

INTRODUCTION

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

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

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

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

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

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

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

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

Ce mémoire s'articulera autour de quatre chapitres.

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

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

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

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

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