



Soutenance de Thèse pour l'obtention du grade de Docteur en Chimie et Science des Matériaux

par

Judith Monnier

Lundi 8 décembre 2008 à 14 heures

INSTN - Amphithéâtre Jules Horowitz - bât 399 - CEA Saclay

Corrosion atmosphérique sous abri d'alliages ferreux historiques. Caractérisation du système, mécanismes et apport à la modélisation.

La compréhension des mécanismes de la corrosion atmosphérique sous abri à très long terme des alliages ferreux concerne plusieurs applications. D'une part, l'emploi massif du fer dans l'architecture médiévale pose, notamment, la question de l'évolution à long terme de ce matériau dans ces conditions. D'autre part, la période d'entreposage, lors du processus de traitement des déchets nucléaires, pointe le besoin d'une modélisation sur plusieurs centaines d'années du comportement des aciers doux, matériau envisagé pour les sur-containers.

Une approche commune a été développée pour ces deux problématiques et appliquée sur le chaînage de renfort métallique de la cathédrale d'Amiens (XV^e siècle). La corrosion atmosphérique sous abri à long terme est contrôlée par un cycle d'humidification – séchage, durant lequel la couche oxydée joue un rôle. Le premier axe de travail a donc consisté à caractériser finement le système de corrosion, à l'aide d'un croisement de techniques, depuis l'échelle macroscopique jusqu'à l'échelle nanométrique. L'accent a été en particulier mis sur les techniques d'analyse structurale micro-focalisées (μ -Raman, μ -DRX et μ -XAS), qui permettent de déterminer la nature des phases présentes, leur localisation et leurs proportions. Le système de corrosion est composé du milieu environnant, de la couche de produits de corrosion et du substrat métallique. Les couches de produits de corrosion sont constituées d'une matrice de goethite nanocristallisée, contenant de faibles quantités de lépidocrocite et d'akaganéite, ces deux phases étant principalement situées en couche externe. De plus, des marbrures plus claires sont observées au sein de la matrice. Parfois composées de maghémite, ces marbrures sont principalement constituées de ferrihydrite/feroxyhite et peuvent être connectées, ou non, au substrat métallique.

Dans le second axe de travail, des expériences spécifiques ont été conduites pour tester certaines hypothèses de mécanismes liées au cycle humidification-séchage. En ce sens, les sites de réduction de l'oxygène ont été localisés en milieu insaturé et plusieurs cas ont été mis en évidence, fonction de la morphologie de la couche corrodée. Par ailleurs, des expériences en cellule électrochimique couplée avec des techniques d'analyse structurale ont permis de suivre *in situ* la réduction de composés de référence modèles. Ce couplage a montré l'influence du mode de réduction et du pH du milieu sur la nature de la ou des phases formées.

L'ensemble de ces résultats a conduit à proposer un ensemble de mécanismes pour la corrosion atmosphérique sous abri du fer à très long terme, incluant la morphologie des couches de produits de corrosion et les propriétés des phases en présence. Ces différentes hypothèses ont été intégrées dans une proposition de méthode de diagnostic de la stabilité des systèmes ferreux anciens, mais elles permettent également de discuter les modélisations existantes de la corrosion atmosphérique.

Indoor atmospheric corrosion of ferrous alloys. System characterisation, mechanisms and modelling discussion.

Understanding the mechanisms of indoor atmospheric corrosion in iron alloys is of primary importance in several fields, including for the conservation of Middle Ages monuments or the long term storage of nuclear waste.

In this research, a double approach was developed, combining fine characterisation of corrosion systems and design of experiments to answers specific questions related to mechanisms understanding.

Iron indoor atmospheric corrosion was investigated on samples coming from the reinforcing chain of the Amiens cathedral (15th century). In the first stage, the corrosion system has been extensively characterised from the macroscopic to the nanometric scale. In particular, structural micro-analysis (μ -Raman, μ XRD, μ XAS) has been used to locate, identify and quantify the oxidised phases. Rust layers are composed of a matrix of nanometric goethite, with low quantities of lepidocrocite and akaganéite mostly located in the extern part of the corrosion system. In addition, clear marblings are dispersed in the matrix, which are sometimes connected with the metal core. Although these may contain maghemite, these marblings are generally made of ferrihydrite/feroxyhite phases.

In the second stage, specific experiments have been carried out in an unsaturated marked medium to locate oxygen reduction sites in the rust layers. Several cases were evidenced, depending on the rust layer morphology. In addition, reduction processes of model phases have been studied *in situ*, using an electrochemical cell coupled with structural characterisation techniques. This combination highlighted the influence of reduction mode and pH on the type of reduced phase formed.

From the obtained results, several mechanisms are proposed to explain the long term indoor atmospheric corrosion of iron, including rust layers morphology and phases properties. The different hypotheses have been integrated in a proposed method to diagnosis ancient ferrous systems stability. These hypotheses also provide a discussion ground for existing modelling of atmospheric corrosion.

Jury :

Valérie Briois	Synchrotron SOLEIL	Examinatrice
Philippe Dillmann	Laboratoire Pierre Süe et IRAMAT	Co-directeur de thèse
Ivan Guillot	Université Paris 12	Directeur de thèse
Philippe Marcus	Laboratoire de Physico-Chimie des Surfaces	Examineur
Emmanuel Rocca	Université Nancy I	Rapporteur
Gérard Santarini	Commissariat à l'Énergie Atomique	Rapporteur
Martin Stratmann	Max Planck Institut für Eisenforschung	Examineur
David Strivay	Centre Européen d'Archéométrie	Examineur