

## CONCLUSION

Afin d'appréhender le comportement du fer et de l'acier non allié à très long terme dans les sols, quarante objets de composition et de structure comparables ont été analysés. Ils ont été choisis car ils proviennent de milieux différents, mais a priori aéré, du fait de la relativement faible profondeur d'enfouissement. Un protocole analytique a été mis en place pour l'étude de ceux-ci. Les échantillons sont préparés pour obtenir des coupes transversales : cette préparation a l'avantage de mettre au jour sur le même échantillon les composantes du système de corrosion à savoir le matériau, les produits de corrosion et le milieu. Plusieurs observations et analyses sont effectuées successivement afin d'appréhender les caractéristiques de ce système selon trois critères fondamentaux :

1. La morphologie du système (observations visuelles à l'aide des microscopes optique et électronique à balayage)
2. La composition localement dans chaque domaine et sous-domaine du système (analyses élémentaires par EDS ou EPMA)
3. La structure, ainsi que la composition, localement pour chaque partie du système (caractérisation par microdiffraction des rayons X sous rayonnement synchrotron et par microspectroscopie Raman)

Afin de désigner par des expressions adaptées les composantes du système observé sur les coupes transversales, une terminologie a été mise en place. Le matériau et le milieu sont désignés respectivement par les termes de substrat métallique et sol. Les produits de corrosion

ont fait l'objet d'une distinction : selon leur localisation et leur morphologie, deux termes ont été adoptés. Les couches les plus proches du métal, d'aspect le plus dense ont été nommées « couches de produits denses » de corrosion (CPD). Les plus éloignées, caractérisées par la présence de composés du milieu tels que les grains de quartz, et dont la teneur moyenne en fer est supérieure à celle du milieu, mais inférieure à celle des CPD, sont désignés par le terme de « milieu transformé » (MT). Il a été mis en évidence que les limites du MT ne peuvent être clairement déterminées à ce jour que par l'établissement de profils moyennés de la teneur en fer.

Un premier résultat concerne l'influence potentielle de la composition du matériau sur le type de faciès de corrosion. Parmi les objets du corpus, les teneurs en carbone et en phosphore du substrat métallique peuvent atteindre l'un jusqu'à 0,8%<sub>mas</sub> et pour l'autre 0,5%<sub>mas</sub>. Ces éléments sont répartis de manière hétérogène dans un même objet d'une part, et sur l'ensemble des objets du corpus d'autre part. Cette disposition donne la possibilité de comparer la nature des produits de corrosion formés à partir de substrats métalliques de compositions différentes, dans un milieu identique. Les analyses ont conduit à la conclusion que ces différentes teneurs en carbone et en phosphore, dans la gamme des teneurs indiquées ci-dessus n'ont pas d'influence notable sur la formation et l'évolution des produits de corrosion.

D'un point de vue morphologique, les produits de corrosion se présentent sous forme d'avancées locales dans le métal d'une part et de couches régulières de produits de corrosion d'autre part. Deux causes liées à la structure du matériau ont été identifiées comme responsables de la corrosion localisée. La première est la corrosion intergranulaire qui semble due à la présence d'impuretés (Ca, Si, P...) aux joints de grain. Elle est généralement peu profonde, et bien inférieure au front de corrosion généralisée. La seconde est causée par la présence d'inclusions formées lors des procédés d'élaboration de l'objet. Lorsque le front de corrosion généralisée atteint une inclusion, les produits de corrosion pénètrent dans le métal le long de celle-ci. Ce phénomène peut conduire à des profondeurs de pénétration de la corrosion très importantes, qui induit dans certains cas la perforation du métal.

Les faciès de corrosion généralisée établis à partir des analyses nous ont conduit à distinguer deux ensembles. L'un est le faciès majoritaire observé sur l'ensemble des objets du corpus. L'autre est un système de corrosion particulier lié à des caractéristiques propres au milieu.

Commençons par examiner celui-ci : il regroupe un ensemble d'objets provenant exclusivement du site de Glinet. La zone de prélèvement a la particularité d'avoir été constamment saturée en eau (retenue d'eau) et en présence de matière organique (poutres). Les produits de corrosion identifiés sur les échantillons sont constitués de sidérite calcifiée (jusqu'à 4%<sub>mas</sub> de Ca), en contact avec le métal, ainsi que de liserés, en zone externe des CPD, constitués des éléments soufre, oxygène et fer. Le recoupement de ces informations avec des éléments de la bibliographie permettent de rapprocher ce type de faciès à certains cas avérés de corrosion bactérienne. Mais il est difficile de déterminer à quelle période et durant combien de temps cette corrosion a pu s'exercer. Dans ces produits de corrosion se trouve également régulièrement un liseré fin de magnétite, à peu près à égale distance entre le métal et le front de grains de quartz. Il est assez probable que ce liseré soit dû à une variation des conditions d'enfouissement qui a induit la formation de celui-ci sur tous les objets de la zone. Il est difficile de conclure plus avant par manque de données sur l'évolution des caractéristiques du milieu. L'ensemble des observations effectuées sur ces objets permet néanmoins de montrer que dans ces conditions particulières de corrosion, ceux-ci ne présentent pas une altération accrue par rapport aux autres objets du corpus.

Revenons au faciès de corrosion identifié sur les objets de Cabaret, Montbaron, Avrilly et dans une certaine mesure de Montreuil en Caux. Il est formé d'une couche de goethite, phase principale de la couche, en contact avec le métal et qui contient des marbrures plus claires, longilignes et plutôt parallèles à l'interface métal/produits de corrosion. Ces liserés ne sont pas reliés entre eux et sont constitués de magnétite et parfois de maghémite. Ils ne rejoignent ni le substrat métallique, ni le front de grain de quartz qui marque la limite entre les CPD et le MT. Des fissures apparaissent régulièrement dans les CPD, de largeurs variant de quelques micromètres à quelques dizaines de micromètres, et orientées parallèlement ou perpendiculairement à l'interface métal/produits de corrosion. Ce faciès présente parfois quelques variantes, dont la plus fréquente inclut une bande de sidérite à l'interface métal/produits de corrosion, au contact de la couche de goethite. Ils se rapprochent de ceux observés sur des éprouvettes d'aciers hypoeutectoïdes immergés quelques mois en eau de mer et rapportés par la bibliographie. Il s'avère que des produits exogènes sont localisés dans les CPD. Les principaux d'entre eux sont des carbonates soit mixtes de calcium et de fer, soit identifiés comme étant de la calcite. Des phosphates mixtes de fer et de calcium sont également à plusieurs reprises détectés. Enfin le chlore est un élément qui est détecté à l'interface métal/produits de corrosion. Ces informations indiquent que ces éléments,

provenant du milieu extérieur, migrent à travers les produits de corrosion, certainement par diffusion dans les pores et les fissures formées au cours du processus de corrosion. Ils peuvent dans certaines conditions précipiter dans les cavités des CPD lors de l'enfouissement.

Sur l'ensemble des objets du corpus, les phases identifiées entre les grains de quartz dans le MT sont constituées de goethite et parfois d'hématite. Cependant il a toujours été difficile de les identifier par les techniques d'analyse structurale qui ont été mises en œuvre ( $\mu$ XRD et  $\mu$ Raman). En effet, dans ces zones, les produits de corrosion ont un mode de cristallisation différent. Ainsi, la goethite contenue dans les CPD et le MT n'a pas la même réponse aux analyses structurales : ceci peut être dû à une différence de mécanisme de formation de cette phase.

Il semble que ce faciès soit l'aboutissement d'une évolution lente du système de corrosion en milieu aéré du fer. Cette hypothèse est renforcée par le fait que les objets entièrement corrodés présentent également ce type de faciès.

Afin de cerner le comportement en solution des phases identifiées, il a été fait appel à des calculs thermodynamiques. Les solubilités de la goethite, la magnétite et la sidérite ont été calculées en fonction du pH et du potentiel. Ces calculs montrent que la sidérite est une phase très soluble, quelles que soient les conditions du milieu, et notamment la teneur en carbonate du milieu. Ce résultat est étonnant lorsqu'il est confronté aux faciès de corrosion des objets de Glinet qui contiennent de la sidérite dans un milieu saturé en eau. Il paraît certain que dans ce cas, d'autres paramètres interviennent pour diminuer la solubilité de cette phase liés aux conditions spécifiques d'enfouissement (sidérite contenant du calcium, forte teneur en fer dans le milieu d'enfouissement). La magnétite, et surtout la goethite sont des phases peu solubles, voire très peu solubles pour une gamme de pH compris entre 6 et 8 et des potentiels oxydants. En revanche, en conditions très réductrices, ces deux phases voient leur solubilité augmenter.

A partir de l'ensemble des données recueillies d'une part au cours des analyses et d'autre part par les calculs thermodynamiques, des hypothèses de mécanisme de corrosion à long terme des aciers hypoeutectoïdes ont été émises en sol aéré. Elles sont basées sur un modèle simplifié des CPD comprenant majoritairement de la goethite, ainsi que des liserés de magnétite. Les développements effectués montrent que ces faciès de corrosion ne peuvent être

obtenus, que s'il est tenu compte du rôle des fissures qui se forment au cours des processus de corrosion. Ces fissures peuvent être induites par des contraintes exercées soit par le milieu, soit par la croissance des produits de corrosion. Dans les cavités ainsi formées dans la couche de goethite préalablement existante, la magnétite peut alors précipiter à partir des ions fer qui diffusent en phase liquide dans la couche, lorsque les conditions potentiel-pH à l'intérieur de celles-ci correspondent à celle du domaine de stabilité de cette phase. En ce qui concerne la formation du MT, la probable petite taille des grains des phases qui le composent d'une part, et la décroissance progressive de la teneur moyenne en fer systématique de ce domaine d'autre part semblent indiquer une formation différente de ces phases. Ainsi, le MT pourrait être le résultat d'une succession de dissolution des produits de corrosion déjà formés, soit dans les CPD, soit dans le MT, puis d'une migration des espèces dissoutes du fer dans les solutions du sol, à travers les porosités de la couche, par diffusion ou convection et d'une reprécipitation de celles-ci dans le MT ou dans le sol. Le sol est progressivement englobé dans le MT.

Le deuxième volet de cette étude concerne un aspect plus technologique : l'estimation de vitesses de corrosion des analogues archéologiques enfouis sur le long terme. Une méthode analytique a été mise en place : elle repose sur la mesure des épaisseurs des CPD et du MT et leur conversion en épaisseur équivalente de métal. Cependant, elle ne prend pas en compte la quantité de fer non détectable qui a peut-être migré dans le sol à une distance infinie. Une estimation de celle-ci a été établie à partir des solubilités de la goethite et de la magnétite calculées à différentes valeurs de potentiel et de pH. D'après ces calculs, la quantité de fer contenue dans le sol est négligeable par rapport à celle des CPD et du MT si l'on considère les faciès formés de goethite et de magnétite en milieu oxydant comme c'est le cas de la majorité des objets de notre corpus. Les vitesses maximum obtenues sont de l'ordre de 4  $\mu\text{m}/\text{an}$  pour l'ensemble des objets archéologiques du corpus. Ces valeurs sont faibles au regard des données établies dans la bibliographie sur des éprouvettes d'acier enfouies. De plus, elles se situent dans la fourchette basse des vitesses de corrosion moyennes établies sur des objets archéologiques au cours d'études précédentes. En conclusion, il semble que les vitesses moyennes de corrosion d'aciers hypoeutectoïdes enfouis dans un sol aéré soit en dessous de 10  $\mu\text{m}/\text{an}$ .

Les perspectives qui peuvent être données à cette étude sont multiples. Les premières sont liées à l'appréhension des mécanismes de corrosion à long terme. D'après les conclusions préalablement présentées, les fissures et les porosités des produits de corrosion semblent jouer un rôle primordial dans les phénomènes de transport des ions provenant du métal ou du milieu. Il est notamment important de quantifier la diffusion de l'oxygène dissous en solution dans les couches de corrosion des objets archéologiques par des expérimentations complémentaires. Celles-ci feraient appel entre autres à la caractérisation de la porosité des produits de corrosion formés sur ces objets sans les altérer. Le chlore est un élément qui migre facilement dans les produits de corrosion puisqu'il est détecté jusqu'à l'interface métal/produits de corrosion. Il semble qu'il n'ait qu'un rôle mineur dans les mécanismes de corrosion lors de l'enfouissement. Cependant il a un rôle très actif lors de la remise à l'air des objets enfouis. Dans un contexte de restauration et de conservation des objets archéologiques ferreux, il serait intéressant d'étudier les mécanismes des reprises de corrosion.

Enfin sur le plan technologique, il serait possible d'utiliser les données statistiques établies dans cette étude afin de tester les programmes de modélisation du comportement à long terme d'un acier hypoeutectoïde dans un sol et ainsi de mieux cadrer les données d'extrapolations obtenues.