
| | |
|---|----|
| INTRODUCTION | 1 |
| CHAPITRE I : BIBLIOGRAPHIE | 4 |
| 1. CONTEXTE DE L'ETUDE | 5 |
| 1.1. Conservation / restauration des matériaux du patrimoine | 5 |
| 1.2. Gestion des déchets issus de l'industrie nucléaire..... | 6 |
| 2. LA CORROSION DU FER EN MILIEU AQUEUX | 7 |
| 2.1. Généralités : phénoménologie et aspect thermodynamique..... | 7 |
| 2.2. Recensement des composés dans les premiers stades de la corrosion | 11 |
| 2.3. Solubilité des phases issues de la corrosion du fer | 13 |
| 3. LA CORROSION DANS LES SOLS A TRES LONG TERME | 15 |
| 3.1. Les terminologies employées..... | 15 |
| 3.2. Les faciès de corrosion observés | 17 |
| 3.3. Les mécanismes de formation des oxydes de fer à très long terme..... | 18 |
| 3.3.1. Le système goethite/magnétite..... | 19 |
| 3.3.2. Le cas particulier de la sidérite..... | 21 |
| 3.4. Cinétique de la corrosion sur les objets archéologiques..... | 23 |
| 4. BILAN ET PROBLEMATIQUE | 25 |
| Références | 27 |
| CHAPITRE II : TECHNIQUES EXPERIMENTALES | 30 |
| 1. METHODOLOGIE | 31 |
| 1.1. Description du système de corrosion..... | 31 |
| 1.1.1. L'objet et son altération..... | 31 |
| 1.1.2. Les sols..... | 33 |
| 1.2. Etude du transport dans les couches de corrosion..... | 34 |
| 1.2.1. Coefficients de diffusion apparents dans les couches archéologiques..... | 34 |
| 1.2.2. Contrôle des cinétiques de corrosion | 35 |
| 2. PROTOCOLE EXPERIMENTAL | 35 |
| 3. LES TECHNIQUES EXPERIMENTALES POUR LA CARACTERISATION DU SYSTEME DE CORROSION | 38 |
| 3.1. Analyses des sols..... | 38 |
| 3.2. Les méthodes d'observations et d'analyses classiques appliquées au corpus..... | 38 |
| 3.2.1. La microscopie optique | 39 |
| 3.2.2. Les méthodes d'observation et de caractérisation élémentaire par sondes électroniques..... | 39 |
| 3.2.2.1. <i>Le microscope électronique à balayage (MEB) couplé à la spectrométrie par dispersion d'énergie (EDS)</i> | 39 |
| 3.2.2.2. <i>La microsonde de Castaing (EPMA)</i> | 40 |
| 3.3. Deux moyens complémentaires de caractérisation structurale : la microdiffraction sous rayonnement synchrotron et la microspectroscopie Raman | 41 |
| 3.3.1. La microdiffraction sous rayonnement synchrotron (μ XRD)..... | 41 |
| 3.3.1.1. <i>Principe</i> | 41 |
| 3.3.1.2. <i>Utilisation de la ligne de microdiffraction au LURE</i> | 42 |
| 3.3.1.3. <i>Précision, limites et avantages</i> | 43 |

| | | |
|---|--|-----------|
| 3.3.2. | Les analyses par microspectroscopie Raman (μ Raman) | 44 |
| 3.3.2.1. | <i>Principe</i> | 44 |
| 3.3.2.2. | <i>Description de l'appareillage</i> | 44 |
| 3.3.2.3. | <i>Application à l'étude des couches de corrosion archéologiques</i> | 46 |
| 4. | ETUDE DU TRANSPORT DANS LES COUCHES DE CORROSION | 47 |
| 4.1. | Etude du système poreux par porosimétrie mercure | 47 |
| 4.2. | Utilisation de traceurs pour observer les transports à l'intérieur des couches d'oxydes | 48 |
| 4.2.1. | Les immersions dans les solutions aqueuses saturées en NaI | 48 |
| 4.2.1.1. | <i>Mode opératoire</i> | 49 |
| 4.2.1.2. | <i>Obtention des profils de concentrations par cartographie spectrale en EDS-MEB</i> | 49 |
| 4.2.2. | Les immersions dans les solutions aqueuses saturées en oxygène-18 | 51 |
| 4.2.2.1. | <i>Mode opératoire</i> | 51 |
| 4.2.2.2. | <i>Investigation de l'élément oxygène-18 avec la microsonde nucléaire</i> | 52 |
| i) | <i>Principe et appareillage</i> | 52 |
| ii) | <i>Stratégie et conditions expérimentales</i> | 54 |
| CHAPITRE III : RESULTATS | | 58 |
| PARTIE 1 : CARACTERISATION DU SYSTEME DE CORROSION | | 60 |
| 1. | Le site archéologique de Glinet : caractéristiques du milieu | 60 |
| 1.1. | Données générales sur le sol : textures et analyses des eaux | 60 |
| 1.2. | Analyses des milieux de prélèvement | 62 |
| 1.2.a. | <i>Zones du massif du haut-fourneau et de la soufflerie</i> | 63 |
| 1.2.b. | <i>Zone de la roue hydraulique</i> | 64 |
| 2. | Description du corpus | 64 |
| 3. | Les substrats métalliques | 65 |
| 3.1. | Les fontes | 65 |
| 3.2. | Les fers et les aciers | 67 |
| 4. | Typologie des systèmes de corrosion | 68 |
| 4.1. | Description générale | 68 |
| 4.2. | Les épaisseurs des produits de corrosion | 69 |
| 4.3. | Aspects de la corrosion à l'interface M/CPD : la corrosion préférentielle | 71 |
| 4.3.a. | <i>Les fontes</i> | 71 |
| 4.3.b. | <i>Les fers et les aciers</i> | 73 |
| 4.3.c. | <i>Eléments endogènes autres que le fer</i> | 74 |
| 4.3.d. | <i>Bilan</i> | 75 |
| 4.4. | Les couches de produits denses (CPD) | 75 |
| 4.4.a. | <i>Les faciès constitués de goethite, de magnétite et de maghémite</i> | 75 |
| 4.4.b. | <i>Les faciès constitués de sidérite, de goethite et de magnétites</i> | 78 |
| 4.4.c. | <i>Le cas du soufre</i> | 84 |
| 4.4.d. | <i>Synthèse des morphologies rencontrées</i> | 86 |
| 4.5. | Etude du milieu transformé (MT) | 87 |
| 4.5.a. | <i>Les phases denses dans le MT</i> | 87 |
| 4.5.b. | <i>Les phases denses en forme de liseré</i> | 88 |
| 4.5.c. | <i>Bilan</i> | 92 |
| PARTIE 2 : ETUDE DES PHENOMENES DE TRANSPORT DANS LES COUCHES DE CORROSION | | 93 |
| 1. | Localisation des réactions de corrosion | 94 |
| 1.1. | Le système de corrosion soumis à l'étude | 94 |
| 1.2. | Analyse préliminaire | 94 |
| 1.3. | Les expériences d'immersion | 96 |

| | | |
|---|--|-----|
| 1.3.a. | <i>Immersion pendant 4 semaines</i> | 96 |
| 1.3.b. | <i>Immersion pendant 11 semaines</i> | 97 |
| 1.3.c. | <i>Immersion pendant 19 semaines</i> | 98 |
| 1.4. | Synthèse | 100 |
| 2. | Etude du système poreux | 101 |
| 2.1. | La porosimétrie mercure | 101 |
| 2.2. | Saturation des couches par des traceurs | 102 |
| 2.3. | Conclusion | 103 |
| 3. | Coefficient de diffusion apparent et phénomènes de transport | 103 |
| 3.1. | Calcul à partir de la tortuosité | 103 |
| 3.2. | Profils de pénétration des traceurs | 104 |
| 3.2.a. | <i>Principe, reproductibilité et limites</i> | 104 |
| 3.2.b. | <i>Evolution des profils et calculs de coefficients de diffusion apparents</i> | 106 |
| 3.3. | Conclusion | 108 |
| <u>CHAPITRE IV : DISCUSSION</u> | | 110 |
| 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 | 115 |
| 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 |
| <u>CONCLUSION</u> | | 134 |
| <u>Annexes</u> | | 138 |
