

## **Les analogues archéologiques ferreux pour la compréhension des mécanismes de corrosion multiséculaire en milieu anoxique**

La compréhension des mécanismes de corrosion du fer à très long terme en milieu anoxique intéresse le domaine du stockage des déchets radioactifs à haute activité. En France, il est prévu de mettre en place un dispositif de stockage comprenant une matrice vitreuse enveloppée dans un conteneur en acier inoxydable, lui-même dans un surconteneur en acier doux en formation géologique profonde. Le dispositif devrait être imperméable dans cet environnement anoxique pendant plusieurs millénaires. Afin de prévoir les mécanismes d'altération des matériaux ferreux à très long terme, un axe de recherche s'est développé autour de l'étude d'analogues archéologiques de corrosion.

Dans cette étude, les mécanismes de corrosion sont appréhendés à partir d'un corpus de clous âgés de 400 ans provenant du site de Glinet, choisi comme site de référence. Le premier axe de ce travail a consisté à caractériser finement le système de corrosion métal / produits de corrosion / milieu, en combinant des techniques multi-échelles. Les premiers résultats montrent que les échantillons ont été corrodés en milieu anoxique dans de l'eau riche en carbonate. De plus, le couplage de la microdiffraction des rayons X, de la microspectroscopie Raman et de la spectroscopie dispersive en énergie a mis en évidence trois types de faciès composés de carbonate de fer, sidérite et chukanovite, et de magnétite. Selon l'agencement de ces phases, la résistance électronique des produits de corrosion varie d'un pôle isolant à un pôle très conducteur.

Dans le second axe de cette étude, des expériences de remise en corrosion en milieu synthétique représentatif du milieu d'enfouissement ont été menées. Dans un premier temps, des mesures de chronoampérométrie ont montré que la réaction de réduction de l'eau à la surface du métal est négligeable. Par ailleurs, un marquage de la réaction au cuivre et au deutérium a permis d'identifier respectivement les sites de consommation des électrons localisés en zone externe de la couche et les sites de précipitation des phases néoformées en zone interne proche de l'interface méta l/ produits de corrosion.

L'ensemble de ces résultats a conduit à proposer des mécanismes de corrosion du fer à très long terme en milieu anoxique. L'un s'appuie sur la présence d'une couche non poreuse nanométrique formée à l'interface méta l/ produits de corrosion. L'autre suppose la formation d'un gel sur quelques micromètres de la zone interne de la couche de produits de corrosion.

Cette étude sur les analogues archéologiques a permis de proposer des données concernant les mécanismes de corrosion des alliages ferreux à très long terme. Celles-ci devront être intégrées dans les modélisations du comportement des matériaux ferreux enfouis.

Mots clés : Corrosion en milieu anoxique, fer, caractérisation microscopique, marquage de réaction

### **Ferrous archaeological analogues for the understanding of the multisecular corrosion mechanisms in an anoxic environment**

Understanding the long term corrosion mechanisms of iron in an anoxic environment is essential in the field of the radioactive waste storage. In France, it is planned to store high level nuclear wastes in a multibarrier system containing a glassy matrix surrounded by a stainless steel container, embedded in a low-carbon steel overcontainer. This system would be placed in a deep geological repository, which would impose anoxic conditions. As it must be efficient for a period of several thousands of years, one should understand the alteration mechanisms that are expected to occur in such a long time. To this purpose, a specific approach is developed on ferrous archaeological analogues with thick corrosion layer formed in natural conditions.

In this study, the corrosion mechanisms have been assessed by examining nails aged of 400 years coming from the archaeological site of Glinet, selected as a reference site. The first point was a fine characterisation of the entire corrosion system metal / corrosion products / medium, through the use of coupled multiscale analytical tools. The first results showed that the samples were corroded in an anoxic calco-carbonated environment. Moreover, the coupling of X-ray microdiffraction, Raman microspectroscopy and dispersive energy spectroscopy has enabled to identify three corrosion systems composed of iron carbonates, siderite and chukanovite, and magnetite. Depending on the phase's layout in the system, the electronic resistance of the corrosion layers has been established, from resistive to conductive.

In a second stage, recorroding experiments in laboratory were performed. Firstly, the electrochemical behaviour of the corrosion system has shown that water reduction at the metallic interface is negligible. Furthermore, reaction tracing with copper and deuterium has allowed identifying the electron consumptions sites mainly localised on the external part, and the precipitation sites on the internal part of the corrosion layer.

From the obtained results, long term corrosion mechanisms in anoxic media have been proposed. One is based on the occurrence of a nanometric non porous layer located at the metallic interface. The other one is based on a gel-like phase's formation.

This study has enabled to propose new data on the corrosion processes occurring in anoxic media; these last must be integrated in the behaviour models of buried ferrous materials.

Keywords: Anoxic corrosion, iron, microbeam techniques, reaction tracing