

CONCLUSION

Le but de ce travail de recherche, dans le contexte de l'étude de l'altération à très long terme d'objets en fer enfouis en milieux aqueux, s'articulait autour de deux axes : d'une part une meilleure compréhension des phénomènes de transport des espèces chimiques à l'intérieur des produits de corrosion et qui ont une incidence directe sur les cinétiques de corrosion, d'autre part proposer des mécanismes qui conduisent à la formation de ces produits de corrosion. A ce dessein, un corpus composé de 14 objets collectés en motte, a été constitué à partir des fouilles archéologiques entreprises sur le site de l'ancienne usine à fer de Glinet (Seine-maritime, France, 16^{ème} siècle).

L'investigation des phénomènes de transport, menée sur des échantillons issus de deux objets du corpus, s'est appuyée sur la caractérisation du système poreux des couches de corrosion et sur l'observation de la migration de marqueurs chimiques et isotopiques à l'intérieur de ces couches après leur immersion dans des solutions aqueuses pendant des temps donnés. Le premier résultat de cette investigation est la localisation des réactions anodique et cathodique à l'interface M/CPD. Cette hypothèse, qui a été proposée dans des travaux récents pour expliquer certains faciès de corrosion, semble par conséquent être vérifiée par nos expériences. Le corollaire important de ce résultat est le contrôle possible de la cinétique de corrosion par le transport de l'oxygène dans le système poreux de la couche d'oxyde.

D'autre part, la cinétique de la corrosion a été estimée via le calcul de vitesses instantanées par plusieurs méthodes. Même si globalement les valeurs obtenues restent comparables, des variations ont été observées, notamment entre la vitesse issue de l'évaluation des paramètres de tortuosité et de porosité par porosimétrie mercure (19 $\mu\text{m}/\text{an}$), et les vitesses issues des différents essais d'immersion

(entre 0,1 et 0,6 $\mu\text{m}/\text{an}$). La difficulté pour obtenir une évaluation fiable de la tortuosité, prête à la valeur supérieure un caractère quelque peu incertain. Les valeurs de vitesses les plus significatives sont donc vraisemblablement de l'ordre de $1\mu\text{m}/\text{an}$, ce qui est très proche des valeurs qui caractérisent les aciers passivables. La comparaison des vitesses instantanées obtenues par différentes approches va effectivement dans le sens d'un contrôle des cinétiques de corrosion par la diffusion de l'oxygène dans les pores.

Une partie du travail analytique a eu pour objet la caractérisation fine de chaque composante du système de corrosion, à savoir le métal (M), les couches de produits denses (CPD), le milieu transformé (MT) et le sol. L'établissement de faciès de corrosion conjugué aux analyses de sol qui constituent des données thermodynamiques spécifiques à la chimie du milieu d'enfouissement, ainsi que le résultat de l'étude menée sur les transports, ont pu conduire à proposer des mécanismes.

En ce qui concerne la partie métallique des échantillons, les analyses métallographiques ont mis en évidence une importante diversité de microstructures qui ont pour principale influence l'aspect de la corrosion préférentielle à l'interface M/CPD. Si cette influence comporte sans doute un caractère déterminant dans le premier stade de la corrosion, il semble qu'elle disparaisse à l'échelle de plusieurs siècles.

L'étude des CPD a conduit à établir une typologie pour décrire les différents faciès de corrosion rencontrés. Quatre types ont été mis en évidence. Dans le premier, le composé principal des CPD est la goethite, à laquelle s'ajoute la présence de magnétite et/ou de maghémite. Ces phases apparaissent en forme de marbrures dans la CPD ou en forme de liserés au niveau de l'interface CPD/MT. Pour les premières, un mécanisme de formation a été proposé par D. Neff et semble confirmé ici par le résultat issu de l'étude sur le transport. Ce mécanisme repose sur l'existence de fissures à l'intérieur de la CPD, dans lesquelles les conditions thermodynamiques permettent aux cations Fe^{2+} , qui ont migrés depuis l'interface M/CPD (où ont lieu les réactions anodique et cathodique), de précipiter en magnétite. Pour les deuxièmes (liseré de magnétite à l'interface CPD/MT), les mécanismes n'ont pu être proposés, même si nous pressentons des changements très localisés (puisque ne concernant qu'une partie des échantillons) des conditions d'enfouissement.

Les autres types se caractérisent par la présence de sidérite. Ils se déclinent en fonction de sa localisation dans la CPD : tantôt à l'interface M/CPD, tantôt au niveau de l'interface CPD/MT. Dans deux cas, la couche de sidérite occupe la totalité des CPD. Cette dernière configuration peut être expliquée par les conditions thermodynamiques d'enfouissement (milieu réducteur, pH neutre). Pour ce qui est de la configuration où la sidérite est présente à l'interface CPD/MT, un constat identique à celui évoqué précédemment au sujet d'une variante du premier type (liseré de magnétite à l'interface

CPD/MT) peut être fait, à savoir un changement important dans les conditions d'enfouissement, mais que l'on peut difficilement établir.

En revanche, des hypothèses ont pu être émises au sujet de la présence et de la morphologie de la sidérite à l'interface M/CPD. Les données issues des mesures de sol qui ont été faites *in situ* ont permis d'ajuster les diagrammes d'équilibre E-pH aux conditions d'enfouissement. Les diagrammes montrent qu'il existe un domaine de prédominance de la sidérite aux valeurs de pH mesurées sur le site, à savoir dans une gamme comprise entre 6,8 et 8. Ce constat est en accord avec le fait de trouver la sidérite dans les produits de corrosion des échantillons du corpus. Dans ces échantillons, la sidérite se présente sous forme d'une couche épaisse de quelques dizaines de micromètres au niveau de l'interface M/CPD. Le reste de la CPD est composé principalement de goethite. Les variantes typologiques de ce faciès reposent sur l'aspect de cette couche, qui présente dans certains cas des discontinuités à des degrés d'importance divers. A partir des données thermodynamiques spécifiques au milieu d'enfouissement, et en nous appuyant sur des indices de mécanismes (tel que la présence de la goethite à l'intérieur de la sidérite sous forme de veinules), il apparaît que l'évolution de cette couche de sidérite semble aller dans le sens d'une disparition au profit de la goethite par une augmentation locale du potentiel redox. Or, si la présence de sidérite à l'interface M/CPD s'explique aisément en considérant la diminution du potentiel depuis l'interface MT/CPD jusqu'à l'interface CPD/MT (cette dernière pouvant par conséquent être le siège de potentiels réducteurs), l'augmentation locale du potentiel ne peut être comprise qu'en introduisant le phénomène de fissuration des couches de sidérite. En effet, les courts-circuits de transport de l'oxygène ainsi créés à l'intérieur de la sidérite ont pour conséquence la dissolution de cette phase en faveur de la précipitation de la goethite qui, de proche en proche, devient le composé principal. A long terme, c'est la disparition totale de la couche de sidérite au profit d'un faciès de type plus « classique » constitué de goethite et de magnétite et/ou de maghémite qui est suggérée. A ce premier mécanisme, dans lequel la fissuration des oxydes joue un rôle déterminant, succède donc le mécanisme évoqué précédemment et s'appuyant, quant à lui, sur le phénomène de fissuration dans la goethite générant les marbrures de magnétite et/ou de maghémite.

Plusieurs perspectives émanent de ce travail de recherche. Nous pouvons évoquer, en premier lieu, l'intérêt de poursuivre les expériences qui s'appuient sur les traceurs isotopiques, notamment en essayant d'obtenir un profil de la migration de l'oxygène à l'intérieur de la couche pour accéder directement à un coefficient de diffusion apparent de l'oxygène dans les produits de corrosion. En ce qui concerne l'influence de la microstructure des substrats métalliques sur la corrosion à très long terme, il reste à préciser l'échelle de temps au-delà de laquelle elle n'est plus effective. Cette influence est-elle limitée au premier stade de la corrosion ? Dans quelle mesure ? Pour ce qui est des mécanismes proposés, nous avons vu que le rôle des fissures à l'intérieur des couches d'oxyde est primordial. Même s'il existe de bons indices qui prouvent le contraire, il serait souhaitable

d'entreprendre des analyses spécifiques pour bien s'assurer que ces fissures ne proviennent pas des contraintes mécaniques auxquelles sont sujets les échantillons au cours de leur préparation.

Enfin, l'ensemble de cette étude fait apparaître en filigrane le rôle déterminant de l'emploi de techniques expérimentales adéquates et complémentaires, dans le cadre de l'étude des analogues archéologiques. Nous disposons désormais d'un vaste choix constitué notamment, en plus des moyens classiques, de deux moyens d'analyses structurales complémentaires que sont la microdiffraction sous rayonnement synchrotron et la microspectroscopie Raman. Cette technique a bénéficié ces dernières années d'une attention particulière, avec la mise en place d'un protocole d'utilisation spécifique à nos problématiques, en particulier par la constitution d'une base de références. A cela on peut ajouter l'utilisation de la microsonde nucléaire qui a démontré son utilité au niveau de l'étude des transports avec des marqueurs isotopiques. Pour finir, il est souhaitable de compléter cet arsenal avec des techniques d'analyses plus spécifiques au gré des investigations envisagées. C'est le cas pour le μ XANES qu'il serait judicieux d'employer au sujet de la présence éventuelle des sulfures dans nos échantillons.