

Chapitre IV

Discussion

PARTIE 1 : ETUDE DES PHENOMENES DE TRANSPORTS DANS LES COUCHES	111
1. Localisation des réactions de corrosion	111
2. Aspect cinétique du transport	112
2.1. Les coefficients de diffusion apparents	112
2.2. Comparaison des vitesses instantanées.....	113
2.3. Exploitation des vitesses moyennes issues des mesures d'épaisseurs	116
3. Bilan sur les transports	117
PARTIE 2 : FACIES DE CORROSION ET MECANISMES DE FORMATION	118
1. Influence du substrat métallique dans la corrosion à très long terme	118
2. Influence de la chimie du milieu d'enfouissement sur les phases constitutives des produits de corrosion	119
2.1. Caractéristiques du sol.....	119
2.2. Influence sur les phases qui composent les CPD.....	120
3. Mécanismes de formation des oxydes	124
3.1 Les CPD formées de goethite et de magnétite et/ou maghémite	126
3.2 Le cas de la sidérite	127
3.3 Le cas du soufre	129
3.4 Le milieu transformé	130

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

PARTIE 1 : ETUDE DES PHENOMENES DE TRANSPORTS DANS LES COUCHES

1. Localisation des réactions de corrosion

Le comportement de l'oxygène à l'intérieur des pores des couches de corrosion archéologiques a été étudié en procédant à des essais d'immersion dans une solution aqueuse, préalablement désionisée et dégazée, puis saturée en $^{18}\text{O}_2$. Pour les différents temps d'immersion (4, 11 et 19 semaines) des profils de concentrations ont été obtenus sur des coupes transversales dans les CPD via l'analyse par faisceau d'ions à la microsonde nucléaire. Ces profils sont exprimés en termes de rapports isotopiques $^{18}\text{O}/^{16}\text{O}$.

En ce qui concerne l'essai à 4 semaines, la valeur du rapport isotopique $^{18}\text{O}/^{16}\text{O}$ est assimilable à celle qui a été obtenue sur un échantillon non traité (0,0020) et correspond au rapport isotopique naturel. *A contrario*, dans les échantillons issus des essais d'immersion à 11 et 19 semaines les analyses ont mis en évidence des valeurs supérieures à ce rapport isotopique (de 0,0025 à 0,0049). Ce résultat témoigne de la précipitation de phases à partir de l'oxygène dissous de la solution aqueuse.

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

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

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

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

2. Aspect cinétique du transport

2.1. Les coefficients de diffusion apparents

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

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

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

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

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

2.2. Comparaison des vitesses instantanées

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

$$v_{corr} = \frac{D_{o_2}^* \Delta C_{o_2} M}{\mu_{Fe} x_0} \quad \left\{ \begin{array}{l} \Delta C_{o_2} \text{ gradient de concentration de l'oxygène (mol/m}^3\text{)} \\ M \text{ masse atomique du fer (g/mol)} \\ \mu_{Fe} \text{ masse volumique du fer (7,8.10}^6 \text{ g.m}^{-3}\text{)} \\ x_0 \text{ distance moyenne parcourue (600.10}^{-6} \text{ m)} \end{array} \right.$$

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

Méthode	$D^*_{O_2} (m^2s^{-1})$	$V_{corr} (\mu m/an)$	Limites de la méthode
Porosimétrie	$2,10^{-10}$	19	Evaluation de τ
Essais NaI	$0,8.10^{-12}$	0,07	Critères de Fick (diffusion pure)
Essais ^{18}O	-	0,1-0,6	Essais conduits avec $P(^{18}O) \sim 1,2 \text{ atm}$

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

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

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

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

Par ailleurs, ces valeurs peuvent être comparées aux vitesses instantanées de corrosion déjà calculées par le passé avec des méthodes électrochimiques sur des objets archéologiques [4]. Les vitesses proposées sont d'environ $30 \mu m/an$, donc du même ordre que la vitesse instantanée calculée à partir de la porosimétrie¹. Cette comparaison ne peut cependant être faite qu'à caractère indicatif pour confirmer la cohérence des ordres de grandeurs, puisque les conditions expérimentales sont sensiblement différentes (surtout la composition de l'électrolyte) et rendent la transposition des résultats difficile.

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

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

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

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

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

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

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

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

expliquerait la vitesse de corrosion obtenue anormalement élevée. Nous suggérons donc que cette valeur de vitesse est peu fiable et proposons par conséquent de l'écarter.

Par ailleurs, la vitesse obtenue à partir de l'hypothèse du contrôle des cinétiques de corrosion par la diffusion de l'oxygène (0,07 $\mu\text{m}/\text{an}$) est du même ordre que la vitesse de corrosion calculée sans présupposer les mécanismes mis en jeu (0,01 $\mu\text{m}/\text{an}$). Ceci montre que cette hypothèse est justifiée.

De plus, ces vitesses sont du même ordre de grandeur que la vitesse issue de l'extrapolation de la vitesse moyenne obtenue à partir des mesures d'épaisseurs. Notons qu'une valeur supérieure à celle issue des mesures d'épaisseurs aurait témoigné d'un mécanisme limitant autre que celui lié au transport de l'oxygène.

Pour finir, le caractère légèrement plus élevé de cette dernière vitesse instantanée peut suggérer que la description de l'évolution de la vitesse au cours du temps par une loi parabolique simple n'est pas adéquate. Il serait en effet davantage réaliste d'utiliser une loi plus complexe pour prendre en compte les ruptures de cinétique notamment engendrées par la fissuration des couches d'oxyde.

3. Bilan sur les transports

L'étude du transport de l'oxygène dans les pores des couches de corrosion archéologiques a montré que les réactions anodiques et cathodiques ont lieu à l'interface M/CPD. Par conséquent il est permis de penser que la cinétique des réactions de corrosion, au stade de détérioration auquel se trouvent les objets, est gouvernée par le transport de l'oxygène à l'intérieur du système poreux. Toutefois, il n'a pas été possible de déterminer clairement dans quelle mesure ce transport se différencie d'une diffusion pure. L'aspect quantitatif de la cinétique a été abordé par des calculs de vitesses de corrosion instantanées via plusieurs méthodes (Tableau 3). Les valeurs sont comprises entre 0,07 et 19 $\mu\text{m}/\text{an}$. Cette dernière vitesse étant probablement éloignée de la réalité. L'extrapolation en vitesse instantanée de la vitesse moyenne obtenue analytiquement s'inscrit entre ces deux extrêmes. Ce dernier résultat, outre l'assurance du caractère réaliste des ordres de grandeurs des vitesses de corrosion instantanées qu'il procure, est cohérent avec l'hypothèse reposant sur le contrôle réactionnel de l'oxygène.

Une incertitude demeure cependant en ce qui concerne le premier stade de la corrosion. La méconnaissance de ce dernier rend particulièrement difficile la détermination précise de la vitesse de corrosion instantanée à partir des valeurs moyennes. De plus, si le premier stade de la corrosion est sans doute limité dans le temps, rien n'indique dans quelle mesure il concerne les couches d'oxydes. En effet, il est difficile de savoir quelle quantité de matière a été sous influence de ce premier stade de la corrosion. Il semble cependant que la valeur de vitesse instantanée dans ces couches de corrosion archéologiques soit de l'ordre de 1 $\mu\text{m}/\text{an}$, voire inférieure.

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

PARTIE 2 : FACIES DE CORROSION ET MECANISMES DE FORMATION

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

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

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

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

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

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

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

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

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

2.1. Caractéristiques du sol

Les paramètres liés au sol ont été mesurés à deux niveaux : d'une part des prélèvements d'eau dans divers endroits du site ont été analysés *in situ* puis en laboratoire, d'autre part des mesures de pH et de P_{CO_2} ont été entreprises pendant la collecte des objets et directement dans le sol d'enfouissement. Notons que les analyses menées sur les eaux qui, rappelons-le, ont été obtenues en profondeur (de l'ordre de 1m) par percolation, sont a priori dotées d'un caractère plus fiable que les analyses qui portent directement sur les milieux de prélèvements. Ces derniers, par définition proches de la surface, sont susceptibles de subir les perturbations inhérentes à la fouille et ne peuvent être représentatifs que des conditions d'enfouissement récentes. Les analyses de P_{CO_2} qui ont pu être faites montrent du reste une valeur proche du seuil de détection de l'appareillage et de l'ordre du taux atmosphérique. Ceci expliquerait par ailleurs les valeurs de pH plus élevées obtenues au niveau des sols.

Finalement, la synthèse des résultats conduit à une relative homogénéité du pH, de l'alcalinité et de la P_{CO_2} dans l'ensemble du site (Tableau 4).

Emplacements	Eaux			Sols	
	pH	P_{CO_2} (atm)	Alcalinité (meq/L)	pH	P_{CO_2} (atm)
Massif HF et soufflerie	6,8	0,11	6,7	7,3	nd
Bois en décomposition	6,8	0,1	7,8	6,9	nd
Milieu induré	nd	nd	nd	8	0,04

nd : valeur non déterminée.

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

Ainsi, le pH mesuré est proche de la neutralité, la valeur de l'alcalinité est de l'ordre de 7 meq/L, et enfin la P_{CO_2} de l'ordre de 0,1 atm. Précisons tout de même que les analyses des eaux présentent un pH plutôt aux environs de 6,8. Par contre, les valeurs de pH mesurées directement dans les sols sont légèrement plus élevées (7,3), en particulier au niveau de l'emplacement de la roue hydraulique où le pH est de l'ordre de 8. En revanche, dans le sol comportant des matières organiques en décomposition les valeurs mesurées sont de 6,9.

D'autre part, les analyses par ICP-MS ont montré que les teneurs en fer dans les eaux du site peuvent varier de manière importante, de 1 à 18 ppm (i.e. 1 à 18 mg/L). Notons que la concentration totale de carbonates évaluée à partir des mesures de pH et d'alcalinité ($\Sigma_C = [HCO_3^-] + [CO_3^{2-}] + [H_2CO_3^*]$) est égale à 0,01 mol/L.

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

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

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

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

2.2 Influence sur les phases qui composent les CPD

Les diagrammes d'équilibre potentiel-pH disponibles dans la littérature sont en partie transposables aux conditions du site de Glinet. En effet, des études concernant la thermodynamique des produits de corrosion présentent des diagrammes d'équilibres du système Fe-CO₂-H₂O [15] pour des

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

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

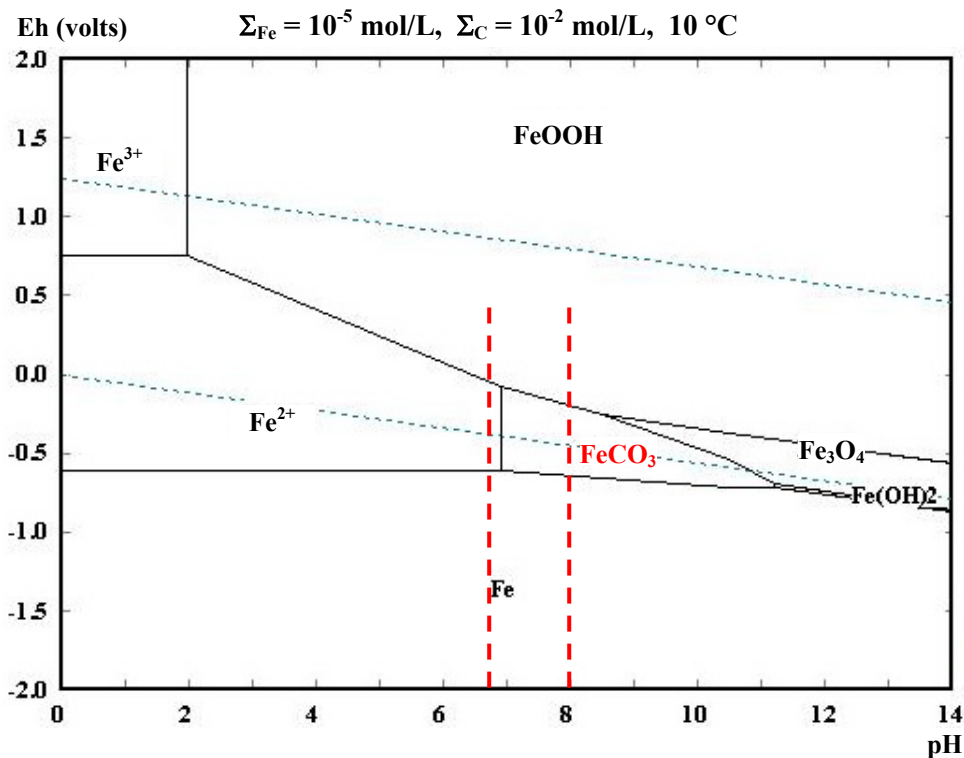


Figure 2 : Diagramme d'équilibre E-pH du système Fe-C-H₂O à 10 °C pour des concentrations totales de fer dissous de 10^{-5} mol/L et de carbonates de 10^{-2} mol/L .

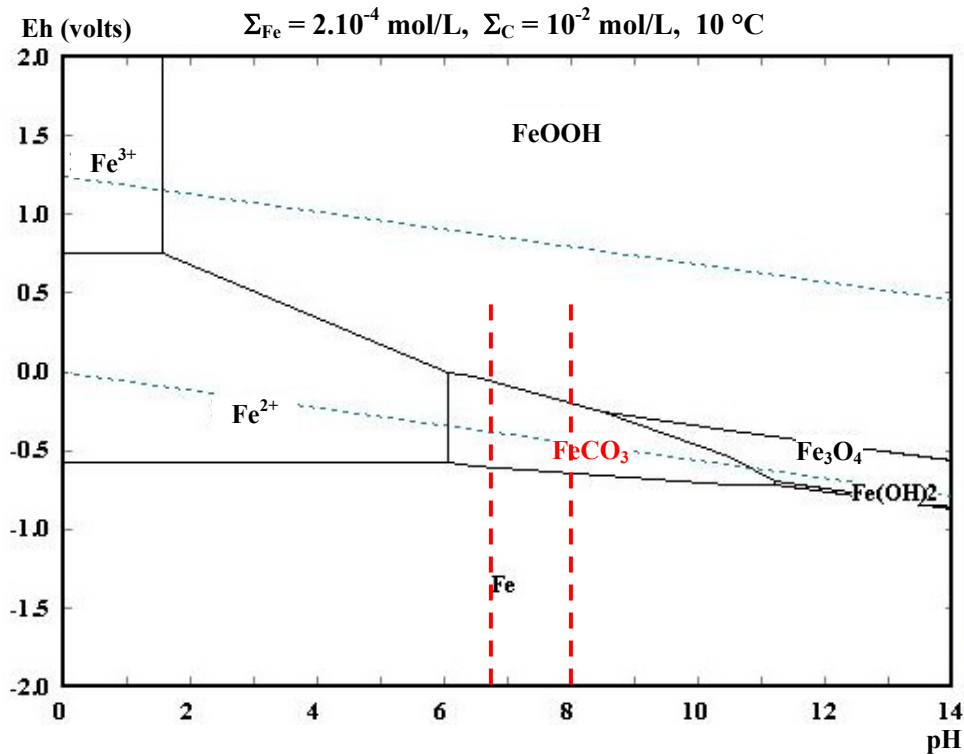


Figure 3 : Diagramme d'équilibre E-pH du système Fe-C-H₂O à 10 °C pour des concentrations totales de fer dissous de 2.10^{-4} mol/L et de carbonates de 10^{-2} mol/L .

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

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

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

3. Mécanismes de formation des oxydes

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

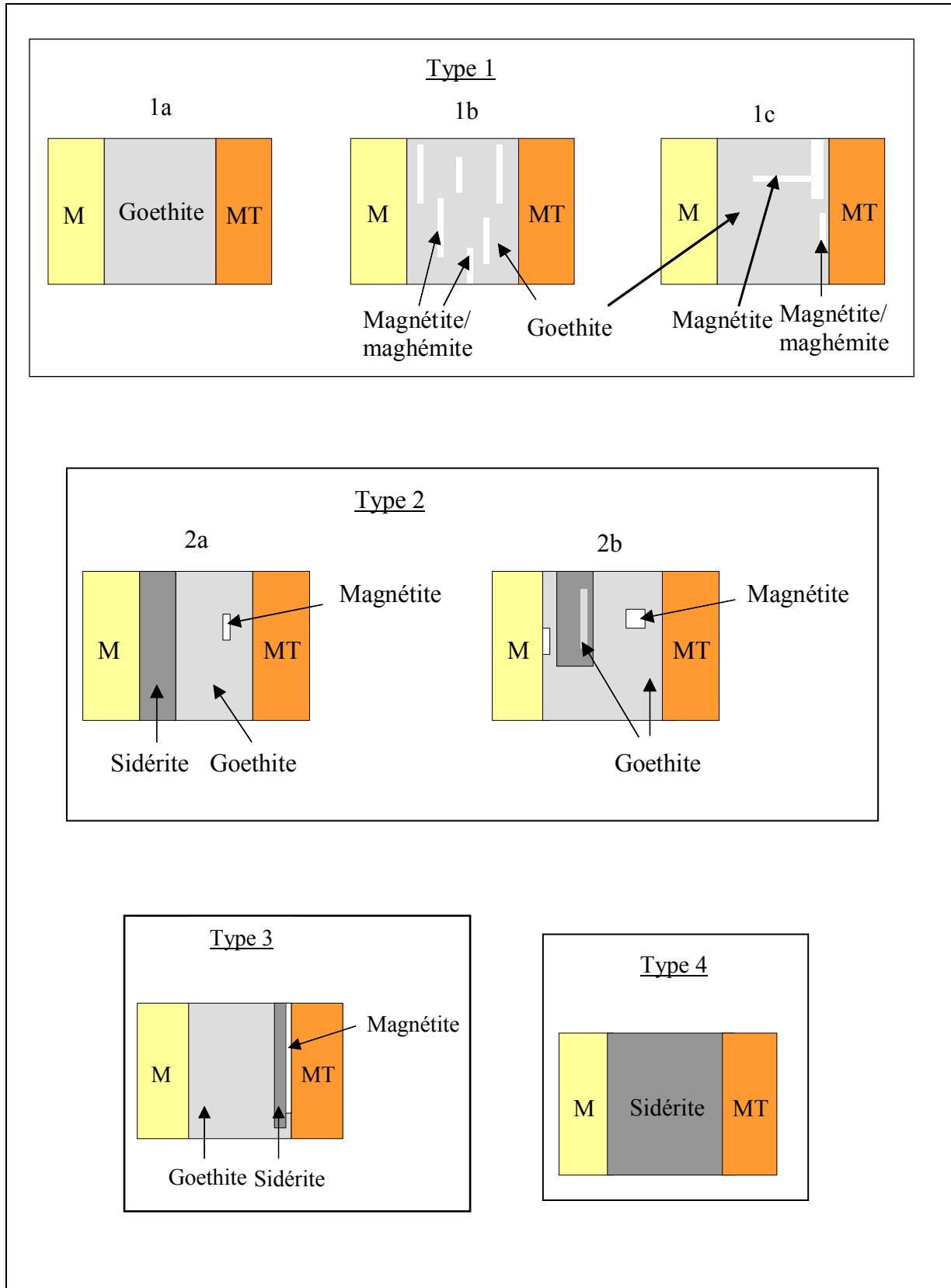


Figure 4 : Rappel des faciès de corrosion répertoriés sur le site de Glinet.

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

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

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

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

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

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

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

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

3.2 Le cas de la sidérite

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

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

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

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

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

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

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

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

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

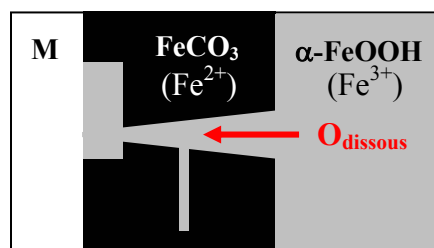


Figure 5 : Influence de la fissuration de la couche de sidérite sur sa stabilité.

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

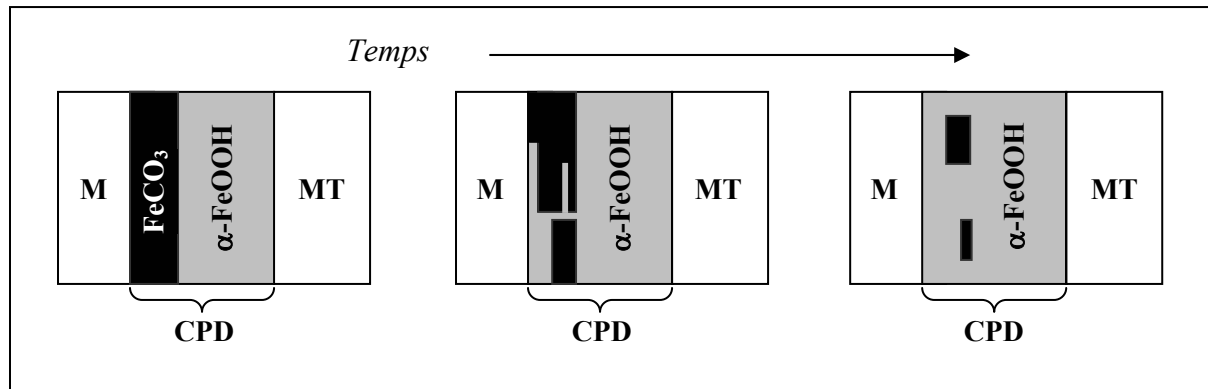


Figure 6 : Chronologie déduite de l'observation des faciès de type 2.

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

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

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

3.3 Le cas du soufre

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

nécessairement localisé au niveau de l'interface CPD/MT, mais se situe parfois dans la CPD à égale distance des interfaces M/CPD et CPD/MT. De plus, les dosages élémentaires ont montré que les teneurs en soufre sont comprises entre 2 et 3 %_{mas}. Enfin, les cartographies X montrent qu'il s'agit probablement d'un mélange de fer, d'oxygène et de soufre. Ces quelques observations ne concordent pas exactement avec les analyses de Neff (cf. Chapitre I § 3.2). En effet, celle-ci trouve des teneurs en soufre de l'ordre de 20 %_{mas} et montre par μ XANES² que nous sommes parfois en présence de sulfures. Comme nous l'avons mentionné dans la partie bibliographique (Chapitre I), les sulfures peuvent témoigner d'une activité bactérienne, mais aussi d'un milieu d'enfouissement particulièrement réducteur. Cette information est à corréliser avec l'existence de la sidérite qui est une phase dont le domaine de prédominance est, nous l'avons vu, très sensible aux fluctuations du potentiel. Cependant, il résulte de nos observations que le liseré contenant du soufre est présent aussi bien dans les échantillons où la sidérite est absente, que dans ceux où elle est présente de manière importante (cf. Chapitre II § 4.4.c). A ce stade nous manquons de données pour fournir une explication à la présence de ces liserés et des analyses, du type μ XANES, se révèlent indispensables pour confirmer la nature des phases (sulfure/sulfate).

3.4 Le milieu transformé

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

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

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

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

Références

- [1] Hoerle S., et al., *Advances in Understanding Atmospheric Corrosion of Iron II - Mechanistic Modelling of Wet-Dry Cycles*. Corrosion Science, 2004. 46(6): p. 1431-1465.
- [2] Chitty W.-J., et al., *Long term corrosion resistance of metallic reinforcements in concrete - A study of corrosion mechanisms based on archaeological artefacts*. Corrosion Science, accepté.
- [3] ANDRA, *Référentiel Matériaux Tome 4 La corrosion des matériaux métalliques*. 2001, ANDRA.
- [4] Pons E., et al., *Approche de la corrosion d'analogues archéologiques ferreux par spectroscopie Raman et méthodes électrochimiques*. Techne, 2003. 18: p. 94-100.
- [5] Melchers R.E., *Mathematical modelling of the diffusion controlled phase in marine immersion corrosion of mild steel*. Corrosion science, 2003. 45: p. 923-940.
- [6] Melchers R.E., *Effect of small compositional changes on marine immersion corrosion of low alloy steels*. Corrosion Science, 2004. 46(7): p. 1669-1691.
- [7] Neff D., et al., *Corrosion of iron archaeological artefacts in soil: characterisation of the corrosion system*. Corrosion Science, accepté.
- [8] Neff D., et al., *Etude métallographique de fers à cheval et d'outillage agricole du site de Montbaron. Eléments de réflexion sur la qualité des matériaux employés en sidérurgie médiévale*. Archéologie Médiévale, accepté.
- [9] Vega E., et al. *Forging of phosphoric iron. An analytical and experimental approach*. in *Archaeometallurgy in Europe*. 2003. Milan: AIM.
- [10] Bertholon R., *La limite de la surface d'origine des objets métalliques archéologiques, Caractérisation, localisation et approche des mécanismes de conservation*, in *Archéologie*. 2000, Paris I: Paris. p. 419.
- [11] Dillmann P., *Diffraction X, Microdiffraction X et Microfluorescence X sous Rayonnement Synchrotron et analyses comparées pour la caractérisation des inclusions. Application à l'étude de l'évolution historique des procédés d'élaboration des objets ferreux (procédés direct et indirects)*, in *Sciences Mécaniques pour l'Ingénieur*. 1998, Thèse Université de Technologie de Compiègne. p. 300.
- [12] Matthiesen H., Hilbert L.R., Gregory D.J., *The occurrence and stability of siderite as a corrosion product on archaeological iron from a waterlogged environment*. Studies in conservation, 2003. 48(3): p. 183-194.
- [13] Matthiesen H., et al. *Monitoring methods in mires and meadows: five years of studies at Nydam mose, Denmark*. in *Preserving archaeological sites in situ*. 2001. London.
- [14] Matthiesen, H., et al., *Environmental monitoring at a waterlogged site with weapon sacrifices from the Danish Iron age. I: Methodology and results from undisturbed conditions*. Journal of Wetland Archaeology, soumis.

- [15] Chivot J., *Les diagrammes E-pH révisés du système Fer-H₂O en fonction de la température*. 1999, CEA/SCECF.
- [16] Reguer S., Dillmann P., Lagarde P. *Studies of the corrosion mechanisms related to the presence of chlorine on the archaeological ferrous artefacts. Contribution of the local and structural characterisation*. in *Eurocorr 2004*. 2004. Nice.
- [17] Reguer S., et al., *Local and structural characterisation of chlorinated phases formed on ferrous archaeological artefacts by μ XRD and μ XANES*. Nuclear Instruments and Methods B, soumis.
- [18] Neff D., *Apport des analogues archéologiques à l'estimation des vitesses moyennes et à l'étude des mécanismes de corrosion à très long terme des aciers non alliés dans les sols*, in *Sciences Mécaniques pour l'Ingénieur*. 2003, THèse Université de Technologie de Compiègne. p. 360.