie d'approche des systèmes nanométriques

Comme nous l'avons vu dans le chapitre 1, différents systèmes de corrosion présentent des questionnements à l'échelle nanométrique.

Dans le cas de la corrosion en milieu atmosphérique la réactivité des marbrures de maghémite et de ferrihydrite induit des processus de réduction de ces phases. Cependant, dans les systèmes réels de corrosion présentant des couches épaisses, il serait important pour décrire parfaitement les

mécanismes mis en jeu, de déterminer si ces réactions ont lieu en surface des marbrures ou dans l'ensemble du volume de celles-ci. Pour cela il pourrait être mis en place des mesures couplées microspectroscopie Raman/microdiffraction X associées à des techniques électrochimiques afin de comparer l'évolution des phases en cours de réduction en surface (microspectroscopie Raman) et en volume (μ DRX). Dans le cas de la corrosion en milieu désaéré, l'hypothèse de la présence d'une couche nanométrique à l'interface entre le métal et les produits de corrosion a été confortée par des observations et analyses à l'échelle du micromètre. Il convient dans ces deux cas de mettre en place une méthodologie d'investigation à l'échelle du nanomètre à l'aide, d'une part d'outils de caractérisation à ces échelles et, d'autre part à l'aide d'expérimentations en milieu marqué.

Le développement de cet axe a vu ses prémices dans la mise en place du projet développé sur les interfaces verre/fer. Dans cette étude il a été mis en évidence que le premier outil d'investigation nécessaire à l'observation des systèmes à l'échelle de la dizaine de nanomètres est le microscope électronique à effet de champ (MEB-FEG). Cet instrument permet l'observation de l'échelle millimétrique à l'échelle nanométrique et est indispensable pour un repérage des zones d'intérêt dans des échantillons hétérogènes tels que les objets archéologiques. Associés à la spectroscopie dispersive en énergie (EDS), les clichés obtenus permettent d'établir de premières observations de ces systèmes et de repérer les zones d'hétérogénéités locales susceptibles de présenter par exemple une couche barrière dans le cas de la corrosion désaérée ou une interface de marbrure d'oxydes dans le cas de la corrosion en atmosphère ou dans les liants. Lorsque des zones d'intérêt auront été repérées, il pourra être procédé à des investigations structurales à une échelle plus fine. La première d'entre elles est la spectrométrie Raman haute résolution. Grâce à une mise à jour de l'appareil Invia de Renishaw disponible au LAPA, l'implantation d'un nouveau dispositif permet d'atteindre une résolution submicronique (Figure 26). Cette technique permet d'acquérir en quelques heures des cartographies de dimensions de l'ordre de la dizaine de micromètres à de faibles résolutions spatiales sur coupe transversale. C'est pourquoi dans le cadre des études en laboratoire cette technique ainsi que le MEB-FEG seront extrêmement complémentaires pour effectuer une préparation des analyses à l'échelle du nanomètre à l'aide de techniques dédiées.

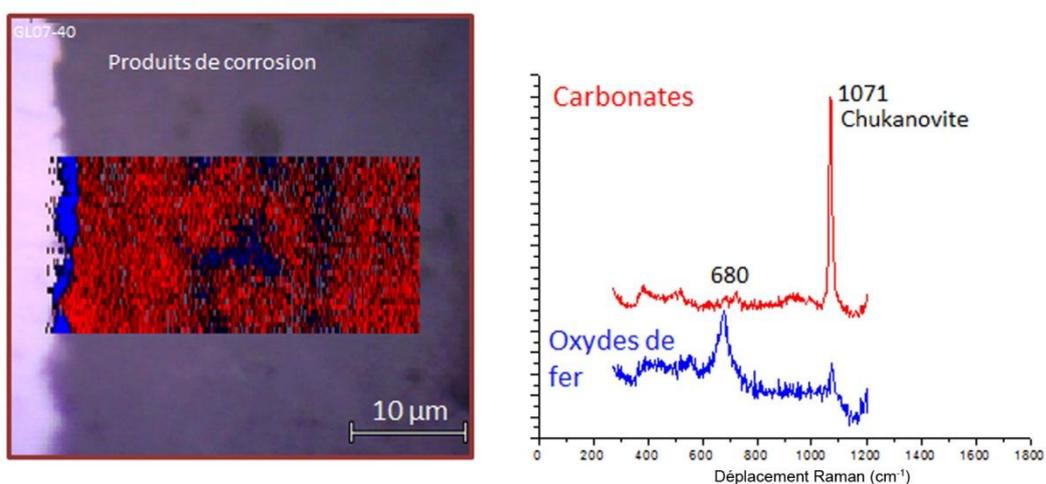


Figure 26 : Cartographie de répartition des phases à l'interface métal/produits de corrosion effectuée en mode haute résolution spatiale, en bleu, spectre Raman d'oxyde de fer, en rouge, spectre Raman de la chukanovite, site de Glinet, spectrométrie Raman

Comme nous l'avons montré dans le cadre du projet sur les interfaces verre/fer, afin de descendre en résolution spatiale la complémentarité du MET couplé à l'EDS et à la diffraction électronique et du STXM est tout à fait intéressante. L'ensemble de ces techniques apporte des informations de morphologie, de composition et de structure à l'échelle de la dizaine de nanomètres sur coupes transversales. Ce sont des techniques mises en œuvre sur des coupes FIB que nous réalisons sur des échantillons archéologiques. En effet ces couches présentent des phases formées sur le long terme en conditions réelles qui ont une bonne tenue mécanique sous le faisceau utilisé pour l'abrasion ionique. Cette précision est importante car l'intérêt majeur du travail sur coupe transversale est de préserver l'information sur la localisation des phases dans les systèmes de corrosion comme cela a été montré par exemple dans le cadre des projets autour de l'identification d'une couche barrière nanométrique. Le STXM est conduit sur des lignes de lumière sous rayonnement synchrotron [89-91]. Jusqu'à présent ce type de ligne est principalement développé sur trois anneaux, celui de CLS (Canadian Light Source), de SLS (Swiss Light Source) et d'ALS (American Light Source). Cependant le développement d'une nouvelle ligne HERMES à Soleil permettra de faciliter l'accès à ce type d'expérimentations. Dans les premières expérimentations effectuées sur les systèmes verre/fer, il a été montré la possibilité de déterminer la valence du fer grâce à l'étude des seuils L de cet élément [92]. Ces analyses seront mises en œuvre sur les systèmes présentant des couches barrière afin de déterminer si les propriétés conductrices présumées de la couche barrière ne peuvent pas être liées à la présence de phases de fer III au niveau de cette interface. Il pourra être également envisagé de poursuivre les investigations au seuil K de l'oxygène afin de déterminer si la variation de l'environnement de l'oxygène observé sur ces spectres ne peut pas être corrélée à ces propriétés. Une étude parallèle sera menée à l'aide de la spectroscopie de perte en énergie des électrons EELS (Electron Energy Loss Spectroscopy) associée au MET aux seuils L du fer et K de l'oxygène afin de développer cette technique [93].

Enfin, dans ce domaine le développement de la ligne de lumière nanoscopium à Soleil à l'horizon 2014 sera une grande opportunité pour aborder les seuils K du fer à des résolutions spatiales nanométriques. Les informations délivrées aux seuils K du fer sont particulièrement intéressantes dans le cas de la présence de phases plus faiblement cristallisées comme la ferrihydrite. Il pourrait être envisagé de tester la réactivité de ces phases en cellule électrochimique à atmosphère et humidité contrôlées à l'échelle nanométrique afin de mieux comprendre quelles sont les conditions dans lesquelles cette phase est réactive. Notamment, la présence de polluants tels que le soufre provenant du SO₂ atmosphérique ou les phosphates issus de la corrosion du métal ancien qui en contient pourraient jouer le rôle d'inhibiteur de réactivité par adsorption de ces espèces à la surface de ces grains.

Cet axe de mon programme de recherche est dédié à l'étude des phénomènes à des échelles locales. Cependant il est important par ailleurs d'élargir le champ des observations et de revenir à des informations à des échelles micro voire macroscopiques afin de déterminer la représentativité des phénomènes observés à l'échelle de l'objet. La méthodologie d'investigation du lien entre phénomènes micro et macroscopique est présentée dans la partie de ce chapitre. La partie suivante est consacrée à la poursuite des études de l'influence de sollicitations externes sur les systèmes complexes.

2 Réponses des systèmes complexes à des sollicitations externes

Dans le cadre des développements futurs envisagés, les réponses de ces systèmes à des perturbations externes seront étudiées avec attention. La première, associée au contexte de la conservation des objets, concerne l'étude de la déchloration des objets archéologiques par la méthode de traitement en milieu sub-critique, technique innovante, récemment implantée dans le domaine de la conservation. La deuxième, associée au contexte du stockage des déchets radioactifs présente l'étude de la corrosion des aciers sur le long terme en présence de différentes contraintes extérieures. On pourra ainsi envisager la question de l'influence du rayonnement γ ou de la présence de bactéries sur les mécanismes de corrosion de ces systèmes.

2.1 Déchloration d'objets archéologiques en fluide sub-critique

Ces dernières années, a été testée aux Etats Unis, au sein du laboratoire du Clemson Conservation Center, une approche de la déchloration par traitement en bain de soude subcritique (25 bars, 180 degrés) [94]. Ces traitements, nécessitant des temps significativement plus courts pour les mêmes effets de déchloration sont extrêmement prometteurs. On ne connaît cependant pas suffisamment à l'heure actuelle l'influence du traitement sur la chimie, la structure et la morphologie des couches de corrosion traitées. Pour qu'un traitement puisse être utilisé sur un objet du patrimoine il doit le moins possible en modifier l'intégrité et préserver les informations techniques, historiques ou épistémologiques de sa surface. Dans mes projets de recherche sur la déchloration par immersion dans la soude (cf chapitre 1), la méthodologie analytique mise en œuvre a permis le suivi *in situ* de l'évolution chimique et structurale de produits de corrosion d'un objet archéologique à l'échelle microscopique [7, 95]. Elle est basée sur le couplage de différentes techniques permettant de cartographier structurellement la couche de produits de corrosion pendant un traitement (microspectrométrie Raman, microDiffraction des Rayons X sous anode tournante ou rayonnement synchrotron), complété par des observations ex-situ, notamment en microscopie électronique à effet de champ. Le suivi *in situ* de la structure de la couche permet d'obtenir des informations primordiales sur les processus liés aux transports des espèces et les transformations de phases peuvent être identifiées, conduisant à la détermination des paramètres majeurs contrôlant les cinétiques de déchloration.

Cet axe de recherche visera à utiliser cette méthodologie pour comprendre et optimiser le traitement de déchloration en milieu sub-critique. L'originalité de l'approche résidera d'une part dans l'utilisation d'une enceinte de recherche permettant de traiter différents objets dans des conditions variées, d'autre part dans la mise en place et l'utilisation d'une cellule sub-critique *in-situ* permettant de sonder et cartographier les produits de corrosion sur des objets archéologiques par les méthodes évoquées précédemment, tant en laboratoire [96, 97] que sur des lignes de lumière synchrotron [98]. Le but *in-fine* est de déterminer les paramètres caractéristiques qui jouent un rôle pour l'optimisation du traitement sub-critique, de mieux en cerner les effets sur l'évolution des produits de corrosion et l'intégrité des objets et, enfin, de valider sa mise en place à l'échelle

industrielle grâce à un partenariat avec A-corros expertises, PME spécialisée dans le traitement d'objets archéologiques intéressée par la mise en œuvre de ce type de procédé.

2.2 Influence de l'irradiation γ sur l'évolution des mécanismes de corrosion sur le long terme

Dans le cadre de mes projets de recherche débutés ces dernières années, un axe consiste à étudier l'influence de l'irradiation γ sur les processus de corrosion de l'acier. Ce projet articulé autour d'une thèse débutée en 2010 que je coencadre, a pour but de déterminer si les effets de la radiolyse de l'eau sont de nature à perturber les processus de corrosion. En effet la radiolyse de l'eau induit la production d'espèces oxydantes qui peuvent alors modifier les conditions anoxiques attendues dans le cas du stockage des déchets radioactifs [99]. Ces phénomènes sont notamment susceptibles d'induire des transformations de la couche [100]. Pour cela, des échantillons archéologiques du site de Glinet caractéristiques d'un faciès formé en milieu anoxique sont remis en corrosion en solution synthétique carbonatée et irradiés sous rayonnement γ . La méthodologie de caractérisation des objets archéologiques sera mise en œuvre pour déterminer quelles sont les transformations intervenues dans ces systèmes dans les conditions d'irradiation. Il pourra être également envisagé de mettre en place une cellule d'irradiation *in-situ* grâce à la spectrométrie Raman portable afin de comprendre les phénomènes de corrosion sous l'effet de la radiolyse en solution comme cela a été mis en place dans le cadre d'autres études [101].

2.3 Influence de l'activité microbienne sur la corrosion sur le très long terme

De nombreuses études ont abordé les questionnements liés à l'influence de l'activité microbienne sur les processus de corrosion. En effet parmi la multitude de microorganismes présents dans les milieux naturels, un certain nombre peut occasionner des variations de conditions environnementales propices à modifier de manière directe ou indirecte les processus de corrosion. Parmi ceux-ci, certains peuvent provoquer la formation de biofilms à la surface du métal ce qui induit localement des conditions plus anoxiques. La formation d'une cellule d'aération différentielle peut alors augmenter localement les vitesses de corrosion. D'autres microorganismes tels que les bactéries sulfato-réductrices (BSR) dont le métabolisme produit des espèces S^{2-} ou les bactéries ferriréductrices (IRB) consommatrices de Fe^{3+} ont également une influence sur les mécanismes de corrosion du fer non encore identifiés [102, 103, 104]. Les mécanismes proposés ont été généralement élaborés à partir d'études de simulation en laboratoire sur des temps d'exposition courts. Cependant il serait intéressant d'utiliser les analogues archéologiques lors d'expériences de remise en corrosion en présence de bactéries afin de déterminer l'influence de la présence d'une activité bactérienne lorsque la couche de produits de corrosion est déjà formée. De plus des études sur le rapport isotopique du soufre ont montré que la sulfato-réduction bactérienne se traduit par un déficit en ^{34}S des produits soufrés tels que la pyrite [105, 106]. Des mesures du rapport isotopique

$^{34}\text{S}/^{32}\text{S}$ (SIMS, microsonde nucléaire) seront effectuées sur les phases soufrées rencontrées dans les couches de produits de corrosion archéologiques afin d'identifier si elles ont une origine bactérienne.

3 Compréhension globale des systèmes – lien micro-macro

Comme je l'ai présenté dans la partie 1 de ce chapitre, il est important de comprendre les phénomènes locaux jusqu'à l'échelle du nanomètre pour déterminer l'influence des couches de produits de corrosion sur les processus sur le très long terme. En contrepartie il est nécessaire de s'assurer que ces phénomènes locaux ne sont pas des épiphénomènes qui n'ont que peu d'influence globalement sur les mécanismes de corrosion. Par exemple la présence de marbrures d'oxydes de fer dans le cas de la corrosion en milieu insaturé est importante puisque ces phases peuvent être réactives et augmenter la surface de la réaction anodique. Cependant elles ne vont jouer un rôle que si elles sont connectées au substrat métallique. Il est donc important de dénombrer ces motifs - marbrures d'oxydes connectées au métal - dans l'ensemble de la couche. Ceci implique d'effectuer la caractérisation de surfaces importantes sur les coupes transversales pour approcher une description réaliste de ces systèmes.

L'acquisition ultra-rapide de cartographie est rendue possible sur le spectromètre Raman Invia du SIS2M/LAPA grâce à l'ajout combiné d'un détecteur CCD et d'une lentille qui défocalise le faisceau laser sur une ligne d'environ 100 micromètres. Par exemple par rapport à une analyse en système microspectrométrie Raman classique, une zone de $100 \times 100 \mu\text{m}^2$ avec un pas de $10 \mu\text{m}$, l'acquisition de spectres de faible rapport signal/bruit prenait environ 12 heures. Avec le système d'acquisition ultra-rapide, la même zone nécessite moins d'une heure d'acquisition. Ce gain de temps important s'explique par un balayage en continu du faisceau en ligne associé à une lecture synchronisée en ligne sur le détecteur CCD. Il est alors possible de cartographier des surfaces beaucoup plus importantes sur un échantillon. Le verrou scientifique vient alors de la difficulté d'exploiter des jeux de données conséquents qui atteignent maintenant facilement plusieurs centaines de milliers de spectres. C'est pourquoi cet aspect de mes recherches à venir fait l'objet d'une partie à part. Il convient en effet de se tourner vers des méthodes développées dans le cadre de la chimiométrie pour d'une part, identifier les différents types de phases présents dans les couches de produits de corrosion et d'autre part, de les quantifier en conservant l'information sur leur localisation dans la couche (connexion de marbrures d'oxydes de fer au métal par exemple). Ajoutons que l'utilisation de ces méthodes est optimisée lorsque les jeux de données comprennent un grand nombre de spectres. Enfin bien que l'argumentation développée dans les paragraphes suivants concerne le traitement de données de spectroscopie Raman il est évident que ces outils peuvent être développés pour d'autres techniques de caractérisation basées sur l'acquisition de cartographies hyperspectrales.

L'utilisation d'outils mathématiques pour l'exploitation des données est en plein essor dans le domaine de la spectroscopie. Afin de mener à bien ce programme de recherche j'envisage deux axes de prospection pour ces traitements. Le premier est basé sur les traitements matriciels de données. Il comprend notamment l'utilisation de méthodes de traitement des données par analyses multivariées. Il a été assez largement exploré ces dix dernières années pour l'exploitation de données de

cartographie en spectroscopie vibrationnelle. Le second axe envisagé repose quant à lui sur des techniques de traitements par analyse d'images. Dans les paragraphes suivants je vais m'attacher à présenter ces méthodes d'exploitation des cartographies à partir de l'analyse de la bibliographie effectuée dans ces domaines afin d'estimer comment elles peuvent être adaptées à la compréhension de nos systèmes.

Mais avant cela il est nécessaire de présenter les difficultés liées à l'exploitation d'un jeu de données Raman en général et de nos types de données en particulier. En effet les données brutes Raman présentent d'abord un certain nombre de parasites qu'il est nécessaire d'éliminer avant de considérer le traitement d'exploitation en lui-même [107]. Les premiers d'entre eux sont les cosmiques, pics parasites très intenses apparaissant de manière aléatoire lors de l'acquisition. De plus dans un certain nombre de cas, un signal de fluorescence peut être sommé aux données. Il se présente sous la forme d'un sur-signal intense sommé au spectre de la zone analysée (Figure 27) et dans certains cas il masque complètement le signal Raman recherché rendant les données inexploitable. Si ce n'est pas le cas, il est nécessaire de soustraire ce signal parasite pour rendre les données opérantes. Il peut se présenter également dans nos systèmes de corrosion des zones comme le substrat métallique qui ne donne pas de signal Raman et présente alors du bruit. Il convient alors de ne pas prendre en compte cette information pour ne pas perturber les calculs sur l'ensemble du jeu de données. Enfin dans le cadre des données Raman obtenues sur les produits de corrosion du fer, les spectres des phases pures présentent de nombreux recouvrements de pics ce qui rend les discriminations entre les phases complexes lorsque le spectre est celui d'un mélange de phases. Ce cas est fréquent dans les volumes même faibles analysés par spectrométrie Raman dans les produits de corrosion du fer. Il faudra veiller à choisir la méthode la plus à même de distinguer les différentes phases. Ceci peut impliquer que la méthodologie mise en place puisse être différente selon le type de couche de produits de corrosion analysé, par exemple entre une couche formée en milieu aéré et une autre formée en milieu désaéré.

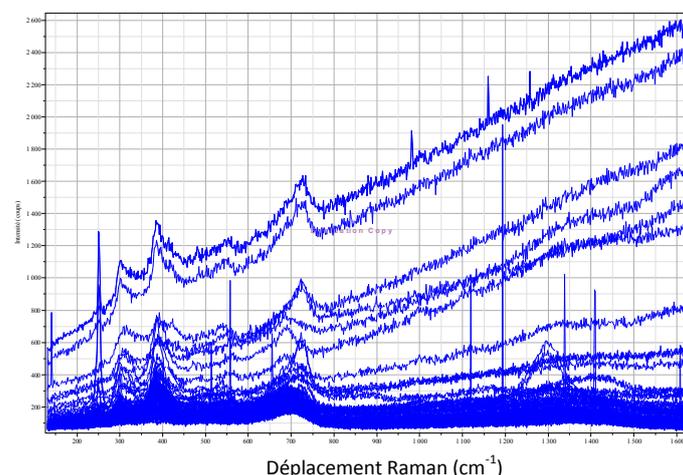


Figure 27 : Ensemble des spectres Raman obtenus lors de la cartographie d'une couche de produits de corrosion présentant des raies cosmiques et un signal de fluorescence (spectres les plus intenses), site de Marly

Dans le cadre du premier axe basé sur le calcul matriciel, un grand nombre d'algorithmes de calculs ainsi que des combinaisons de ceux-ci ont été testés [108, 109-111]. Le jeu de spectres d'une cartographie devient une matrice (Figure 28). Ces calculs permettent dans un premier temps à partir d'analyses supervisées ou non supervisées, c'est-à-dire que l'opérateur choisi ou non le nombre de composantes de la matrice résultante (PCA, OPA, SIMPLISMA), d'effectuer des pré-traitements

permettant de nettoyer le jeu de données. Ceci vise notamment à réduire le bruit qui perturbe les données afin d'effectuer le traitement sur un nombre de variables réduit. Après cette opération, de nouveaux calculs peuvent alors être appliqués. L'un des algorithmes qui a été abondamment commenté est le MCR-ALS (Multivariate Curve Resolution-Alternating Least Squares). Il se base sur le calcul de composantes linéaires avec un critère fort de non négativité des données mais surtout permet d'intégrer des contraintes externes telles que des lois de comportement physique des matériaux. Ceci induit ainsi le calcul de composantes proches des spectres réels. Ce mode de calcul présente ainsi l'avantage de faciliter le contrôle des résultats obtenus par l'opérateur. La matrice de données est alors décomposée en un produit d'une matrice de composés par une matrice de concentrations.

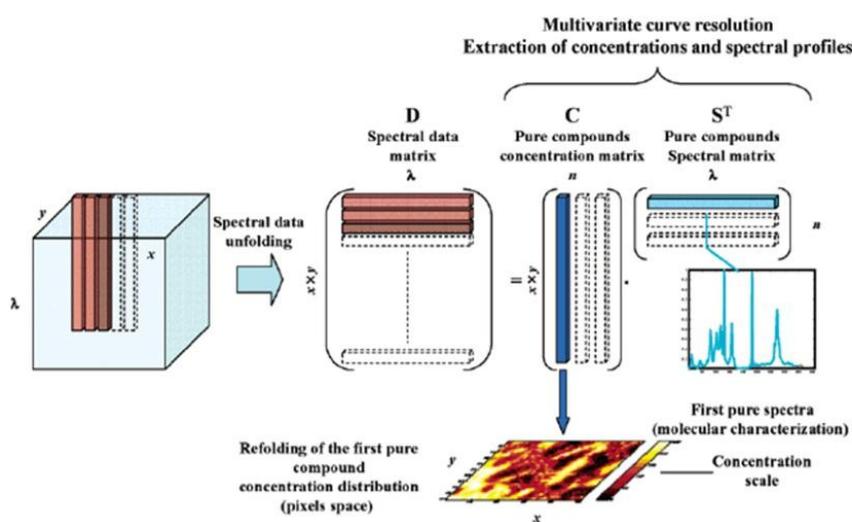


Figure 28 : Représentation graphique du cube de données obtenu à partir de l'acquisition d'une image hyperspectrale, dépliage de celui-ci en matrice de données et résolution de cette matrice par la méthode MCR-ALS, permettant la restitution d'une image de répartition des concentrations des composantes identifiées [108]

D'autres méthodes complémentaires de traitement des données se sont développées plus récemment à partir d'études effectuées dans le domaine de la chimie. Plus prospectives, elles sont basées sur des techniques de calculs permettant d'explorer l'espace des solutions de manière globale, tout en évitant les minima locaux. La stratégie analytique est basée sur des méthodes d'algorithmes génétiques utilisées pour résoudre des problèmes d'optimisation complexes des jeux de données [112, 113]. Le but de l'application de cette méthode à des jeux de données de spectroscopie est d'optimiser la sélection des variables (longueurs d'onde par exemple) contenant de l'information sur l'ensemble du jeu de données. L'avantage de cette méthode est de combiner dans un algorithme la sélection de variables à l'optimisation des pré-traitements. Elle repose sur le concept de chromosome, un chromosome étant produit par l'encodage binaire d'un jeu de spectres Raman en lui associant l'encodage binaire de pré-traitement (par exemple le lissage des données, les dérivées première et seconde, la normalisation, la recalibration de l'échelle...). A l'ensemble de ces chromosomes, sont appliqués l'algorithme génétique. Sans entrer dans le détail de cet algorithme, son principe repose sur le filtrage des données à partir de la génération de deux enfants à partir de deux parents puis de l'examen de leur robustesse (fitness) par des méthodes de calculs mathématiques. Cet algorithme semble donner des résultats satisfaisants pour la détermination quantitative de composés aromatiques contenus dans du pétrole brut avec un temps de calcul raisonnable sous réserve d'utiliser un cluster informatique.

Le second axe est basé sur l'analyse d'images [114]. Dans ce cas les cartographies de spectres Raman sont transformées en image, chaque pixel étant une longueur d'onde d'un spectre auquel on attribue un niveau de gris en fonction de son intensité. Des traitements par seuillage sur les images peuvent alors être envisagés. De manière générale les spectres aberrants peuvent être triés : faible intensité pour les spectres dans le métal, très fortes intensités pour les spectres comprenant de la fluorescence, fortes intensités locales pour les cosmiques etc... Chaque ligne de l'image correspondant à un spectre, des tris par ressemblance de lignes peuvent être effectués. Il est alors envisageable de reconstituer les images de répartition des différentes phases par tri des ressemblances des spectres. La calibration des niveaux de gris peut alors être mise en œuvre afin d'effectuer une estimation de la quantité de chaque composante obtenue en chaque point.

On peut voir qu'il existe une multitude de techniques d'exploitation des données de spectroscopie. Cependant l'acquisition de cartographie en mode ultra-rapide augmente considérablement le volume de données à traiter. Afin d'optimiser l'exploitation de ces données pour des temps de calculs raisonnables il sera primordial de mettre en place des méthodes basées sur la combinaison des différents outils analytiques présentées dans les paragraphes précédents (MO, MEB-EDS, μ DRX...). Par ailleurs il est également envisageable d'élargir le jeu de données en corrélant les informations obtenues par spectroscopie Raman à celles établies par microscopie optique ou par analyse élémentaire EDS. Il conviendra alors de développer des outils informatiques spécifiques à même de sélectionner les informations nécessaires à la résolution d'une question scientifique. Ces outils devront être suffisamment flexibles pour établir un protocole de résolution adapté à chaque système considéré. C'est l'enjeu majeur de mon programme de recherche dans les années à venir.

Conclusion générale et perspectives

Ce manuscrit présente le bilan de l'ensemble de mes projets de recherche. Il montre comment ceux-ci se sont développés à partir de la thématique abordée lors de ma thèse de doctorat sur la compréhension de l'altération de systèmes complexes sur le très long terme. Les études se sont poursuivies autour de trois axes majeurs.

Le premier est basé sur l'effort effectué pour ancrer la méthodologie analytique d'étude des systèmes archéologiques. Les méthodes de caractérisation multi-échelles employées ont été développées grâce au recours de l'acquisition en mode imagerie, tant pour la microspectrométrie Raman que pour la diffraction des rayons X. Cette stratégie analytique permet de renforcer la validation des observations sur les systèmes grâce à l'étude d'un grand nombre d'objets et d'aborder la quantification des phases à l'échelle du micromètre. De plus l'utilisation de techniques de mesures à une résolution spatiale qui avoisine le nanomètre telles que le MEB-FEG, le MET et le STXM a été mise en œuvre afin de renforcer la méthodologie d'approche des systèmes anciens.

Le deuxième axe a élargi le champ d'investigation à la compréhension du comportement des phases cristallines présentes dans une couche de produits de corrosion grâce d'une part, à la conception de montages expérimentaux de remise en corrosion des systèmes archéologiques (variation de pH, de potentiel redox), et d'autre part, à la mise en place de cellules de caractérisation *in-situ* au spectromètre Raman et en diffraction des rayons X.

Enfin le troisième axe a abordé la question de la localisation des réactions cathodiques dans ces systèmes de corrosion et du transport des électrons et des espèces ioniques dans ces couches. Ces projets ont été mis en œuvre par le biais d'expérimentations de remise en corrosion dans des milieux marqués spécifiques et au développement de protocoles analytiques adaptés à la détection de ces marqueurs dans les couches examinées.

Les résultats obtenus ont augmenté la connaissance de la corrosion du fer sur le long terme. Ils montrent que les produits de corrosion formés ont une influence sur les processus de corrosion et que selon le type de milieu considéré différentes phases du système vont intervenir. Dans le cas de milieux aérés (sols, béton, atmosphère), ce sont les oxydes de fer contenus dans des marbrures présentes dans les produits de corrosion, qui seront à prendre en considération du fait de leurs propriétés électroniques et de leur réactivité électrochimique. La localisation de ces phases au sein de la couche de produits de corrosion et notamment leur connectivité au métal, semble avoir une influence importante sur l'ensemble des processus réactionnels mis en jeu. Dans le cas des milieux désaérés, le rôle de couches nanométriques ayant des propriétés de conduction particulières a été mis en évidence. Enfin lorsque ces couches sont sollicitées lors d'un changement de milieu, il a été montré que la structure cristalline des phases ainsi que leur organisation au sein du système évoluent en fonction de cette contrainte extérieure.

La suite de mes projets de recherche s'articule autour de l'approfondissement de ces trois axes pour affiner la réflexion menée sur les systèmes complexes abordés. Afin d'estimer et de quantifier le rôle

protecteur de la couche de produits de corrosion, les grands domaines d'investigation peuvent être ordonnés autour de trois thèmes.

Le premier thème poursuit l'étude des mécanismes de corrosion à des échelles micro et nanométriques d'investigation. Des techniques telles que le nanoSIMS permettent de réduire la résolution spatiale au sein des couches afin de localiser les marqueurs utilisés lors d'expérimentations de remise en corrosion. Cela va permettre de poursuivre la compréhension de la corrosion du fer, notamment dans les milieux anoxiques, mais également de mieux comprendre l'altération du verre puisque les gels d'altération formés plus lentement sont sub-microniques. Dans le cas de milieux aérés insaturés en eau il s'avère que le transport de l'eau dans les couches formées en conditions réelles en fonction des variations d'humidité et de température extérieures est encore mal connu. Cette thématique sera également abordée grâce au développement d'une cellule climatique permettant de reproduire ces variations *in-situ* et de mesurer le transport de l'eau ou de marqueurs de diffusion à l'intérieur de la couche à l'aide de la spectrométrie Raman ou de la microfluorescence X. Elle s'insère dans une thèse sur l'influence des polluants en corrosion atmosphérique que je coencadre depuis septembre 2011. Enfin, dans ce thème sera également abordée la question du lien entre les phénomènes court et long terme afin de valider les modèles prédictifs d'altération par ailleurs élaborés.

Le deuxième thème regroupera la compréhension de l'influence de perturbations externes sur les processus de corrosion. Dans cet axe, les études sur la déchloruration d'objets archéologiques en milieu sub-critique seront poursuivies dans le cadre d'une collaboration avec un partenaire industriel A-corros expertises. L'influence de la radiolyse de l'eau sur des systèmes anoxiques sera également abordée. Elle fait l'objet d'une thèse que je co-encadre depuis septembre 2010 et nécessite le développement d'expérimentations fines dans des milieux contraignants. Enfin, dans ce domaine seront également abordées les questions de la corrosion en présence de micro-organismes. Il sera notamment étudié dans ce cadre si les liserés contenant des sulfures de fer présents dans les couches de produits de corrosion archéologiques sont induits par des bactéries, grâce au développement d'une méthode de mesure du rapport isotopique $^{34}\text{S}/^{32}\text{S}$. Enfin le dernier thème déjà abordé dans mes précédentes études lors de la mise en place de la quantification des phases cristallines présentes dans une couche sera élargi grâce aux nouvelles techniques d'acquisition et de traitement de données. La mise au point d'outils d'acquisition de données en imagerie sur un mode ultra-rapide permet d'étendre les zones d'investigations envisagées. En conséquence, l'élargissement des jeux de données occasionnés nécessite de mettre au point de nouvelles stratégies de traitement pour les exploiter. Dans le cadre de ce thème de recherche, je souhaite établir des outils d'aide à l'exploitation basés sur une combinaison d'outils existants tels que le calcul matriciel ou le traitement d'images, afin d'optimiser l'exploitation de données obtenus pour chacune des techniques analytiques concernée. A long terme il sera envisagé de développer ces outils afin de combiner les données fournies par différentes techniques analytiques. Dans le cadre de mes recherches cette thématique méthodologique permettra d'ouvrir de nouveaux champs d'investigation afin de faire le lien entre la compréhension des mécanismes à des échelles fines et le comportement global d'un système complexe.

Références

- [1] Matthiesen H. (2004). In situ measurement of soil pH, *Journal of archaeological science*, **31**, 1373-1381
- [2] Matthiesen H., Gregory D., Jensen P. et Sørensen B. (2004). Environmental monitoring at Nydam, a waterlogged site with weapon sacrifices from the Danish Iron age. I: A comparison of methods used and results from undisturbed conditions, *Journal of Wetland Archaeology*, **4**, 55-74
- [3] Matthiesen H., Gregory D., Sørensen B., Alstrøm T. et Jensen P. (2001). Monitoring methods in mires and meadows: five years of studies at Nydam mose, Denmark, *Preserving Archaeological Sites In Situ (PARIS2)*.
- [4] Matthiesen H., Hilbert L. R., Gregory D. et Soerensen B. (2004). Long term corrosion of iron at the waterlogged site Nydam in Denmark: studies of environment, archaeological artefacts, and modern analogues, *Prediction of long term corrosion behaviour in nuclear waste systems*.
- [5] Selwyn L. (2004). Overview of archaeological iron: the corrosion problem, key factors affecting treatment, and gaps in current knowledge, *Metal 2004*.
- [6] Turgoose S. (1982). Post-excavation changes in iron antiquities, *Studies in conservation*, **27**, 97-101
- [7] Kergourlay F. (2012). Étude des mécanismes de déchloration d'objets archéologiques ferreux corrodés en milieu marin - Cas des traitements en solutions alcalines aérée et désaérée, *Thèse de l'Université de Créteil Paris Est*, pp. 251.
- [8] Watkinson D. et Lewis M. R. T. (2005). The role of beta FeOOH in the corrosion of archaeological iron, *Materials Issues in Art and Archaeology VII*, Vandiver P. B., Mass J. L. et Murray A., Dir., 852, 103-114
- [9] Watkinson D. et Lewis M. T. (2005). Desiccated storage of chloride-contaminated archaeological iron objects, *Studies in Conservation*, **50**, 241-252
- [10] North N. A. et Pearson C. (1978). Washing methods for chloride removal from marine iron artefacts, *Studies in conservation*, **23**, 174-186
- [11] Melanie Rimmer D. W. (2010). Residues of alkaline sulphite treatment and their effects on the corrosion of archaeological iron objects, *Metal 10*.
- [12] Watkinson D. et Al Zahrani A. (2008). Towards quantified assessment of aqueous chloride extraction methods for archaeological iron: De-oxygenated treatment environments, *The Conservator*, **31**, 75-86
- [13] Cattant F., Crusset D. et Feron D. (2008). Corrosion issues in nuclear industry today, *Materials Today*, **11**, 32-37
- [14] Feron D. et Macdonald D. D., Eds. (2001). Prediction of long term corrosion behaviour in nuclear waste systems, *Maney*, London, 36, pp. 515
- [15] ANDRA (2005). Evaluation of the feasibility of a geological repository in an argillaceous formation, site andra.fr
- [16] King F. (1995). A natural analogue for the long-term corrosion of copper nuclear waste containers - reanalysis of a study of a bronze cannon, *Applied Geochemistry*, **10**, 477-487
- [17] David D. (2002). Matériaux : analogues archéologiques et corrosion, *Collection science et techniques*, ANDRA, Eds., BIO Intelligence Service, Paris, 75
- [18] Neff D., Saheb M., Monnier J., Perrin S., Descostes M., L'Hostis V., Crusset D., Millard A. et Dillmann P. (2010). A review of the archaeological analogue approaches to predict the long-term corrosion behaviour of carbon steel overpack and reinforced concrete structures in the French disposal systems, *Journal of Nuclear Materials*, **402**, 196-205
- [19] Demoulin A., Trigance C., Neff D., Foy E., Dillmann P. et L'Hostis V. (2010). The evolution of the corrosion of iron in hydraulic binders analysed from 46- and 260-year-old buildings, *Corrosion Science*, **52**, 3168-3179

- [20] Saheb M., Descostes M., Neff D., Matthiesen H., Michelin A. et Dillmann P. (2010). Iron corrosion in an anoxic soil: Comparison between thermodynamic modelling and ferrous archaeological artefacts characterised along with the local in situ geochemical conditions, *Applied Geochemistry*, **25**, 1937-1948
- [21] Monnier J., Neff D., Réguer S., Dillmann P., Bellot-Gurlet L., Leroy E., Foy E., Legrand L. et Guillot I. (2010). A corrosion study of the ferrous medieval reinforcement of the Amiens cathedral. Phase characterisation and localisation by various microprobes techniques, *Corrosion Science*, **52**, 695-710
- [22] L'Hostis V., Neff D., Bellot-Gurlet L. et Dillmann P. (2009). Characterization of long-term corrosion of rebars embedded in concretes sampled on French historical buildings aged from 50 to 80 years, *Materials and Corrosion*, **60**, 93-98
- [23] de la Fuente D., Díaz I., Simancas J., Chico B. et Morcillo M. (2011). Long-term atmospheric corrosion of mild steel, *Corrosion Science*, **53**, 604-617
- [24] Duffo G. S., Morris W., Raspini I. et Saragovi C. (2004). A study of steel rebars embedded in concrete during 65 years, *Corrosion Science*, **46**, 2143-2157
- [25] Keller P. (1969). Vorkommen, Entstehung und Phasenumwandlung von beta-FeOOH in Rost, *Werkstoffe und Korrosion*, **20**, 102-108
- [26] Takemura M., Fujita S., Morita K., Sato K. et Sakai J.-i. (2000). The protectiveness of Rust on weathering steel in an atmosphere rich in airborne chloride particles, *Corrosion Engineering*, **49**, 111-121
- [27] Yamashita M., Miyuki H., Matsuda Y., Nagano H. et Misawa T. (1994). The long term growth of the protective rust layer formed on weathering steel by atmospheric corrosion during a quarter of a century, *Corrosion Science*, **36**, 283-299
- [28] Cook D. C. (2005). Spectroscopic identification of protective and non-protective corrosion coatings on steel structures in marine environments, *Corrosion Science*, **47**, 2550-2570
- [29] Leidheiser H. et Czako-Nagy I. (1984). A Mössbauer spectroscopic study of rust formed during simulated atmospheric corrosion, *Corrosion Science*, **24**, 569-577
- [30] Marco J. F., Gracia M., Gancedo J. R., Martin-Luengo M. A. et Joseph G. (2000). Characterization of the corrosion products formed on carbon steel after exposure to the open atmosphere in the Antarctic and Easter Island, *Corrosion Science*, **42**, 753-771
- [31] Oh S. J., Cook D. C. et Townsend H. E. (1998). Characterization of iron oxides commonly formed as corrosion products on steel, *Hyperfine Interactions*, **112**, 59-65
- [32] Labbé J. P., Lédion J. et Hui F. (2008). Infrared spectrometry for solid phase analysis: Corrosion rusts, *Corrosion Science*, **50**, 1228-1234
- [33] Dubois F., Mendibide C., Pagnier T., Perrard F. et Duret C. (2008). Raman mapping of corrosion products formed onto spring steels during salt spray experiments. A correlation between the scale composition and the corrosion resistance, *Corrosion Science*, **50**, 3401-3409
- [34] 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**, 1687-1702
- [35] Neff D., Dillmann P., Bellot-Gurlet L. et Beranger G. (2005). Corrosion of iron archaeological artefacts in soil: characterisation of the corrosion system, *Corrosion Science*, **47**, 515-535
- [36] Saheb M., Neff D., Demory J., Foy E. et Dillmann P. (2010). Characterisation of corrosion layers formed on ferrous artefacts buried in anoxic media, *Corrosion Engineering Science and Technology*, **45**, 381-387
- [37] Huet B., L'Hostis V., Miserque F. et Idrissi H. (2005). Electrochemical behavior of mild steel in concrete: Influence of pH and carbonate content of concrete pore solution, *Electrochimica Acta*, **51**, 172-180
- [38] Neff D., Harnisch J., Beck M., L'Hostis V., Goebbels J. et Meinel D. (2011). Morphology of corrosion products of steel in concrete under macro-cell and self-corrosion conditions, *Materials and Corrosion*, **62**, 861-871

- [39] Poupard O., L'Hostis V., Catinaud S. et Petre-Lazar I. (2006). Corrosion damage diagnosis of a reinforced concrete beam after 40 years natural exposure in marine environment, *Cement and Concrete Research*, **36**, 504-520
- [40] Schlegel M. L., Bataillon C., Blanc C. c., Prêt D. et Foy E. (2010). Anodic Activation of Iron Corrosion in Clay Media under Water-Saturated Conditions at 90 °C: Characterization of the Corrosion Interface, *Environmental Science & Technology*, **44**, 1503-1508
- [41] Schmidt-Ott K. (2004). Plasma reduction: its potential for use in the conservation of metals, *International conference on metals conservation*
- [42] Dillmann P., Mazaudier F. et Hoerle S. (2004). Advances in understanding atmospheric corrosion of iron I - Rust characterisation of ancient ferrous artefacts exposed to indoor atmospheric corrosion, *Corrosion Science*, **46**, 1401-1429
- [43] Colomban P., Cherifi S. et Despert G. (2008). Raman identification of corrosion products on automotive galvanized steel sheets, *Journal of Raman Spectroscopy*, **39**, 881-886
- [44] De Faria D. L. A., Silva S. V. et Oliveira M. T. d. (1997). Raman microspectroscopy of some iron oxides and oxyhydroxides, *Journal of Raman Spectroscopy*, **28**, 873-878
- [45] Neff D., Bellot-Gurlet L., Dillmann P., Reguer S. et Legrand L. (2006). Raman imaging of ancient rust scales on archaeological iron artefacts for long-term atmospheric corrosion mechanisms study, *Journal of Raman Spectroscopy*, **37**, 1228-1237
- [46] Saheb M., Neff D., Bellot-Gurlet L. et Dillmann P. (2011). Raman study of a deuterated iron hydroxycarbonate to assess long-term corrosion mechanisms in anoxic soils, *Journal of Raman Spectroscopy*, **42**, 1100-1108
- [47] Saheb M., Neff D., Dillmann P., Matthiesen H., Foy E. et Bellot-Gurlet L. (2009). Multisecular corrosion behaviour of low carbon steel in anoxic soils: Characterisation of corrosion system on archaeological artefacts, *Materials and Corrosion*, **60**, 99-105
- [48] Monnier J., Réguer S., Vantelon D., Dillmann P., Neff D. et Guillot I. (2010). X-rays absorption study on medieval corrosion layers for the understanding of very long-term indoor atmospheric iron corrosion, *Applied Physics A: Materials Science & Processing*, **99**, 399-406
- [49] Burger E., Féart M., Perrin S., Neff D. et Dillmann P. (2011). Use of the gold markers method to predict the mechanisms of iron atmospheric corrosion, *Corrosion Science*, **53**, 2122-2130
- [50] Monnier J., Bellot-Gurlet L., Baron D., Neff D., Guillot I. et Dillmann P. (2011). A methodology for Raman structural quantification imaging and its application to iron indoor atmospheric corrosion products, *Journal of Raman Spectroscopy*, 23-42
- [51] Burger E., Legrand L., Neff D., Faiz H., Perrin S., L'Hostis V. et Dillmann P. (2010). In situ structural characterisation of non-stable phases involved in atmospheric corrosion of ferrous heritage artefacts, *Corrosion Engineering Science and Technology*, **45**, 395-399
- [52] Kergourlay F., Guilminot E., Neff D., Remazeilles C., Reguer S., Refait P., Mirambet F., Foy E. et Dillmann P. (2010). Influence of corrosion products nature on dechlorination treatment: case of wrought iron archaeological ingots stored 2 years in air before NaOH treatment, *Corrosion Engineering Science and Technology*, **45**, 407-413
- [53] Monnier J. (2008). Corrosion atmosphérique sous abri d'alliages ferreux historiques - Caractérisation du système, mécanismes et apport à la modélisation, *Thèse de l'Université de Paris Est*, pp. 319.
- [54] Saheb M., Berger P., Raimbault L., Neff D. et Dillmann P. (2012). Investigation of iron long-term corrosion mechanisms in anoxic media using deuterium tracing, *Journal of Nuclear Materials*, **423**, 61-66
- [55] Saheb M., Neff D., Bataillon C., Foy E. et Dillmann P. (2011). Copper tracing to determine the micrometric electronic properties of a thick ferrous corrosion layer formed in an anoxic medium, *Corrosion Science*, **53**, 2201-2207
- [56] Pourbaix M. (1975). *Leçons en corrosion électrochimiques*, Eds., CEBELCOR, Bruxelles, 377
- [57] Chitty W.-J., Dillmann P., L'Hostis V. et Millard A. (2008). Long-term corrosion of rebars embedded in aerial and hydraulic binders - Parametric study and first step of modelling, *Corrosion Science*, **50**, 3047-3065

- [58] Monnier J., Dillmann P., Legrand L. et Guillot I. (2010). Corrosion of iron from heritage buildings: proposal for degradation indexes based on rust layer composition and electrochemical reactivity, *Corrosion Engineering Science and Technology*, **45**, 375-380
- [59] Chitty W.-J., Berger P., Dillmann P., L'Hostis V. et Béranger G. (2006). Contribution of archaeological analogues to the comprehension of long term corrosion of concrete reinforcement, *Journal de Physique IV*, **136**, 295-304
- [60] Neff D., Reguer S., Bellot-Gurlet L., Dillmann P. et Bertholon R. (2004). Structural characterization of corrosion products on archaeological iron. An integrated analytical approach to establish corrosion forms, *Journal of Raman Spectroscopy*, **35**, 739-745
- [61] 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**, 131-149
- [62] Chivot J. (2004). Thermodynamique des produits de corrosion: Fonctions thermodynamiques, diagrammes de solubilité, diagrammes E-pH des systèmes Fe-H₂O, Fe-CO₂-H₂O, Fe-S-H₂O, Cr-H₂O et Ni-H₂O en fonction de la température, Eds., ANDRA,
- [63] V. L'Hostis D. N., L. Bellot-Gurlet, P. Dillmann (2009). Characterization of long-term corrosion of rebars embedded in concretes sampled on French historical buildings aged from 50 to 80 years, *Materials and Corrosion*, **60**, 93-98
- [64] Remazeilles C., Neff D., Kergourlay F., Foy E., Conforto E., Guilminot E., Reguer S., Refait P. et Dillmann P. (2009). Mechanisms of long-term anaerobic corrosion of iron archaeological artefacts in seawater, *Corrosion Science*, **51**, 2932-2941
- [65] Rémazeilles C., Neff D., Kergourlay F., Foy E., Conforto E., Guilminot E., Reguer S., Refait P. et Dillmann P. (2009). Mechanisms of long-term anaerobic corrosion of iron archaeological artefacts in seawater, *Corrosion Science*, **51**, 2932-2941
- [66] Rémazeilles C., Neff D., Saheb M., Guilminot E., Tran K., Bourdoiseau J. A., Sabot R., Jeannin M., Matthiesen H., Dillmann P. et Refait P. (2010). Microbiologically influenced corrosion of archaeological artefacts; characterisation of iron(II) sulphides by Raman spectroscopy, *Journal of Raman Spectroscopy*, **41**, 1135-1143.
- [67] Neff D., Vega E., Dillmann P., Bellot-Gurlet L., Descostes M. et Béranger G. (2007). Contribution of iron archaeological artefacts to the estimation of average corrosion rates and the long term corrosion mechanisms of low carbon steel buried in soil, *Corrosion of metallic heritage artefacts: investigation, conservation and prediction for long term behaviour*, Dillmann P., Béranger G., Piccardo P. et Matthiessen H., Dir., Woodhead Publishing, Cambridge, 41-76
- [68] Saheb M. (2009). Etude des mécanismes de corrosion à très long terme des objets ferreux en milieu anoxique: Apport des analogues archéologiques, *Thèse de l'Université de Université Paris Est*, pp. 198
- [69] Azoulay I., Rémazeilles C. et Refait P. Determination of standard Gibbs free energy of formation of chukanovite and Pourbaix diagrams of iron in carbonated media, *Corrosion Science*,
- [70] Lee T. R. et Wilkin R. T. (2010). Iron hydroxy carbonate formation in zerovalent iron permeable reactive barriers: Characterization and evaluation of phase stability, *Journal of Contaminant Hydrology*, **116**, 47-57
- [71] Michelin A. (2011). *Thèse de l'Université de Pierre et Marie Curie*, pp. 318
- [72] Libourel G., Verney-Carron A., AndreasMorlok, Gin S., Sterpenich J., Michelin A., Neff D. et Dillmann P. (2011). The use of natural and archeological analogues for understanding the long-term behavior of nuclear glasses, *Comptes Rendus de l'Académie des Sciences, Géoscience*,
- [73] Chitty W.-J., Berger P., Dillmann P. et L'Hostis V. (2008). Long-term corrosion of rebars embedded in aerial and hydraulic binders - Mechanisms and crucial physico-chemical parameters, *Corrosion Science*, **50**, 2117-2123

- [74] Watkinson D. et Lewis M. R. T. (2008). Dessicated storage of chloride-contaminated iron: study of the effects of loss of environmental control, *Heritage Microbiology and Science: Microbes, Monuments and Maritime Materials*, May E., Jones M. et Mitchell J., Eds., 279-289
- [75] Saheb M., Marsal F., Matthiesen H., Neff D., Dillmann P. et Pellegrini D. (2011). Fluctuation of redox conditions in a waste disposal cell: characterisation of the corrosion layers formed on archaeological analogues, *Corrosion Engineering Science and Technology*, **46**, 199-204
- [76] Neff D., Dillmann P., Decostes M. et Beranger G. (2006). Corrosion of iron archaeological artefacts in soil: Estimation of the average corrosion rates involving analytical techniques and thermodynamic calculations, *Corrosion Science*, **48**, 2947–2970
- [77] 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*, 267-274
- [78] Crolet J.-L., Thevenot N. et Nescic S. (1998). Role of conductive corrosion products in the protectiveness of corrosion layers, *Corrosion*, **54**, 194-203
- [79] Hoerlé S., Mazaudier F., Dillmann P. et Santarini G. (2004). Advances in Understanding Atmospheric Corrosion of Iron II - Mechanistic Modelling of Wet-Dry Cycles, *Corrosion Science*, **46**, 1431-1465
- [80] Stratmann M. (1987). The investigation of the corrosion properties of metals, covered with adsorbed electrolyte layers- a new experimental technique, *Corrosion Science*, **27**, 869-872
- [81] Stratmann M. (1990). The atmospheric corrosion of iron - A discussion of the physico-chemical fundamentals of this omnipresent corrosion process. Invited Review, *Ber. Bunsenges. Phys. Chem.*, **94**, 626-639
- [82] Stratmann M., Bohnenkamp K. et Engell H.-J. (1983). An electrochemical study of phase-transitions in rust layers, *Corrosion Science*, **23**, 969-985
- [83] Burger E., Monnier J., Berger P., Neff D., L'Hostis V., Perrin S. et Dillmann P. (2011). The long-term corrosion of mild steel in depassivated concrete: Localizing the oxygen reduction sites in corrosion products by isotopic tracer method, *Journal of Materials Research*, **26**, 3107-3115
- [84] Monnier J., Burger E., Berger P., Neff D., Guillot I. et Dillmann P. (2011). Localisation of oxygen reduction sites in the case of iron long term atmospheric corrosion, *Corrosion Science*, **53**, 2468-2473
- [85] Antony H., Legrand L., Maréchal L., Perrin S., Dillmann P. et Chaussé A. (2005). Study of lepidocrocite electrochemical reduction in neutral and slightly alkaline solutions at 25°C, *Electrochimica Acta*, **51**, 745-753
- [86] Antony H., Perrin S., Dillmann P., Legrand L. et Chaussé A. (2007). Electrochemical study of indoor atmospheric corrosion layers formed on ancient iron artefacts, *Electrochimica Acta*, **52**, 7754-7759
- [87] Chitty W.-J., Dillmann P. et L'HOSTIS V. (2005). Etude d'analogues archéologiques ferreux corrodés dans les liants aériens et hydrauliques. Application à la prédiction de la corrosion à long terme des armatures métalliques de béton Armé. Etat d'avancement de la première année de thèse, 33
- [88] Huang X. F., Wang Q., Liu X. X., Yang S. H., Li C. X., Sun G., Pan L. Q. et Lu K. Q. (2009). Vibrational Dynamics of Water within Mesoporous Materials at Different Hydration Levels during Adsorption and Desorption Processes, *Journal of Physical Chemistry C*, **113**, 18768-18771
- [89] Benzerara K., Menguy N., Banerjee N. R., Tyliszczak T., Brown Jr G. E. et Guyot F. (2007). Alteration of submarine basaltic glass from the Ontong Java Plateau: A STXM and TEM study, *Earth and Planetary Science Letters*, **260**, 187-200
- [90] Miot J., Benzerara K., Morin G., Kappler A., Bernard S., Obst M., Féraud C., Skouri-Panet F., Guigner J.-M., Posth N., Galvez M., Brown Jr G. E. et Guyot F. (2009). Iron biomineralization by anaerobic neutrophilic iron-oxidizing bacteria, *Geochimica et Cosmochimica Acta*, **73**, 696-711

- [91] Miot J., Benzerara K., Obst M., Kappler A., Hegler F., Schadler S., Bouchez C., Guyot F. et Morin G. (2009). Extracellular Iron Biomineralization by Photoautotrophic Iron-Oxidizing Bacteria, *Applied and Environmental Microbiology*, **75**, 5586-5591
- [92] Dynes J. J., Tyliczszak T., Araki T., Lawrence J. R., Swerhone G. D. W., Leppard G. G. et Hitchcock A. P. (2006). Speciation and Quantitative Mapping of Metal Species in Microbial Biofilms Using Scanning Transmission X-ray Microscopy, *Environmental Science & Technology*, **40**, 1556-1565
- [93] van Aken P. A. et Liebscher B. (2002). Quantification of ferrous/ferric ratios in minerals: new evaluation schemes of Fe L 23 electron energy-loss near-edge spectra, *Physics and Chemistry of Minerals*, **29**, 188-200
- [94] Nestor González-Pereyra T. B., Stephanie A. Cretté, Philippe de Viviés, et Michael J. Drews P. M. (2010). The use of subcritical fluids for the stabilization of concreted iron artifacts, *Metal* **10**.
- [95] Kergourlay F., Remazeilles C., Neff D., Foy E., Conforto E., Guilminot E., Reguer S., Dillmann P., Nicot F., Mielcarek F., Rebiere J. et Refait P. (2011). Mechanisms of the dechlorination of iron archaeological artefacts extracted from seawater, *Corrosion Science*, **53**, 2474-2483
- [96] Ikushima Y., Hatakeda K., Saito N. et Arai M. (1998). An in situ Raman spectroscopy study of subcritical and supercritical water: The peculiarity of hydrogen bonding near the critical point, *The Journal of Chemical Physics*, **108**, 5855-5860
- [97] Pan Z., Chou I. M. et Burruss R. C. (2009). Hydrolysis of polycarbonate in sub-critical water in fused silica capillary reactor with in situ Raman spectroscopy, *Green Chemistry*, **11**,
- [98] Simonet V., Calzavara Y., Hazemann J. L., Argoud R., Geaymond O. et Raoux D. (2002). X-ray absorption spectroscopy studies of ionic association in aqueous solutions of zinc bromide from normal to critical conditions, *The Journal of Chemical Physics*, **117**, 2771-2781
- [99] Smart N. R., Rance A. P. et Werme L. O. (2008). The effect of radiation on the anaerobic corrosion of steel, *Journal of Nuclear Materials*, **379**, 97-104
- [100] Cuba V., Silber R., Múcka V., Pospíšil M., Neufuss S., Bárta J. et Vokál A. (2011). Radiolytic formation of ferrous and ferric ions in carbon steel - deaerated water system, *Radiation Physics and Chemistry*, **80**, 440-445
- [101] Guimbretière G., Canizares A., Simon P., Tobon-Correa Y. A., Ammar M. R., Corbel C. et Barthe M. F. (2011). In-Situ Raman Observation of the First Step of Uranium Dioxide Weathering Exposed to Water Radiolysis, *Spectroscopy Letters*, **44**, 570-573
- [102] Esnault L., Jullien M., Mustin C., Bildstein O. et Libert M. (2011). Metallic corrosion processes reactivation sustained by iron-reducing bacteria: Implication on long-term stability of protective layers, *Physics and Chemistry of the Earth, Parts A/B/C*, **36**, 1624-1629
- [103] Lee S. H., Lee I. S. et Roh Y. (2003). Biomineralization of a poorly crystalline Fe(III) oxide, akaganeite, by an anaerobic Fe(III)-reducing bacterium (*Shewanella alga*) isolated from marine environment, *Geosciences Journal*, **7**, 217-226
- [104] Lemaitre C., Pébère N. et Festy D. (1998). Biodétérioration des matériaux, Eds., EDP Sciences, Paris, 310
- [105] Chambers L. A. et Trudinger P. A. (1979). Microbiological fractionation of stable sulfur isotopes: A review and critique, *Geomicrobiology Journal*, **1**, 249-293
- [106] Kemp A. L. W. et Thode H. G. (1968). The mechanism of the bacterial reduction of sulphate and of sulphite from isotope fractionation studies, *Geochimica et Cosmochimica Acta*, **32**, 71-91
- [107] Gobinet C., Vrabie V., Piot O. et Manfait M. (2008). Prétraitements et méthodes de séparation de sources pour l'analyse des spectres Raman issus d'échantillons biologiques, *IRBM*, **29**, 13-19
- [108] Duponchel L., Elmi-Rayaleh W., Ruckebusch C. et Huvenne J. P. (2003). Multivariate Curve Resolution Methods in Imaging Spectroscopy: Influence of Extraction Methods and Instrumental Perturbations, *Journal of Chemical Information and Computer Sciences*, **43**, 2057-2067

- [109] Piqueras S., Duponchel L., Tauler R. et de Juan A. (2011). Resolution and segmentation of hyperspectral biomedical images by Multivariate Curve Resolution-Alternating Least Squares, *Analytica Chimica Acta*, **705**, 182-192
- [110] Ruckebusch C., Duponchel L., Huvenne J. P., Caudron A., Boilet L., Cornard J. P., Merlin J. C. et de Juan A. (2005). Chemometric strategies for the study of the complexation of Al(III) ions with model molecule of humic substances from UV-vis data sets, *Analytica Chimica Acta*, **544**, 337-344
- [111] Ruckebusch C., Duponchel L., Huvenne J. P. et Saurina J. (2004). Matrix merging arrangements for the study protein dynamics by time-resolved step-scan Fourier transform infrared spectroscopy and multivariate curve resolution, *Analytica Chimica Acta*, **515**, 183-190
- [112] Devos O. et Duponchel L. (2011). Parallel genetic algorithm co-optimization of spectral pre-processing and wavelength selection for PLS regression, *Chemometrics and Intelligent Laboratory Systems*, **107**, 50-58
- [113] Laxalde J., Ruckebusch C., Devos O., Caillol N., Wahl F. et Duponchel L. (2011). Characterisation of heavy oils using near-infrared spectroscopy: Optimisation of pre-processing methods and variable selection, *Analytica Chimica Acta*, **705**, 227-234
- [114] Klossa J., Daliphard S., Troussard X., Vielh P., Manfait M., Angulo J., Flandrin G., Beljebbar A., Untereiner V., Happillon T., Gobinet C., Velasco-Forero S., Roux S., Saada V., Dagiral R., Coomans V., Froigneux E., Rideau P. et Vievard A. (2011). La biophotonique au service de l'identification de marqueurs pronostiques intracellulaires, *IRBM*, **32**, 72-75

CV Détaillé

Delphine Neff

née le 1^{er} février 1976
française

Adresses

Professionnelle

CEA Saclay, bat 637
91191 Gif/Yvette
Tel (+33) 01 69 08 33 40
Fax (+33) 06 72 65 69 23
delphine.neff@cea.fr

Personnelle

6, rue Ordener
75018 Paris

Ingénieur-chercheur CEA depuis novembre 2006

SIS2M/LAPA, CEA/CNRS UMR3299

Compréhension des processus d'altération sur le long terme des aciers et du verre

Cursus

- 2005-2006 **Post-doctorat** au Laboratoire Pierre Süe, CEA/CNRS, UMR 9956
Interactions verre-fer sur le long terme
- 2004-2005 **Post-doctorat** au Laboratoire de Dynamique, Interactions et Réactivités
LADIR, UMR 7075, financement CNRS
Mécanismes de corrosion du fer en milieu atmosphérique, investigation à
l'aide de la spectroscopie Raman
- 2004 **Post-doctorat** à l'**Indian Institute of Technology of Kanpur**, Inde,
financement sur programme Lavoisier de l'Egide/Ministère des Affaires
Etrangères
Corrosion d'objets archéologiques en atmosphère – Caractérisation des
produits de corrosion par **spectroscopie électrochimique**
- 2003** **Docteur de l'Université de Technologie de Compiègne**
Mention très honorable avec les félicitations du jury (20 nov 2003)
- 2000-2003 : **Thèse de doctorat** cofinancée ANDRA/CEA et réalisée au **laboratoire Pierre**
Süe (CEA/CNRS, UMR 9956)
Codirigée par Philippe Dillmann (CNRS) et Gérard Béranger (UTC)
Intitulé : **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 analyses
Thèse en ligne : <http://tel.archives-ouvertes.fr/tel-00008604/fr/>

1999-2000	DEA de Physique appliquée à l'archéologie à l'université Bordeaux III Mention bien
1996-99	Diplômée Ingénieur de l'École Supérieure de l'Énergie et des Matériaux (ESEM) à Orléans
1998-99	Échange Erasmus : semestre à l' Université de Technologie de Darmstadt en Allemagne dans le département de l'élaboration des Matériaux
1993	Bac C, mention AB

Expériences professionnelles et en laboratoire

Janvier-juin 2000	Stage de DEA au Laboratoire Pierre Süe (CEA/CNRS) : étude du comportement du phosphore dans les procédés anciens de réduction du minerai de fer
Avril-août 1999	Projet de fin d'étude au Doerner Institut à Munich (Allemagne) : analyse qualitative et quantitative des réactions d'une famille de pigments jaune , les jaunes de plomb-étain (MEB/EDS et XRD)
Juin-août 1998	Projet d'étude en entreprise chez Degussa à Hanau (Allemagne) : fabrication et caractérisation de pots catalytiques diesel
Juillet 1997	Stage dans l'unité de production de polymères d' Elf Atochem à Bonn (Allemagne)
Août 1996	Emploi temporaire de vacances au centre de recherche et d'analyse d'Elf Atochem à Pierre Bénite (Rhône)

Encadrement

Co-encadrement de post-doc

2012 -	Gentaz Lucile , Influence des produits de corrosion anciens sur l'altération du verre nucléaire (financement ANDRA)
2012 -	Perez Andréa , Influence de l'activité microbologique sur la corrosion du fer en milieu argileux (financement IRSN)
2011 – 2012	Drouet Emeline , Mécanismes de corrosion en milieu anoxique (financement ANDRA)
2009 – 2011	Burger Emilien , Mécanismes de corrosion sur le long terme en milieux insaturés (financement CEA)

Co-encadrement d'étudiants de troisième cycle

2011 -	Bouchar Marie , Influence des polluants sur la corrosion atmosphérique de l'acier Thèse de doctorat Ecole Polytechnique Financement Ecole Polytechnique
2010-	Badet Hugues , Corrosion de l'acier sous irradiation, stabilité des phases formées en milieu anoxique sur le long terme Thèse de doctorat UPMC Co-financement CNRS/CEA
2008 – 2012	Kergourlay Florian , Déchloration d'objets archéologiques ferreux Thèse de doctorat Université de Créteil Paris Est , soutenance le 19 avril 2012 Co-financement CNRS/synchrotron Soleil
2008 – 2011	Michelin Anne , Altération pluriséculaire des systèmes verre/fer en milieu anoxique : apport des analogues archéologiques à la compréhension des mécanismes Thèse de doctorat UPMC, soutenue le 21 novembre 2011 Financement CEA
2006 – 2009	Saheb Mandana , Les analogues archéologiques ferreux pour la compréhension des mécanismes de corrosion multiséculaire en milieu anoxique Thèse de doctorat Université de Créteil Paris Est, soutenue le 3 décembre 2009 Co-financement ANDRA/CEA

Encadrements d'étudiants de second cycle

2011	Bouchar Marie , Étude de la corrosion du fer sur les tirants de la cathédrale de Bourges (13ème siècle) Caractérisation des systèmes de corrosion - Apports à la compréhension des mécanismes de corrosion sur le long terme Master Physique et applications Spécialité « Sciences des Matériaux et des Nano-objets », UPMC/Ecole Polytechnique
2010	Provent Elise , Etude du système de corrosion des armatures de la cathédrale d'Orléans Master Science et Génie de l'Environnement, Université de Créteil Paris Est
2010	Roussy Julien , Influence de la radiolyse de l'eau sur les phénomènes de corrosion à long terme en vue de l'entreposage et du stockage des déchets radioactifs Projet de fin d'étude de l'Ecole Nationale Supérieure de Chimie de Lille
2009	Beaumont Audrey , Mécanisme de déchloration - Variation de la teneur en chlore dans les phases DUT Mesures Physiques d'Orsay
2008	Kergourlay Florian , Optimisation de la déchloration d'objets archéologiques ferreux Master Science et Génie de l'Environnement, Université de Créteil Paris Est
2008	Trigance Charlotte , Etude de la corrosion dans les liants des armatures métalliques des monuments des 18 et 19 ^e siècles Master Science et Génie de l'Environnement, Université de Créteil Paris Est
2007	Meguelatti Medhi , Compréhension des mécanismes de déchloration d'objets archéologiques ferreux corrodés en milieu marin Projet de fin d'étude, Ecole Nationale Supérieure d'Electrochimie et d'Electrometallurgie de Grenoble
2006	Ang Rémi , Corrosion des armatures dans les bétons DUT Mesures Physiques d'Orsay

2006	Raboin Mickaël , Corrosion dans les sols anoxiques DUT Mesures Physiques d'Orsay
2005	Klecha Emilie , Altération à long terme des systèmes silicate en contact avec des alliages ferreux – Etude d'objets archéologiques Master Sciences et Technologie 2ème année, Université Paris VI
2005	Guillaume Patrick , Corrosion atmosphérique des aciers faiblement alliés – Caractérisation des produits de corrosion, Stage deuxième année DUT Mesures Physiques de Metz
2004	Chaturvedi Rakhi , Material and electrochemical characterisation of iron produced on modern bloomery furnace Project report for the Bachelor of Technology degree, Indian Institute of Technology of Kanpur, India
2003	Wasjsgros Emilie , Contribution à l'étude de la corrosion à très long terme d'aciers non ou faiblement alliés; apport des analogues archéologiques ferreux Projet de fin d'étude, Université de Technologie de Compiègne
2002	L'héritier Maxime, Approches typologique et archéométallurgique du fer à cheval médiéval Maîtrise d'Histoire des Techniques, Université Paris I- Panthéon-Sorbonne
2001	Wimmers Leslie , Caractérisation des produits de corrosion d'analogues archéologiques ferreux DUT Mesures Physiques d'Orsay

Enseignement

2009 -	Chargée d'enseignement à l'Université Créteil – Paris Est, Master MAPE, spécialité SGE, module « corrosion des métaux » (9h/an).
2001 - 2003	Chargée de TP à l'Université de Technologie de Compiègne/UTC - élèves ingénieurs de l'option matériaux (40h).
2005	Chargée des TD de cristallographie, IUT de chimie de Créteil-Vitry (20h).

Soutiens de la recherche

2006 -	Collaborations avec participation financière avec le CEA/DEN
2011 - 2014	Projet sur financement ANDRA Corrosion en milieu anoxiques
2011 – 2013	Projet sur financement IRSN Influence des processus microbiologiques sur la corrosion en milieu anoxique
2011 - 2012	AIR Archéométrie, financement CNRS Analyse par des méthodes statistiques de scories archéologiques
2008 - 2011	Projet Fecomeda, financement région Centre, coordonné par IRAMAT UMR5060 et SIS2M/LAPA Le fer dans les Monuments historiques
2005 - 2008	Projet ANR Arcor coordonnée par le Laboratoire Pierre Süe UMR9956 Corrosion des objets archéologiques ferreux sur le très long terme

2006 - 2008	Projet PNRC Odéfa (Ministère de la Culture), coordonné par le Laboratoire Pierre Süe (UMR9956) Déchloration d'objets archéologiques ferreux
2005 - 2007	Projet PNRC (Ministère de la Culture), coordonné par le Laboratoire Pierre Süe (UMR9956) Corrosion des armatures métalliques dans les bétons armés de monuments historiques
2004 - 2006	Projet PNRC (Ministère de la Culture), coordonné par le Laboratoire Pierre Süe (UMR9956) Corrosion des éléments de structure métalliques en acier dans les cathédrales

Prix

2005	Poster GMPCA / Groupe de Méthodes Pluridisciplinaires Contribuant à l'Archéologie
------	---

Membre d'organisations internationales

International Council Of Museum depuis 2008

Animations scientifiques

2005	Organisation du colloque du GMPCA (Groupe de Méthodes Pluridisciplinaires Contribuant à l'Archéologie) tenu du 19 au 22 avril à l'INSTN à Gif/Yvette
------	---

Langues pratiquées

Anglais, Allemand : lu, parlé, écrit

Hindi, Japonais : notions

Liste des publications et des communications

Thèse

- Neff D. Apport des analogues archéologiques à l'estimation des vitesses moyennes et à l'étude des mécanismes de corrosion à très long terme des aciers non alliés dans les sols
Thèse de l'Université de Technologie de Compiègne, 2003, 360 p.,
Texte en ligne : <http://tel.archives-ouvertes.fr/tel-00008604/fr/>

Revues à comité de lecture

- Saheb, M, Berger, P, Raimbault, L, Neff, D and Dillmann, P (2012) Investigation of iron long-term corrosion mechanisms in anoxic media using deuterium tracing. *Journal of Nuclear Materials* **423**, 61-66.
- Dehoux, A, Bouchelaghem, F, Berthaud, Y, Neff, D and L'Hostis, V (2012) Micromechanical study of corrosion products layers. Part I: Experimental characterization. *Corrosion Science* **54**, 52-59.
- Dillmann, P., Desaulty, A.-M., Leroy, S., Arranda, R., Lechevallier, G., Neff, D., Bauvais, S., Vega, E. and Téreygeol, F. (sous presse) Early Walloon refining process: first experimental restitution and metallographic analyses. *La Metallurgia Italiana*.
- L'Hostis, V, Millard, A, Perrin, S, Burger, E, Neff, D and Dillmann, P (2011) Modelling the corrosion-induced cracking of reinforced concrete structures exposed to the atmosphere. *Materials and Corrosion* **62**, 943-947.
- Burger, E, Monnier, J, Berger, P *et al.* (2011) The long-term corrosion of mild steel in depassivated concrete: Localizing the oxygen reduction sites in corrosion products by isotopic tracer method. *Journal of Materials Research* **26**, 3107-3115.
- Burger, E., Fénart, M., Perrin, S., Neff, D. and Dillmann, P. (2011) Use of the gold markers method to predict the mechanisms of iron atmospheric corrosion. *Corrosion Science* **53**, 2122-2130.
- De Combarieu, G., Schlegel, M., Neff, D., Foy, E., Vantelon, D., Barboux, P. and Gin, S. (2011) Glass-iron-clay interactions in a radioactive waste geological disposal: An integrated laboratory-scale experiment. *Applied Geochemistry* **26**, 65-79.
- Kergourlay, F., Remazeilles, C., Neff, D., Foy, E., Conforto, E., Guilminot, E., Reguer, S., Dillmann, P., Nicot, F., Mielcarek, F., Rebiere, J. and Refait, P. (2011) Mechanisms of the dechlorination of iron archaeological artefacts extracted from seawater. *Corrosion Science* **53**, 2474-2483.
- Libourel, G., Verney-Carron, A., AndreasMorlok, Gin, S., Sterpenich, J., Michelin, A., Neff, D. and Dillmann, P. (2011) The use of natural and archeological analogues for understanding the long-term behavior of nuclear glasses. *Comptes Rendus de l'Académie des Sciences, Géoscience*.
- Monnier, J., Bellot-Gurlet, L., Baron, D., Neff, D., Guillot, I. and Dillmann, P. (2011) A methodology for Raman structural quantification imaging and its application to iron indoor atmospheric corrosion products. *Journal of Raman Spectroscopy*, 23-42.
- Monnier, J., Burger, E., Berger, P., Neff, D., Guillot, I. and Dillmann, P. (2011) Localisation of oxygen reduction sites in the case of iron long term atmospheric corrosion. *Corrosion Science* **53**, 2468-2473.
- Saheb, M., Marsal, F., Matthiesen, H., Neff, D., Dillmann, P. and Pellegrini, D. (2011a) Fluctuation of redox conditions in a waste disposal cell: characterisation of the corrosion layers formed on archaeological analogues. *Corrosion Engineering Science and Technology* **46**, 199-204.
- Saheb, M., Neff, D., Bataillon, C., Foy, E. and Dillmann, P. (2011b) Copper tracing to determine the micrometric electronic properties of a thick ferrous corrosion layer formed in an anoxic medium. *Corrosion Science* **53**, 2201-2207.
- Saheb, M., Neff, D., Bellot-Gurlet, L. and Dillmann, P. (2011c) Raman study of a deuterated iron hydroxycarbonate to assess long-term corrosion mechanisms in anoxic soils. *Journal of Raman Spectroscopy* **42**, 1100-1108.

- Burger, E., Legrand, L., Neff, D., Faiz, H., Perrin, S., L'Hostis, V. and Dillmann, P. (2010) In situ structural characterisation of non-stable phases involved in atmospheric corrosion of ferrous heritage artefacts. *Corrosion Engineering Science and Technology* **45**, 395-399.
- Demoulin, A., Trigrance, C., Neff, D., Foy, E., Dillmann, P. and L'Hostis, V. (2010) The evolution of the corrosion of iron in hydraulic binders analysed from 46- and 260-year-old buildings. *Corrosion Science* **52**, 3168-3179.
- Monnier, J., Neff, D., Réguer, S., Dillmann, P., Bellot-Gurlet, L., Leroy, E., Foy, E., Legrand, L. and Guillot, I. (2010a) A corrosion study of the ferrous medieval reinforcement of the Amiens cathedral. Phase characterisation and localisation by various microprobes techniques. *Corrosion Science* **52**, 695-710.
- Monnier, J., Réguer, S., Vantelon, D., Dillmann, P., Neff, D. and Guillot, I. (2010b) X-rays absorption study on medieval corrosion layers for the understanding of very long-term indoor atmospheric iron corrosion. *Applied Physics A: Materials Science & Processing* **99**, 399-406.
- Kergourlay, F., Guilminot, E., Neff, D., Remazeilles, C., Reguer, S., Refait, P., Mirambet, F., Foy, E. and Dillmann, P. (2010) Influence of corrosion products nature on dechlorination treatment: case of wrought iron archaeological ingots stored 2 years in air before NaOH treatment. *Corrosion Engineering Science and Technology* **45**, 407-413.
- Neff, D., Harnisch, J., Beck, M., L'Hostis, V., Goebels, J. and Meinel, D. (2010a) Morphology of corrosion products of steel in concrete under macro-cell and self-corrosion conditions. *Materials and Corrosion* **62**, 861-871.
- Neff, D., Saheb, M., Monnier, J., Perrin, S., Descostes, M., L'Hostis, V., Crusset, D., Millard, A. and Dillmann, P. (2010b) A review of the archaeological analogue approaches to predict the long-term corrosion behaviour of carbon steel overpack and reinforced concrete structures in the French disposal systems. *Journal of Nuclear Materials* **402**, 196-205.
- Rémazeilles, C., Neff, D., Saheb, M., Guilminot, E., Tran, K., Bourdoiseau, J. A., Sabot, R., Jeannin, M., Matthiesen, H., Dillmann, P. and Refait, P. (2010) Microbiologically influenced corrosion of archaeological artefacts; characterisation of iron(II) sulphides by Raman spectroscopy. *Journal of Raman Spectroscopy* **41**, 1135-1143.
- Saheb, M., Descostes, M., Neff, D., Matthiesen, H., Michelin, A. and Dillmann, P. (2010a) Iron corrosion in an anoxic soil: Comparison between thermodynamic modelling and ferrous archaeological artefacts characterised along with the local in situ geochemical conditions. *Applied Geochemistry* **25**, 1937-1948.
- Saheb, M., Neff, D., Demory, J., Foy, E. and Dillmann, P. (2010c) Characterisation of corrosion layers formed on ferrous artefacts buried in anoxic media. *Corrosion Engineering Science and Technology* **45**, 381-387.
- Bellot-Gurlet, L., Neff, D., Réguer, S., Monnier, J., Saheb, M. and Dillmann, P. (2009) Raman Studies of Corrosion Layers Formed on Archaeological Irons in Various Media. *Journal of Nano Research* **8**, 147-156.
- L'Hostis, V., Neff, D., Bellot-Gurlet, L. and Dillmann, P. (2009) Characterization of long-term corrosion of rebars embedded in concretes sampled on French historical buildings aged from 50 to 80 years. *Materials and Corrosion* **60**, 93-98.
- Rémazeilles, C., Neff, D., Kergourlay, F., Foy, E., Conforto, E., Guilminot, E., Reguer, S., Refait, P. and Dillmann, P. (2009) Mechanisms of long-term anaerobic corrosion of iron archaeological artefacts in seawater. *Corrosion Science* **51**, 2932-2941.
- Saheb, M., Neff, D., Dillmann, P., Matthiesen, H., Foy, E. and Bellot-Gurlet, L. (2009) Multisecular corrosion behaviour of low carbon steel in anoxic soils: Characterisation of corrosion system on archaeological artefacts. *Materials and Corrosion* **60**, 99-105.
- Monnier, J., Legrand, L., Bellot-Gurlet, L., Foy, E., Reguer, S., Rocca, E., Dillmann, P., Neff, D., Mirambet, F., Perrin, S. and Guillot, I. (2008) Study of archaeological artefacts to refine the model of iron long-term indoor atmospheric corrosion. *Journal of Nuclear Materials* **379**, 105-111.
- Saheb, M., Neff, D., Descostes, M. and Dillmann, P. (2008a) Inferences from a corrosion study of Iron archeological artefacts in anoxic soils. *Geochimica et Cosmochimica Acta* **72**, A818-A818.
- Saheb, M., Neff, D., Dillmann, P., Matthiesen, H. and Foy, E. (2008b) Long-term corrosion behaviour of low-carbon steel in anoxic environment: Characterisation of archaeological artefacts. *Journal of Nuclear Materials* **379**, 118-123.
- Neff, D., Vega, E., Dillmann, P., Bellot-Gurlet, L., Descostes, M. and Béranger, G. (2007b) Contribution of iron archaeological artefacts to the estimation of average corrosion rates and the long term corrosion mechanisms of low carbon steel buried in soil. In *Corrosion of metallic heritage artefacts: investigation, conservation and prediction for long term behaviour*, Dillmann, P., Béranger, G., Piccardo, P. and Matthiessen, H. eds, pp. 41-76. Woodhead Publishing, Cambridge.

- Neff, D., Bellot-Gurlet, L., Dillmann, P., Reguer, S. and Legrand, L. (2006a) Raman imaging of ancient rust scales on archaeological iron artefacts for long-term atmospheric corrosion mechanisms study. *Journal of Raman Spectroscopy* **37**, 1228-1237.
- Neff, D., Dillmann, P., Decostes, M. and Beranger, G. (2006b) Corrosion of iron archaeological artefacts in soil: Estimation of the average corrosion rates involving analytical techniques and thermodynamic calculations. *Corrosion Science* **48**, 2947–2970.
- Neff, D. and Balasubramaniam, R. (2005) Bhavani Sankar - The forge welded iron cannon at Jhansi fort. *Indian Journal of History of Science* **40**, 349-369.
- Neff, D., Dillmann, P., Bellot-Gurlet, L. and Beranger, G. (2005a) Corrosion of iron archaeological artefacts in soil: characterisation of the corrosion system. *Corrosion Science* **47**, 515-535.
- Neff, D., Reguer, S., Bellot-Gurlet, L., Dillmann, P. and Bertholon, R. (2004d) Structural characterization of corrosion products on archaeological iron. An integrated analytical approach to establish corrosion forms. *Journal of Raman Spectroscopy* **35**, 739-745.
- Neff, D., Dillmann, P., L'Héritier, M. and Querrien, A. (2004b) 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* **XXXIV**, 133-146.
- Dillmann, P., Neff, D., Mazaudier, F., Hoerl, S., Chevallier, P. and Beranger, G. (2002a) Characterisation of iron archaeological analogues using micro diffraction under synchrotron radiation. Application to the study of long term corrosion behaviour of low alloy steels. *Journal de Physique IV* **12**, 393-408.
- Dillmann, P., Neff, D., Vega, E. and Fluzin, P. (2002b) Etude des objets archéologiques ferreux pour la compréhension de la corrosion à très long terme. *Helvetica Archaeologica* **33**, 90-99.
- Neff, D., Pons, E., Dillmann, P., Lemaitre, C., David, D. and Béranger, G. (2003c) Nouvelle approche pour l'étude des mécanismes de la corrosion des analogues archéologiques ferreux - Apport de l'électrochimie et de méthodes spectroscopiques (μ Raman et μ XRD). In *2002 Recherches pour le stockage des déchets Bilan des études et travaux 2002*, pp. 157-163. ANDRA, Chatenay Malabry.
- Neff, D. and Dillmann, P. (2001) Phosphorus localisation and quantification in archaeological iron artefacts by micro-PIXE analyses. *Nuclear Instruments and Methods* **181**, 675-680.

Actes de conférences

- Neff, D., Dillmann, P., Burger, E., Demoulin, A. and L'Hostis, V. (2009) Thick corrosion layers in reinforced concrete: characterisation and properties - a review. Paper presented at the Long term performance of cementitious barriers and reinforced concrete in nuclear power plants and waste management NUCPERF 2009, Cadarache, 2009.
- Guilminot, E., Huet, N., Neff, D., Dillmann, P., Rémazeilles, C., Refait, P., Reguer, S., Bertrand, L., Nicot, F., Mielcarek, F., Rebière, J. and Mirambet, F. (2008) Dechlorination of archaeological iron artefacts: dechlorination efficiency assessment assisted by physico-chemical analytical high-tech methods. Paper presented at the 15th triennial conference of ICOM-CC, New Delhi, India, 2008.
- Dillmann, P., Monnier, J., Mirambet, F., Bellot-Gurlet, L. and Neff, D. (2008) Vers un diagnostic de l'altération des métaux ferreux du patrimoine. In *Actes du colloque Science des Matériaux du Patrimoine Culturel*, pp. 136-142.
- Reguer, S., Neff, D. and Dillmann, P. (2008) Understanding of the long-term degradation of archaeological and historic iron based artefacts: a general methodology based on the complementary use of microbeam physico-chemical techniques. Paper presented at the 15th triennial conference of ICOM-CC, New Delhi, India, 2008.
- Robinet, L., Neff, D., Bouquillon, A., Pagès-Camagna, S., Verney-Carron, A., Etcheverry, M. P. and Tate, J. (2008) Raman spectrometry, a non-destructive solution to the study of glass and its alteration. Paper presented at the 15th triennial conference of ICOM-CC, New Delhi, India, 2008.
- Reguer, S., Neff, D., Rémazeilles, C., E. Guilminot, Nicot, F., Pelé, C., Meguelati, M., Mirambet, F., Dillmann, P., Refait, P., Huet, N., Mielcarek, F., Rebière, J. and Bertrand, L. (2007b) Desalinisation of iron archaeological artefacts: understanding of chlorine removal mechanisms of the corrosion layers with the help of characterisation techniques. Paper presented at the Metal07, Amsterdam, 2007b.
- Dillmann, P., Desaulty, A.-M., Leroy, S., Arranda, R., Lechevallier, G., Arribet-Deroin, D., Neff, D., Bauvais, S., Vega, E., Bellot-Gurlet, L. and Tereygeol, F. (2007) Early Walloon refining process: first experimental restitution and metallographic analyses. In *Archaeometallurgy in Europe 2007. Actes de la 2ème conférence internationale, Grado et Aquileia (Italie)*. Associazione Italiana di Metallurgia, Aquileia.

- L'Hostis, V., Vincent, L., Praca, V., Neff, D. and Bellot-Gurlet, L. (2007) Characterization of long-term corrosion of rebars embedded in concretes from French Historical Buildings aged from 50 to 80 years. CD Rom proceedings, Freiburg, Germany, 9-13th sept.
- Monnier, J., Bellot-Gurlet, L., Legrand, L., Dillmann, P., Reguer, S., Neff, D. and Guillot, I. (2007b) The long term indoor atmospheric corrosion of iron: rust layer characterisation and electrochemical study. Paper presented at the Metal07, Amsterdam, 2007b.
- Monnier, J., Neff, D., Dillmann, P., Guillot, I., Rocca, E. and Mirambet, F. (2007c) The long term atmospheric corrosion of iron: influence of constitutive phases of the corrosion layers. Paper presented at the Eurocorr 2007, Freiburg, 2007c.
- Neff, D., Marie Victoire, E., L'Hostis, V., Cailleux, E., Vincent, L., Texier, A., Bellot-Gurlet, L. and Dillmann, P. (2007a) Preservation of historical buildings: understanding of corrosion mechanisms of metallic rebars in concrete. Paper presented at the Metal07, Amsterdam, 2007a.
- Saheb, M., Neff, D., Dillmann, P. and Matthiesen, H. (2007a) Long-term corrosion behaviour of low carbon steel in anoxic soils. Paper presented at the Metal07, Amsterdam, 2007a.
- Saheb, M., Neff, D., Dillmann, P. and Matthiesen, H. (2007b) Long-term corrosion behaviour of low carbon steel in anoxic soils approached by archaeological artefacts. Paper presented at the Eurocorr 2007, Freiburg, 2007b.
- Monnier, J., Guillot, I., Dillmann, P., Leroy, E., Neff, D., Bellot-Gurlet, L. and Legrand, L. (2006) Etude cristallographique et microstructurale des phases de corrosion développées sur des objets ferreux anciens. Paper presented at the Matériaux 2006, Dijon, 2006.
- Neff, D., Reguer, S., Dillmann, P., Mirambet, F., Bellot-Gurlet, L. and Legrand, L. (2005b) Long term atmospheric corrosion mechanisms : characterization of ancient rust scales on archaeological iron artifacts. Paper presented at the Eurocorr2005, Lisbonne, 2005b.
- Neff, D., Dillmann, P. and Beranger, G. (2003a) An analytical study of corrosion products formed on buried ferrous artefacts. Paper presented at the Prediction of long term corrosion behaviour in Nuclear Wastes System, Cadarache, 2003a.

Rapports internes

- Perrin, S., L'Hostis, V., Millard, A., Dillmann, P. and Neff, D. (2009) *Modélisation de la corrosion atmosphérique et de la corrosion dans les milieux cimentaires. Mise en place d'une approche commune*. CEA, Saclay.
- De Combarieu, G., Neff, D. and Foy, E. (2006) *Comportement du verre en champ proche : expériences intégrales et analyses microfaisceaux*, Report Note technique DTCD/SECM/2006/12. CEA/DEN/VRH/DTCD/SECM-NT.
- Neff, D. and Dillmann, P. (2006) *Etude des interactions verre/produits de corrosion. Apport des analogues archéologiques*. CEA Saclay.
- Neff, D., Descostes, M. and Dillmann, P. (2004a) *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*, Report NT DPC/SECR 04 - 15. CEA, Saclay.
- Boin, S., L'Hostis, V., Dillmann, P., Neff, D., Besnard, D., Blanc, C. and Cheniere, A. (2003) *Etude de la corrosion d'un fer ancien dans un liant hydraulique : exemple d'un échantillon de l'église de saint gervais, paris (17eme siecle). Comparaison critique avec les methodologies d'etude de la corrosion des analogues archeologiques ferreux dans les sols a dominante argileuse*. CEA/DPC, Saclay.