



MATÉRIAUX

Analogues
archéologiques
et corrosion



Daniel DAVID



Agence nationale
pour la gestion des déchets radioactifs

MATÉRIAUX

Analogues
archéologiques
et corrosion

Préface

Par Yves Quéré,
délégué aux relations internationales
de l'Académie des Sciences.

Le stockage des déchets nucléaires nous confronte à un problème moral nouveau, ouvrant un chapitre sans doute inédit de l'histoire de l'éthique. Celle-ci nous convie à introduire à chaque instant l'Autre dans notre champ de vision. Le "Tu ne tueras pas" s'adresse à moi mais me renvoie à un autre que moi, à qui je dois ne pas nuire. L'antique règle d'or, "Tu ne feras pas à ton prochain ce que tu ne voudrais pas qu'il te fasse", fondement des codes moraux de tant de civilisations, me parle d'un "prochain" qui, pendant des millénaires, aura été mon "proche", l'homme de ma caverne, de ma tribu, de mon village, de ma province, de mon pays, puis du monde entier, mais essentiellement mon contemporain. Sans doute ne connaissais-je généralement pas son visage, mais je savais que je pouvais le rencontrer, lui parler, face à face ou à distance, bref entrer en connivence avec lui. Je comprenais en quoi je pouvais lui nuire, ou au contraire le servir.

Les déchets de longue durée — et notamment les déchets nucléaires — que produisent nos sociétés industrialisées nous obligent brusquement à modifier radicalement notre perception du prochain. Nous pouvons en effet, par une gestion négligente de ces déchets, nuire gravement à des hommes qui vivront dans 50 ou 100 000 ans. En prendre conscience ne résout pas pour autant les problèmes ainsi posés. En particulier nous ignorons tout de ces hommes, ou bien arrivés qu'ils seront, par une progression prodigieuse des connaissances, à un stade de quasi sur-hommes, ou bien au contraire revenus, à la suite de quelque cataclysme, à l'âge des cavernes, incapables de déchiffrer nos consignes à supposer que celles-ci aient subsisté.

Dans cet écheveau de questions évidemment sans réponse, une seule certitude vient à nous : "notre négligence pourra nuire", et elle nous oblige à mettre en oeuvre notre science et notre technique dans leurs ultimes possibilités pour assurer à ces lointains descendants un environnement au moins aussi sain que celui que nous avons trouvé nous-mêmes .

Le défi est de taille puisqu'il nous amène à pousser nos méthodes, nos calculs, nos modèles, nos prévisions, et bien sûr nos matériaux de stockage à des limites de durée totalement inconnues jusque là. Nos garanties, dans le bâtiment, ne sont-elles pas, en effet, au mieux décennales? Construisons-nous des ponts, des usines, des machines... pour plus que quelques décennies? Ne sommes-nous pas stupéfaits de voir encore debout nos cathédrales qui ont quelques siècles d'âge et ne sommes-nous pas obligés, ici ou là, de les consolider?

C'est, de ce point de vue, une belle et fructueuse idée qu'ont eue Daniel David, et avec lui l'Andra, de scruter un certain nombre de matériaux qui ont séjourné en terre durant des siècles ou des millénaires dans des conditions banales de température ou d'humidité, et d'étudier comment ils se sont

comportés. Les conclusions que l'on peut en tirer ne peuvent être que pessimistes puisque ces matériaux n'ont en aucune façon été élaborés dans une perspective aussi lointaine. Ceux, métalliques, qu'examine Daniel David vont aussi dans ce sens puisqu'ils sont particulièrement susceptibles aux agressions multiples (notamment oxydantes) d'un environnement peu amène. Il est d'ailleurs remarquable qu'ils aient aussi bien supporté ces agressions.

Aux côtés de l'intérêt d'ordre technique et — s'agissant du problème évoqué ci-dessus — d'ordre éthique que soulève ce texte, on ne manquera pas de se passionner pour son contenu historique, voire esthétique. On y ajoutera l'émotion que ne manque jamais de provoquer la contemplation d'objets, fussent-ils de guerre, qu'ont fabriqués de leurs mains des hommes qui sont peut-être nos ancêtres directs.

Que ces hommes de notre passé lointain nous aident à protéger ceux de notre lointain futur des dangers dont nous — au milieu de la lignée — les menaçons, voilà qui peut paraître cocasse. Voilà, plutôt, qui a lieu de nous faire réfléchir au grand thème de l'héritage, celui que nous recevons des uns, technique, intellectuel, culturel, et celui que nous léguons aux autres.

Yves Quéré

Remerciements

L'auteur exprime ses remerciements au professeur **Yves QUERE**, de l'Institut, qui a bien voulu préfacier cet ouvrage. Il remercie également ses collègues **Christian LEMAITRE**, professeur des Universités à l'UTC, et **Luc ROBBIOLA**, Ingénieur de Recherche à l'Ecole Nationale Supérieure de Chimie de Paris, pour les fructueux échanges de vues poursuivis tout au long de ce travail. Celui-ci a bénéficié de l'environnement scientifique et amical du Groupe de Physique des Solides, où ont eu lieu les microanalyses nucléaires (Universités Paris VI et Paris VII, CNRS-UMR 75-88).

La mise au point du texte doit beaucoup à l'attentive relecture de Gérard PINARD-LEGRY (Centre Français de l'Anticorrosion), et à celle d'Isabelle MASSON-RAMADE et de Nathalie THIERIET (Centre de Vulgarisation de la Connaissance, Université Paris XI-Orsay).

SCIENCE DES MATÉRIAUX

CRUSSET Didier	(Agence nationale pour la gestion des déchets radioactifs)
GRAS Jean-Marie	(Electricité de France)
RELIER Caroline	(Unité de Traitement et d'Information en Conservation)
URAN Laurent	(Université Technologique de Compiègne)

DOCUMENTATION

BERTHOLON Régis	(Institut de Restauration et de Recherches Archéologiques et Paléométaballurgiques)
BERTIN Florence	(Institut de Restauration et de Recherches Archéologiques et Paléométaballurgiques)
DARDE Dominique	(Musée archéologique de Nîmes)
DUPOUY Jean-Michel	(Laboratoire des musées de France)
FIAUD Christian	(Ecole Nationale Supérieure de Chimie de Paris)
LACAUX Brigitte	(Institut de Formation des Restaurateurs d'Oeuvres d'Art)
LACOUDRE Noël	(Valectra)
LOEPER ATTIA Marie-Anne	(Institut de Restauration et de Recherches Archéologiques et Paléométaballurgiques)
RAPIN André	(Institut de Restauration et de Recherches Archéologiques et Paléométaballurgiques)

ARCHÉOLOGIE

CHOLET Laurent	(fouilles du Bois l'Abbé, Eu)
COMPAN Michel	(Entreprise de restauration Technik Arts Safety, Loupian)
LAMBOT Bernard	(fouilles de Nanteuil-sur-Aisne)
LELONG Alain	(fouilles de Nottonville)
LUGAND Marc	(fouilles de Loupian)
MONTEIL Martial	(Service archéologique de Nîmes)
PELLECUER Christophe	(fouilles de Loupian)
PISKORZ Michel	(fouilles de Villa Roma, à Nîmes)
ROGLIANO Raymond	(Entreprise de restauration Technik Arts Safety, Loupian)

Auteur : Daniel DAVID

Daniel David, Directeur de Recherche au CNRS, Université Technologique de Compiègne (UTC), laboratoire Roberval, est Docteur d'Etat en physique. Auteur d'une centaine de publications et communications sur la corrosion des matériaux métalliques et l'étude des surfaces, il a collaboré à plusieurs livres sur ces sujets. Il a été l'éditeur scientifique de deux d'entre eux, traitant des méthodes de caractérisation des surfaces. Il est également docteur en Histoire militaire et lieutenant-colonel honoraire (Officier de Réserve du Service d'Etat-Major).

Sommaire



INTRODUCTION 10

CHAPITRE 1 LES PREMIERS OBJETS METALLIQUES 14

CLASSIFICATION DES PREMIERS OBJETS ARCHÉOLOGIQUES 15

LES OBJETS ARCHEOLOGIQUES 15

■ Chronologie d'ensemble 15

■ Les métaux précieux 17

■ Le cuivre et le bronze 17

■ Le fer 18

■ La métallurgie extractive 19

LES MÉTAUX À L'ÉTAT NATIF ET LES MÉTÉORITES 20

■ Les métaux à l'état natif 20

■ Les météorites 21

■ NOTES DU CHAPITRE 1 21

CHAPITRE 2 LA CORROSION DES METAUX PAR LES SOLS 22

SOURCES DES DONNÉES EXPÉRIMENTALES 23

FORMES DE LA CORROSION 23

LA CORROSION PAR LES SOLS 23

■ NOTE DU CHAPITRE 2 28

ENCART DEUX RAPPORTS SUR LA CONSERVATION DES MATÉRIAUX ENTERRÉS 29

CHAPITRE 3 APPORTS DE L'OBSERVATION DES OBJETS ARCHÉOLOGIQUES 30

LA CORROSION DU FER ET DE SES ALLIAGES 31

■ Les produits de corrosion : étude thermodynamique 31

■ Etude cinétique de la corrosion 34

■ Deux exemples caractéristiques 35

■ Les clous en fer du camp romain d'Inchtuthil (Ecosse) 35

■ Le sanctuaire de Gournay-sur-Aronde 37

LA CORROSION DU CUIVRE ET DE SES ALLIAGES 41

■ Les produits de corrosion : étude thermodynamique 41

■ Les mécanismes de corrosion des bronzes archéologiques 43

■ Les cinétiques de corrosion des bronzes archéologiques 45

■ Conclusion 45

■ NOTES DU CHAPITRE 3 46

Sommaire



ENCART EXAMEN D'OBJETS MÉTALLIQUES PROVENANT DE L'ÉPAVE DU TITANIC	47
LA PLAQUE DE COFFRE-FORT EN ACIER AU CARBONE	47
LA MARMITE EN NICKEL	48
■ NOTES DE L'ENCART	49
CHAPITRE 4 ÉTUDES EXPÉRIMENTALES RÉCENTES D'ANALOGUES ARCHÉOLOGIQUES	50
ORIGINE DES ANALOGUES ARCHÉOLOGIQUES DE L'ÉTUDE	51
TECHNIQUES DE PRÉLÈVEMENT ET DE PRÉPARATION	51
MILIEUX D'ENFOUISSEMENT	51
SYNTHÈSE DES RÉSULTATS	52
■ Le matériau métallique de base	52
■ L'interphase corrodée et le milieu	54
■ Deux milieux particuliers : les sols argileux et les liants hydrauliques	54
■ Observations métallographiques	55
■ Analyse élémentaire	55
■ Analyse moléculaire	58
CONCLUSION PROVISOIRE	61
■ NOTES DU CHAPITRE 4	61
ENCART DES ANALOGUES ARCHÉOLOGIQUES PARTICULIERS	64
CONCLUSION	66
ANNEXE CORROSION DU FER	68
DONNÉES DE BASE SUR LA CORROSION DU FER	69
■ Mécanisme de corrosion	69
■ Données thermodynamiques	70
■ Diagrammes de Pourbaix	70
■ Exploitation du diagramme de Pourbaix du fer	71
■ Données cinétiques	71
■ NOTES DE L'ANNEXE	71
LEXIQUE	72

Introduction

Le développement de l'énergie nucléaire, comme nombre d'activités industrielles, entraîne la production de déchets. Ils ont la particularité d'être radioactifs, pendant des durées variant de quelques heures à des millions d'années. L'industrie nucléaire n'est pas la seule source de déchets radioactifs : d'autres industries, ainsi que la médecine, en génèrent également. 90% des déchets radioactifs produits en France sont de faible et moyenne activité, et de période inférieure à 30 ans. Ils sont stockés actuellement dans des installations de surface, au Centre de l'Aube.

Les 10 % restants sont des déchets de forte activité et à vie longue, jusqu'à plusieurs centaines de milliers d'années. La loi de 1991, devenue l'article L 542 du code de l'environnement, prévoit que le parlement évalue en 2006 l'état des recherches sur la gestion à très long terme de ces déchets. L'une des trois voies de recherche en cours est le stockage souterrain en couches géologiques profondes. Elle a été confiée à l'Andra.

L'Andra doit démontrer la faisabilité et la sûreté du stockage souterrain sur une très longue période de temps. Les études sont en cours et reposent sur un programme d'expérimentations, d'une part en laboratoire de surface, d'autre part en laboratoire souterrain, dans des massifs géologiques sélectionnés pour leurs qualités ; actuellement le laboratoire de recherche souterrain de Meuse/Haute-

Marne est en construction dans une couche argileuse vieille de 150 millions d'années, la couche du Callovo Oxfordien.

Dans l'hypothèse d'un stockage souterrain, les déchets à vie longue seront enfermés dans des conteneurs métalliques qui devront les confiner pendant la durée prévue, afin d'isoler la radioactivité de l'environnement. C'est pourquoi l'un des programmes de recherches de l'Andra porte sur la corrosion des métaux. Des essais de corrosion en laboratoire de surface sont actuellement menés. Ils permettent d'acquérir une bonne connaissance des mécanismes de corrosion, dans un environnement déterminé, mais sur une échelle de temps relativement courte (quelques années au plus) en regard de la durée de service envisagée.

PRÉVOIR LE FUTUR EN ÉTUDIANT LE PASSÉ

Ces essais peuvent être utilement complétés par l'analyse du comportement d'objets métalliques d'origine archéologique, d'âge très variable, permettant d'évaluer les effets de la corrosion en vue d'une transposition au futur. De tels objets sont dénommés "analogues archéologiques". Ils constituent le seul moyen d'accéder à l'échelle de temps du millier d'années. Si le vestige le plus ancien¹



Travail sur des objets métalliques sous les lampes infra-rouges

Pour une présentation en musée, l'intérieur de cette coque d'umbo de bouclier est renforcé par l'application de tissu de verre et de résine synthétique que la chaleur des lampes durcit. Une technique comparable est utilisée pour pouvoir étudier la corrosion des objets métalliques par des méthodes physico-chimiques telles que les expériences MEB ou RBS (cf chapitre 4) : l'objet est noyé tel quel dans une résine synthétique de type epoxy afin de permettre des découpes d'échantillons.

Photo : L. Uran - IRRAP

remonte à 10 000 ans avant notre ère, des objets plus nombreux commencent à apparaître au VI^e millénaire avant J.-C. en Mésopotamie ; enfin, les vestiges gaulois, qui datent de 1700 à 2000 ans environ, sont plus pertinents pour l'objet de l'étude car ils correspondent aux conditions géologiques et environnementales de la France. D'autres objets métalliques plus récents apportent également des renseignements utiles.

Les recherches sur la corrosion des objets métalliques archéologiques font appel aux techniques modernes relevant de la science des matériaux. Cette approche de l'étude des vestiges antiques est récente, au même titre que la paléométaballurgie. Mais, celle-ci concerne essentiellement les techniques d'élaboration, et ne prend pas en compte les phénomènes de corrosion pour eux-mêmes.

Dans le même temps, les techniques de restauration et de conservation définitive ont fait de grands progrès, notamment par la mise au point de traitements électrolytiques².

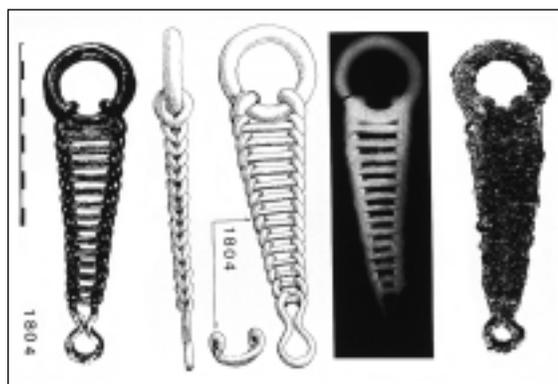
Les observations de paléométaballurgie⁴ permettent de dégager des tendances, qui sont l'ébauche de lois de comportement. Elles peuvent être précisées par des expérimentations. Citons, par exemple, celles du National Bureau of Standards (NBS) aux États-Unis³, et du Laboratoire Central des Ponts-et-Chaussées (LCPC) en France⁴.

DES OBJETS RESCAPÉS

Les objets métalliques anciens n'ont longtemps présenté, pour ceux qui les découvraient, qu'un intérêt purement vénal. Il s'agissait alors, soit de rebuts réputés sans intérêt, soit de ce que l'on baptisait du nom de trésor s'il apparaissait que l'on pouvait le revendre avec quelque bénéfice. Les exemples abondent de tels cas de cupidité, dont la conséquence était en général la disparition rapide des objets, mais aussi parfois leur préservation quand un esprit éclairé parvenait à les sauver du mercantilisme⁵.

En 1841, Prosper Mérimée fut nommé au poste d'inspecteur général des monuments historiques, où il allait mener de pair sa carrière d'écrivain et la sauvegarde des témoins du passé. Leur préservation et leur étude devinrent alors progressivement une discipline scientifique à part entière⁶. L'un des premiers travaux d'ensemble sur les objets anciens fut publié dès le début du Second Empire. C'était le Dictionnaire du mobilier, de Viollet-le-Duc⁷.

Cette longue période de désintérêt a cependant causé d'irréparables dommages, de sorte que nombre des objets anciens aujourd'hui préservés ont été découverts depuis moins de 150 ans. On ne connaîtra jamais l'importance de ceux définitivement perdus, fondus pour récupérer les métaux, ou tout simplement jetés.



Toutes les phases de l'étude d'un objet au laboratoire : après sa sortie de fouille, il est radiographié, puis restauré. Un dessin complète son étude. De droite à gauche : objet corrodé, radiographie, dessin, objet restauré
Photo : L. Uran
IRRAP

Aujourd'hui, les pertes sont également nombreuses, mais pour des raisons bien différentes. En effet, le nombre des objets anciens découverts est en très rapide augmentation, à la faveur des grands travaux d'aménagement menés avec des moyens mécaniques qui fouillent profondément le sol. Ces objets, placés hors de leurs conditions d'équilibre physico-chimique, sont soumis à une corrosion

accélérée et dévastatrice. Les conservateurs sont souvent impuissants à maîtriser l'ampleur de cette corrosion -superficielle ou profonde- et sa vitesse.

Les objets rescapés ont longtemps présenté un intérêt principalement esthétique. Les érudits tentaient en outre de recueillir à travers eux un témoignage sur les mœurs antiques, aussi bien en ce qui concernait les pratiques commerciales et les habitudes de la vie quotidienne que dans le domaine, plus difficile à appréhender, de la vie spirituelle et des rites religieux.

Les considérations métallurgiques n'intervenaient guère. Les objets précieux en or ou en argent étaient en général bien conservés, et la corrosion de ceux en

bronze permettait souvent leur restauration⁸. Celle-ci ne procurait d'ailleurs pas à coup sûr une stabilisation définitive.

QUAND L'ARCHÉOLOGIE RENCONTRE LA SCIENCE

L'approche métallurgique de l'étude des objets anciens est venue du désir de connaître leurs techniques d'élaboration, depuis l'exploitation des mines jusqu'au travail des forgerons et des orfèvres. Pour cette nouvelle discipline, réunissant les compétences des archéologues et des métallurgistes, on inventa le nom de paléométallurgie. Elle permettait de prendre en compte une variable généralement inaccessible, le temps à très longue échéance.

Ainsi, l'existence de pays d'antique civilisation, sur les rives de la Méditerranée, permet-elle aujourd'hui de disposer de nombreuses informations sur la conservation des objets, durant plusieurs millénaires.

La plupart des études d'objets métalliques anciens furent dès lors effectuées par les procédés classiques de la métallographie⁹, impliquant la destruction au moins partielle des échantillons. Les techniques de la mise en forme, de l'association de métaux et d'alliages différents, des traitements thermiques et de l'amélioration des surfaces pouvaient être reconstituées dans leurs grandes lignes par l'examen des structures micrographiques. Depuis une vingtaine d'années, ces moyens d'investigation ont été considérablement accrus par la généralisation des méthodes d'analyse non-destructives⁹. Celles-ci permettent d'accéder à la



Minerve, déesse romaine de la sagesse identifiée par les romains à l'Athéna grecque. Statuette en bronze d'époque gallo-romaine, avant et après restauration - Dury (Somme)-Musée de Picardie - Photo IRRAP



composition élémentaire^ℓ des matériaux, à leur état structural^ℓ, et à des paramètres de nature mécanique, tels que les contraintes résiduelles^ℓ. Elles peuvent parfois être appliquées, sans aucun dommage, à des objets de grandes dimensions⁹.

Les travaux des paléométreurgistes demeurent cependant orientés vers la reconstitution des techniques anciennes et la recherche de procédés de conservation. La corrosion est rarement étudiée pour elle-même, et un spécialiste l'a clairement précisé... par omission :

“L'intérêt que présentent les études de métallurgie en archéologie est double : d'une part déterminer géographiquement et chronologiquement la naissance, puis l'évolution des techniques, ce qui permet une plus parfaite connaissance de ceux qui les ont mises en oeuvre, d'autre part assurer par des méthodes éprouvées la remise en état et la conservation des antiquités métalliques, souvent en très mauvaises conditions au moment de leur découverte¹⁰”.

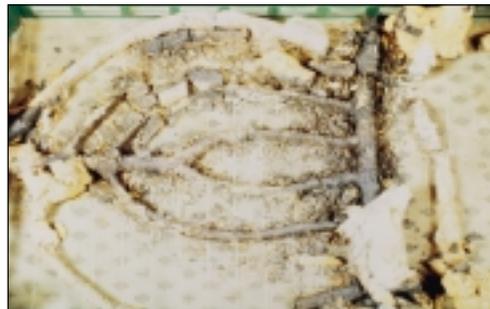
L'analyse des processus de corrosion des analogues archéologiques, aux fins d'extrapolation à des matériaux modernes, est donc une voie de recherche nouvelle. L'intérêt de ces données est renforcé par leur grand nombre, qui leur confère une valeur statistique et compense dans une certaine mesure l'imprécision sur leur origine et leur milieu de conservation. Par conséquent, cette étude semble devoir apporter, avec une probabilité acceptable, une estimation de l'état dans lequel se trouveront à très long terme des objets enfouis dans le sol. C'est pour cette raison que des publications lui sont maintenant consacrées¹¹.

Le présent ouvrage traite des analogues archéologiques conservés dans les sols. Coordonné par Didier Crusset, de la Direction scientifique de l'Andra, il présente une synthèse bibliographique, complétée par quelques résultats récents issus d'une étude menée à l'Université de Technologie de Compiègne.

■ NOTES DE L'INTRODUCTION

ℓ = Report au lexique

- 1 - Il s'agit d'un pendentif en cuivre trouvé dans la grotte de Shanidar, au Kurdistan. Dictionnaire de la préhistoire, A. LEROI-GOURHAN, éd., PUF (1988) 1 222 p.
- 2 - N. LACÔUDRE, Électricité et archéologie, Électricité de France, collection Valectra (1991) 80 p.
- 3 - M. ROMANOFF, Underground Corrosion, National Bureau of Standards, Circular 579 (1957) 227 p.
- 4 - Cf notamment les Actes du Colloque international sur le renforcement des sols: terre armée et autres techniques, Paris, 20-22 mars 1979.
- 5 - P. CHACK, Croisières merveilleuses, Les Éditions de France (1937) 221 p.
- 6 - H-P EYDOUX, Révélations de l'archéologie, Gautier-Languereau, Paris (1963) 189 p.
- 7 - E. VIOLLET-LE-DUC, Dictionnaire raisonné du mobilier français, Librairie centrale d'architecture, Paris (1855) 6 volumes, 2.955 p.
- 8 - H-P EYDOUX, A la recherche des mondes perdus, Larousse, Paris (1967) 288 p.
- 9 - Cf. par exemple l'étude de G. DEMORTIER, in : D. DAVID, éd., Méthodes avancées de caractérisation des surfaces, Eyrolles, Paris (1992) 296 p.
- 10 - A. FRANCE-LANORD, "Les techniques métallurgiques appliquées à l'archéologie", Revue de métallurgie, XLIX, 6 (1952) pp. 411-422
- 11 - W. MILLER et al., Natural analogue studies in the geological disposal of radioactive wastes, Elsevier (1994) 395 p.



Grille en fer gallo-romain avant et après restauration.
 Cette grille de fer se plaçait au dessus du foyer pour la cuisson des aliments.
 Trinquies (Oise)-
 Musée Boucher
 De Perthes,
 Abbeville (Essonne) -
 Photo IRRAP



Les premiers objets métalliques

CHAPITRE 1

La généralisation de l'usage des métaux remonte à la fin du néolithique. Aux métaux natifs (or, argent, cuivre) succèdent les métaux issus des minerais par des procédés de métallurgie extractive (fer), ainsi que les alliages (bronze, acier). L'utilisation de ces métaux et les techniques métallurgiques se propagent depuis le Moyen-Orient jusqu'à l'Europe occidentale. Les objets métalliques parvenus jusqu'à nous ont été enfouis pour des raisons multiples, volontairement ou non. Des métaux natifs ou issus de météorites sont également retrouvés, mais les incertitudes sur leurs origines les rendent difficilement exploitables.

Les objets métalliques relevant de la paléoméallurgie peuvent être rangés en trois catégories¹.

Deux d'entre elles concernent les objets archéologiques.

La première catégorie englobe les objets enfouis dans le sol du fait de la volonté humaine : ouvrages de génie civil, canalisations, mais aussi dépôts métalliques sciemment enterrés à des fins de protection ou de pratiques rituelles (cf chapitre 3).

Il s'agit des objets déposés dans les tombeaux, selon la croyance en une vie future nécessitant les mêmes objets matériels que l'existence terrestre. Il y a aussi les éléments de constructions souterraines anciennes (canalisations), et les enfouissements consécutifs à des événements précis (batailles, cataclysmes, démolitions). La date initiale du processus de vieillissement-corrosion est alors relativement bien connue, ainsi que l'évolution du milieu ambiant. Outre les données historiques, dont celles sur les techniques de fabrication antiques, des contrôles et des recoupements peuvent être effectués par l'étude de témoins recueillis dans les couches du sol². On applique alors les techniques classiques de l'archéologie, souvent complétées maintenant par des caractérisations physico-chimiques^{2c}.

La deuxième catégorie regroupe les objets enfouis involontairement : pertes, rebuts, cataclysmes, ainsi que naufrages dans le cas des très nombreux dépôts sous-marins.

La cause de l'enfouissement est alors inconnue. Les objets sont retrouvés dans le sol ou sous l'eau, sans qu'il soit toujours possible de rattacher leur perte à des événements déterminés. La datation ne peut être obtenue que par des méthodes archéologiques, avec l'appui des techniques scientifiques de caractérisation. L'environnement est moins bien connu que dans le cas précédent, et on admet généralement, faute de mieux, qu'il est représenté par celui observé lors de l'exhumation.

Enfin, la troisième catégorie concerne les objets enfouis indépendamment de toute action humaine. Ce sont les métaux à l'état natif (pépites) et les météorites.

LES OBJETS ARCHÉOLOGIQUES

Nous regroupons sous cette rubrique tous les objets métalliques d'origine humaine, quelle qu'ait pu être la cause de leur enfouissement.

■ CHRONOLOGIE D'ENSEMBLE

Les utilisations les plus anciennes des métaux remonteraient à environ 10 000 ans avant notre ère³. C'est l'âge d'un pendentif en cuivre trouvé dans la grotte de Shanidar, au Kurdistan. Les premiers matériaux métalliques furent vraisemblablement l'or, l'argent et le cuivre, parce qu'ils existent à l'état natif. Le fer et ses alliages, ainsi que ceux de cuivre, dont le bronze⁴, furent utilisés beaucoup plus tardivement, car ils nécessitaient un traitement du minerai. Peut-être y eut-il auparavant des utilisations du fer météoritique, car celui-ci est malléable et facile à travailler. Il permet notamment d'obtenir des produits plats et minces⁴.

Le tableau 1.1 présente une ébauche chronologique de l'utilisation des métaux par l'homme. Il est à signaler que de telles estimations varient selon les sources, ce qui explique de possibles écarts entre les datations.

On voit que le Néolithique⁴ peut être pris comme point de départ de cette tentative de reconstitution. Ensuite, des différences importantes apparaissent

a - Un cas particulièrement favorable est celui des monnaies, puisqu'elles font souvent référence à des personnages historiques.

LA PROTOHISTOIRE ET LES MÉTAUX

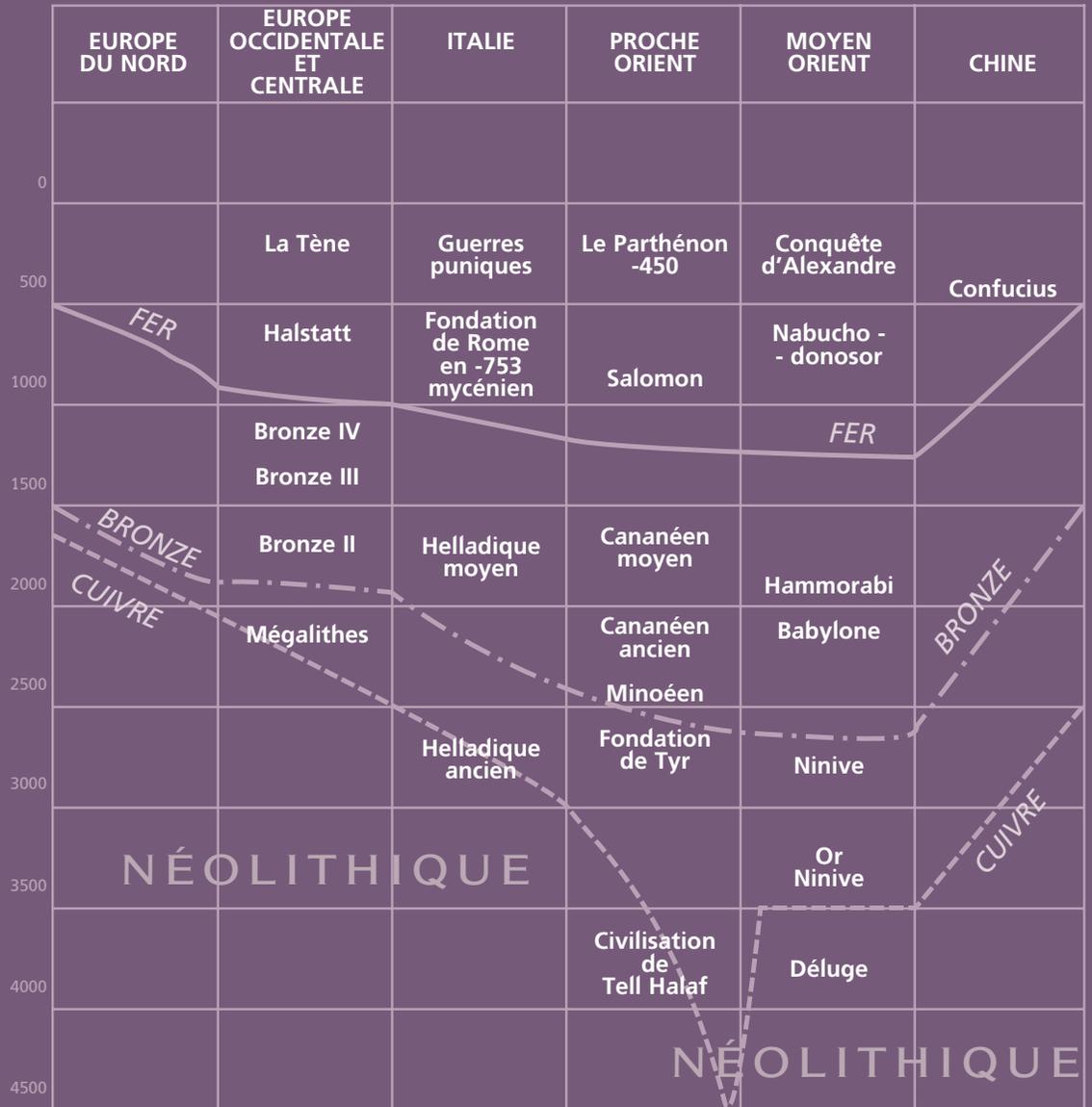


Tableau 1.1

La protohistoire et les métaux
(d'après Furon, op. cit.)

Utilisation des métaux et alliages dans diverses régions du monde, avant notre ère. Cette chronologie présente des écarts de datation selon les auteurs.

entre les diverses civilisations. Les techniques industrielles et agricoles font de rapides progrès, et les datations deviennent pour cette raison plus aisées. En 7000 avant J-C, après l'immersion définitive du Pas-de-Calais, la France en était au Mésolithique^c, alors que l'Égypte était au Néolithique, voire au Chalcolithique^c, car le cuivre n'y était pas inconnu^b. Le tableau 1.2 présente une autre tentative de reconstitution chronologique.

UTILISATION DES MÉTAUX À L'ÉTAT NATIF	
or (métal pur)	Fin du néolithique
électrum (alliage naturel de Au et Ag)	
cuivre natif	Début du III ^e millénaire avant J-C
MÉTALLURGIE D'ÉLABORATION	
cuivre (métal pur)	fin du III ^e millénaire av. J-C
alliage cuivre-arsenic	XIX ^e siècle av. J-C
bronze (alliage Cu-Sn)	XVI ^e siècle av. J-C
bronze au plomb (alliage Cu-Sn-Pb, puis Cu-Pb)	XII ^e siècle av. J-C
fer (métal pur) et acier (alliage Fe-C)	V ^e siècle av. J-C (apparition au VIII ^e siècle)
argent (métal pur)	IV ^e - III ^e siècle av. J-C (apparition au XII ^e siècle)
plomb (métal pur)	II ^e siècle av. J-C
laitons (alliage Cu-Zn)	I ^{er} siècle av. J-C
alliage Cu-Zn-Pb	II ^e siècle ap. J-C
étain (métal pur)	II ^e - III ^e siècle ap. J-C
fonte (alliage Fe-C à taux de C plus élevé)	XIV ^e siècle ap. J-C
zinc (métal pur)	XVIII ^e siècle ap. J-C (importation au XVIII ^e siècle)
antimoine	apparition au XVIII ^e siècle ap. J-C
platine (métal pur)	début du XIX ^e siècle ap. J-C
aluminium (métal pur)	fin du XIX ^e siècle ap. J-C

■ LES MÉTAUX PRÉCIEUX

L'or fut probablement le premier métal connu. On le trouve sous forme de paillettes ou de pépites, selon la taille, dans les terrains alluvionnaires provenant de la destruction de filons aurifères. Les hommes préhistoriques furent les premiers orpailleurs, activité qui eut bien plus tard son heure de gloire, notamment dans les "placers"^c d'Afrique du Sud. Les bijoux et décorations trouvés dans les tombes égyptiennes et proche-orientales prouvent que l'orfèvrerie d'or était bien connue plusieurs millénaires avant J-C. L'or fut également le premier métal utilisé couramment sur le continent américain, pour le malheur des Aztèques et des Incas, mais bien plus tardivement.

■ LE CUIVRE ET LE BRONZE

Du fait de son existence à l'état natif et de sa ressemblance avec l'or, le cuivre fut également l'un des premiers métaux connus.

Il apparaît que ce métal fut utilisé en Égypte dès le VI^e millénaire avant J-C, en Mésopotamie, en Perse et aux Indes aux environs de -3500, en Grèce et en Chine vers -3000, en Europe occidentale entre -2500 et -2000.

La diffusion du cuivre vers l'Europe occidentale se fit par voie maritime et par voie terrestre. Un premier courant, dont les vecteurs furent les Crétois, Égéens et autres Troyens, irrigua la Méditerranée occidentale, l'Italie du Sud, la Sicile et

b - Du grec chalcos, cuivre, et lithos, pierre.

Tableau 1.2
Chronologie de
l'utilisation des métaux et
alliages, de l'Antiquité à nos
jours. (d'après Bertholon
et Relier⁵)

Jusqu'au III^e millénaire avant
notre ère, seuls les métaux
natifs étaient utilisés. Par
la suite, les métallurgies
de divers alliages se
sont succédé.

l'Espagne. Un autre courant fut porté par les migrations des peuples venus des steppes de l'Europe centrale ou orientale (carte 1.1).

Il y eut aussi un courant inverse, issu des régions cuprifères de l'Espagne, dans la région d'Almería. Le cuivre espagnol, illustré par le gobelet caliciforme, gagna l'Italie du Nord et l'Europe centrale, puis, de là, les régions envahies par les nomades venus de l'Est. Il entra également en Gaule par le Pays basque et le Roussillon. Ses traces se retrouvent au sud d'une ligne allant de la Bretagne à la basse vallée du Rhône, ainsi qu'en Angleterre.

Ces théories, dites diffusionnistes, sont l'objet de controverses.

L'événement industriel capital du III^e millénaire avant J-C fut l'apparition du bronze. Le bronze véritable prit son essor à peu près en même temps, vers - 2800 en Égypte, en Sumérie^c, en Perse et aux Indes, vers - 2400 en Grèce, en un peu après - 2000 en Europe occidentale et en Chine.

Dans nombre de bronzes anciens, les 15% d'étain sont remplacés par de l'arsenic ou de l'antimoine. Une composition typique, rapportée par R. Furon, était 80% de cuivre, 13% de plomb et 6% d'antimoine. Nous évoquerons plus loin les conséquences qui peuvent en résulter sur le plan de la tenue à la corrosion.

Les circonstances de l'apparition de cet alliage sont complexes. Le cuivre, son précurseur, est commun sous forme d'oxydes et de carbonates. Si on suppose que le bronze fut découvert dans une région possédant du cuivre et de l'étain, le choix

se restreint. Les gisements de cassitérite (minerai d'étain) sont, en effet, peu nombreux. On en trouve en Asie sud-orientale, mais aussi en Arménie, où existe également un gisement de cuivre. C'est vraisemblablement dans l'une de ces régions, ou dans les deux, que le bronze apparut.

Selon Furon, on admet que ce fut la Crète qui propagea le bronze dans la Méditerranée, et s'enrichit en pratiquant le commerce de l'étain^c. Apparu dans cette région vers 2400 avant J-C, cet alliage resta un matériau rare, à tel point que les voisins immédiats de la Crète, en Grèce méridionale, ne le connurent que vers - 2200.

L'Europe occidentale, en retard sur les pays de la Méditerranée orientale, ne connut le bronze qu'à l'aube du II^e millénaire.

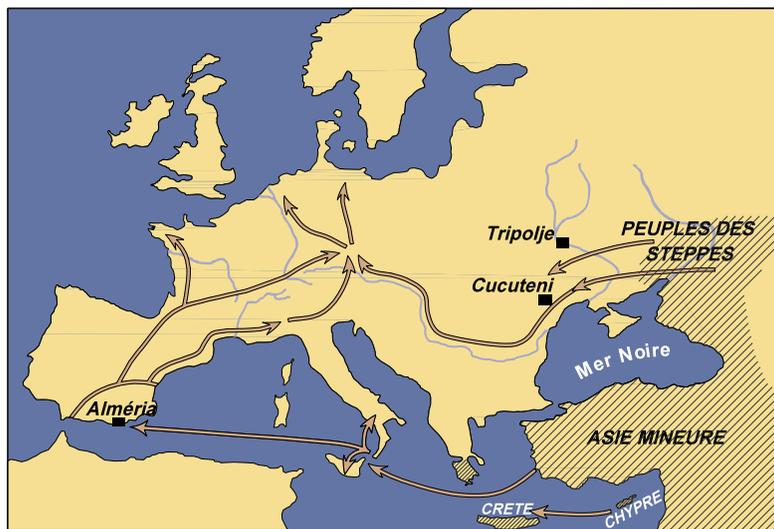
L'Age du Bronze est divisé en quatre périodes : le Bronze I (occidental), le Bronze II (Auniétitz, de - 1900 à - 1600), le Bronze III (de - 1600 à - 300) et le Bronze IV (Lusacien, de - 1300 à - 1000 avant J-C)

Toujours selon Furon, la propagation du cuivre et du bronze reste mal connue. Certains archéologues ont confondu le métal de base et son alliage, et les données chronologiques sont incertaines.

■ LE FER

On appelle «Age du Fer» le dernier millénaire avant notre ère, car c'est l'époque de la diffusion de ce métal, mais celui-ci était connu auparavant. Il n'avait pas d'importance pratique, étant fort rare et considéré, tantôt comme une

c - Ces assertions n'ont ici qu'une valeur indicative. Le livre de FURON date de 1943, et les études préhistoriques ont progressé depuis lors.



Carte 1.1

La propagation de l'usage du cuivre en Europe au III^e millénaire avant J-C. (d'après FURON^c)

En hachuré, les régions où ce métal était antérieurement connu.

matière impure, tantôt comme une matière précieuse.

Nous avons mentionné une possible utilisation du fer météoritique. Il ne pouvait s'agir en l'occurrence que de l'exploitation occasionnelle et sans grande portée d'une source d'approvisionnement bien particulière.

Les plus anciens vestiges semblent être des perles en fer, retrouvées dans une tombe prédynastique égyptienne, à El Gerzeh et qui dateraient d'au moins 3 500 ans avant notre ère. On a recueilli également un outil en fer doux dans la pyramide de Khéops. L'Égypte connaissait donc le fer dès le IV^e millénaire avant J-C. Sur le site de Ur, antique cité de Sumer au sud de l'actuel Irak, on recueille des fragments de fer dans une tombe du III^e millénaire. Toutefois, selon Furon, il s'agissait là de curiosités, et non d'objets dénotant une utilisation courante du métal.

La plus ancienne industrie du fer remonterait aux Hittites, en Asie Mineure, vers 1300 av. J-C. Le même auteur relate la trouvaille de 160 tonnes de lingots et d'objets en fer, effectuée par Victor Place à Khorsabad, près de Ninive. Cette masse considérable, datant de -1200, n'avait donc pas succombé à la corrosion.

C'est vers cette époque que le fer se répandit en direction de l'Europe (carte 1.2). Il fut introduit en Italie par les Doriens ou par les Étrusques, aux alentours de l'an mil avant J-C.

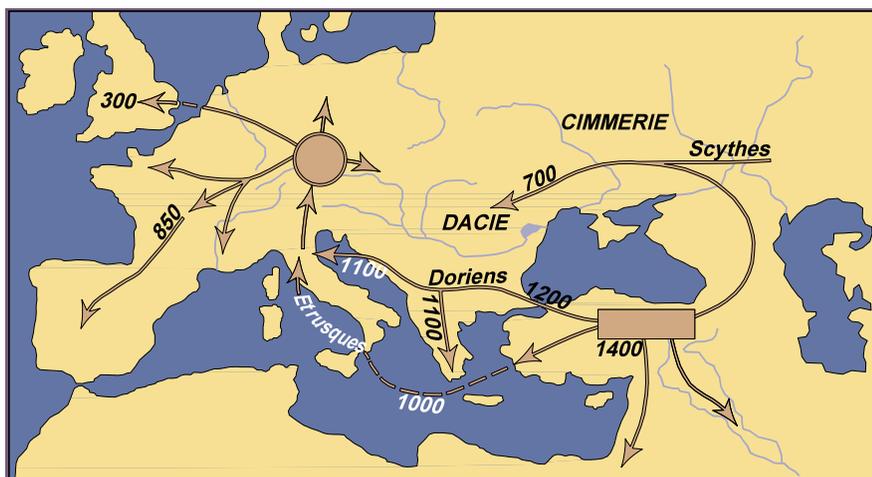
Au dernier millénaire avant notre ère, l'utilisation du métal se répandit. Un grand écart se creusa entre les civilisations urbaines de l'Orient et les civilisations paysannes de l'Europe occidentale. En France, les premiers objets en fer datent du VII^e siècle avant J-C, mais ce n'est qu'au V^e siècle que la production de ce métal devint relativement courante. Elle dépendait de la métallurgie extractive. La température de fusion du fer (1 537°C), beaucoup plus élevée que celle du cuivre (1 083°C), était alors d'une obtention difficile.

■ LA MÉTALLURGIE EXTRACTIVE

Le traitement des minerais fut une étape capitale de l'évolution des civilisations. En effet, la plupart des métaux n'existent qu'à l'état combiné (oxydes, carbonates...), et ils ont naturellement tendance à retourner à cet état du fait des processus de corrosion. La réduction des minerais par l'action conjointe du charbon et de la chaleur, qui permet d'obtenir le métal, fut peut-être à l'origine le résultat d'un heureux hasard, tout comme la vitrification du sable.

La réduction des minerais de cuivre (malachite ou chalcopryrite) s'opérait en une seule étape, assurant simultanément la réduction des oxydes et la fusion des particules métalliques. Les techniques de coulée et de moulage furent mises en œuvre en Égypte à la fin du III^e millénaire.

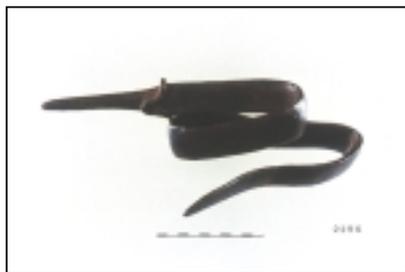
La découverte du bronze provint vraisemblablement de la fusion accidentelle d'un minerai contenant à la fois du cuivre et de l'étain. Il apparut alors que le nouveau matériau fondait à plus basse température que le cuivre. Il était donc plus facile à mettre en œuvre, tout en offrant une meilleure résistance mécanique. Les propriétés du bronze en firent un alliage très utilisé pour les armes, les bijoux, les objets décoratifs (statues).



Carte 1.2
La propagation de l'usage
du fer dans l'Antiquité
(d'après Furon*)
En minuscules, le nom
des peuples ayant
véhiculé son usage.



Photos 1.1 et 1.2
Épée gauloise en fer
sacrifiée par torsion,
avant et après restauration.
Gournay-sur-Aronde (Oise),
III^e siècle av. J.C. Musée
Vivenel, Compiègne,
photo IRRAP.



Il est difficile de situer les débuts de la métallurgie extractive du fer. Mais il existe une corrélation entre l'augmentation des ressources en métal par l'utilisation des minerais et la généralisation des objets de ce métal.

"On a coutume d'associer les civilisations Hallstattiennes au travail du fer, car c'est durant ces périodes que les premiers objets de fer font leur apparition, mais il ne faut pas oublier que durant le Hallstatt A, vers 1000, le fer est très rare, et qu'il ne devient plus fréquent qu'au Hallstatt B, vers 850, pour n'être réellement courant que nettement plus tard, à partir de 500 en Gaule⁶."

Pour la réduction du minerai de fer, les fours antiques permettaient d'atteindre des températures de l'ordre de 1 000°C. Elles étaient insuffisantes pour fondre le métal, mais permettaient de réduire le minerai selon le procédé direct⁴. On obtenait ainsi une masse spongieuse (la loupe) comprenant, outre le métal, des résidus de charbon de bois, des cendres et du minerai non réduit. La loupe était débarrassée de ses impuretés par martelage à chaud (puddlage). Les forgerons obtenaient ainsi des lingots. Cette technique fut mise en oeuvre par les Gaulois et fut utilisée en Europe jusqu'à la fin du Moyen-Age⁷. Il est encore pratiqué, de façon artisanale, en Afrique noire (Niger), ou à l'échelle industrielle au Brésil et au Mexique. Il s'oppose au procédé indirect⁴, qui l'a supplanté et passe par l'étape intermédiaire de la fonte.

Après l'acquisition progressive des connaissances élémentaires, vinrent les perfectionnements. Ainsi, deux à trois siècles avant J-C, les Gaulois pratiquaient-ils l'élaboration de matériaux composites. Ils associaient des lingots de fer pur (mou) et de fer carburé (plus dur) pour obtenir un effet de durcissement. Par martelage à chaud, ces lingots étaient transformés en bandes hétérogènes, dont les constituants étaient soudés empiriquement.

Cette méthode fut progressivement perfectionnée et, à l'époque mérovingienne, elle permit d'obtenir des épées très élaborées, par la technique du damas (assemblage de tiges d'acier de duretés différentes, tordues inégalement, repliées et forgées).

Les forgerons anciens pratiquèrent également les traitements de surface, tels que la cémentation⁴. Vint ensuite la trempe, opération essentielle consistant à refroidir très rapidement l'acier après l'avoir chauffé à haute température. Le plus remarquable, dans ces découvertes successives, est peut-être qu'elles résultèrent d'essais empiriques, excluant tout raisonnement scientifique. Celui-ci n'aurait pu être basé que sur des observations métallographiques, alors réduites à leur plus simple expression.

LES MÉTAUX A L'ÉTAT NATIF ET LES MÉTÉORITES

Les conclusions d'études de corrosion, pour les métaux natifs comme pour les météorites⁸, ont été publiées par Johnson et Francis⁹. Il ne semble pas que ces matériaux bien particuliers puissent servir de base à des extrapolations fondées sur ce qu'il est convenu d'appeler les "analogues naturels". En effet, il est difficile de déterminer leur âge, voire leur passé métallurgique.

■ LES MÉTAUX A L'ÉTAT NATIF

Les gisements de métaux à l'état natif, quelle que soit leur importance, se sont vraisemblablement constitués aux âges géologiques. Leur origine est presque toujours incertaine. Ils peuvent être inclus dans des formations rocheuses existant depuis des millions d'années mais, dans d'autres cas, ils sont plus récents que les terrains environnants.

Pour les durées très anciennes, remontant jusqu'aux âges de formation de la Terre¹⁰, les méthodes de datation sont basées sur les mesures de la radioactivité naturelle¹¹. La présence de noyaux radioactifs et la mesure des rapports

isotopiques permet de déduire l'âge des minéraux naturels qui est au plus égal à l'âge de ces noyaux. En recoupant les données résultant de l'étude de nombreux isotopes, on évalue l'âge de la croûte terrestre à 4,53 milliards d'années. Les roches anciennes ont quelque 2 ou 3 milliards d'années. Ce chiffre est une limite inférieure de l'âge de la Terre.

Ces calculs ne doivent être appliqués aux métaux natifs qu'avec prudence. Dans certains cas, ceux-ci peuvent avoir subi des déplacements (paillettes d'or dans les cours d'eau, blocs de cuivre des glaciers) et par conséquent avoir leur environnement radioactif modifié.

Les éléments d'incertitude inhérents à l'étude de tous les objets antiques sont donc ici particulièrement importants. Pour cette raison, de tels échantillons sont difficilement utilisables aux fins de prévision.

■ LES MÉTÉORITES

Ces objets constituent un champ d'investigation spécifique : 543 spécimens ont fait l'objet d'un inventaire descriptif détaillé¹². Leur masse est comprise entre 160g et 60 tonnes, avec une moyenne de quelques dizaines de kilos. Ce sont des alliages à base de fer (89 à 95%), incluant 5 à 11% de nickel et 0,3 à 1% de cobalt. Le chrome est présent à plus faibles concentrations. A l'état de traces, ils contiennent également du titane, du vanadium, du manganèse, ainsi que du chlore.

Le passé métallurgique des météorites est difficile à reconstituer : outre les inconnues concernant leur origine extra-terrestre, l'âge cosmique est difficile à déterminer.

L'âge cosmique des météorites fait référence à l'époque de leur séparation d'un corps céleste¹³. L'âge de ces corps est estimé entre 4 et 4,5 billions (10^{12}) d'années. Il est évalué d'après les rapports isotopiques ($^{38}\text{Ar}/^{39}\text{Ar}$, $^{41}\text{K}/^{40}\text{K}$), qui sont fonction de leur durée d'exposition aux rayons cosmiques.

Enfin, le passé métallurgique est très particulier car elles ont subi un violent échauffement lors de la traversée de l'atmosphère, et au moment de l'impact sur le sol^d.

d - Nous utiliserons ce mot au féminin, suivant en cela LITTRÉ et Camille FLAMMARION, ainsi que la récente *Astronomie Flammarion*. Le masculin est cependant admis par LITTRÉ.

■ NOTES DU CHAPITRE 1

- 1 - A. ACCARY et B. HAJTINK, "La paléométagallurgie - outil de prévision", Journées de paléométagallurgie, Université de Technologie de Compiègne (1983).
- 2 - Cf. notamment : L. FREDERIC, Manuel pratique d'archéologie, Robert Laffont, Paris (1967) 430 p., A. SCHNAPP, L'archéologie aujourd'hui, Hachette, Paris (1980) 320 p.
- 3 - Dictionnaire de la préhistoire, A. LEROI-GOURHAN, éd., PUF (1988) 1 222 p.
- 4 - R. FURON, Manuel de préhistoire générale, Payot, Paris (1943) 428 p.
- 5 - R. BERTHOLON et C. RELIER, "Les métaux archéologiques", in La conservation en archéologie, M-C BERDUCOU ed., Masson, Paris (1990) 469 p.
- 6 - A. FRANCE-LANORD, " Evolution de la technique du fer en Europe occidentale, de la préhistoire au Haut Moyen-Age ", in Actes du colloque international Le fer à travers les âges, Annales de l'Est, Nancy (1956) 592 p. [p. 30]
- 7 - Sur le plan anecdotique et littéraire, cf. les romans de Jules VERNE, L'île mystérieuse et Les cinq cents millions de la Begum, où cette technique est décrite.
- 8 - V.F. BUCHWALD, Handbook of iron meteorites, University of California Press, Berkeley, USA (1975) [cité par A. ACCARY et B. HAJTINK].
- 9 - A.B. JOHNSON Jr et B. FRANCIS, Durability of metals from archaeological objects, metal meteorites and native metals, U.S. Department of Energy (1980) 106 p.
- 10 - J-C PECKER, " L'âge de la Terre ", in *Astronomie Flammarion*, Paris (1985) 2 vol. 1056 p. [p.401]
- 11 - E. ROTH et B. POTY, eds, Méthodes de datation par les phénomènes nucléaires naturels - Applications, Masson, Paris (1985) 631 p.
- 12 - V.F. BUCHWALD, Handbook of iron meteorites, University of California Press, Berkeley, USA (1975) [cité par A. ACCARY et B. HAJTINK].
- 13 - A.B. JOHNSON Jr et B. FRANCIS, Durability of metals from archeological objects, metal meteorites and native metals, U.S. Department of Energy (1980) [p. 4.1]



La corrosion des métaux par les sols

CHAPITRE 2

L'interaction d'un objet métallique enfoui et du milieu environnant est un phénomène complexe, dépendant des caractéristiques physico-chimiques du métal et du milieu. De plus, les paramètres liés au milieu peuvent évoluer sous l'influence du climat.

Cette complexité engendre des formes de corrosion variables et plus ou moins rapides, qui n'ont pas toutes le même pouvoir destructeur. Une estimation globale de leurs conséquences a été tentée, en définissant pour chaque type de sol un pouvoir corrosif, susceptible d'être évalué à partir de mesures relativement simples. Il est important de noter qu'à la différence de la corrosion atmosphérique, la corrosion par les sols tend à s'arrêter si le milieu est stable.

SOURCES DES DONNÉES EXPÉRIMENTALES

Les données expérimentales peuvent être obtenues, soit par l'observation des objets d'origine archéologique (cf. chapitre 3), soit par celle d'objets beaucoup plus récents, mais enfouis dans des conditions mieux connues qui sont des témoins, placés dans le sol en vue de simulations en vraie grandeur.

Ainsi que nous l'avons mentionné au début de cet ouvrage, un programme d'enfouissement volontaire de matériaux, aux fins d'étude de leur conservation, a été entrepris aux Etats-Unis, dès le début du siècle, par le National Bureau of Standards (NBS). En France, des expérimentations comparables ont été menées plus récemment sous l'égide du Laboratoire Central des Ponts-et-Chaussées.

FORMES DE LA CORROSION

Dans les sols, la corrosion revêt différentes formes, dont certaines peuvent coexister dans des proportions variables¹ (cf annexe, page 68) :

- la corrosion généralisée, qui progresse sur l'ensemble de la surface du métal exposé au milieu corrosif;
- la corrosion galvanique, ou encore corrosion bimétallique, qui nécessite la formation d'une pile entre deux métaux différents;
- la corrosion caverneuse résulte de la formation d'une pile d'aération. Elle se manifeste par l'attaque préférentielle des zones confinées, comme l'intérieur des assemblages mécaniques;
- la corrosion par piqûres est produite par l'action d'anions agressifs (chlorures) sur les métaux protégés par un film mince d'oxyde; c'est une forme particulièrement redoutable, car elle peut engendrer des perforations.



LA CORROSION PAR LES SOLS

Dans le cas de la corrosion par les sols, il existe une différence fondamentale avec la corrosion atmosphérique. Les cinétiques de corrosion par les sols ne sont pas, en général, linéaires en fonction du temps. Un état d'équilibre matériau-milieu tend à s'établir assez rapidement, du moins à l'échelle considérée. La progression de la corrosion devient alors presque nulle, et cette stabilisation peut durer indéfiniment si l'environnement est stable.

Un sol est l'objet de multiples interactions entre des composants minéraux naturels et un environnement climatique en constante évolution². Les minéraux se présentent généralement sous la forme de particules cristallisées, incluses dans une matrice colloïdale fondamentalement inorganique, mais comportant des composants organiques. L'ensemble est hétérogène, avec en général une instabilité des paramètres physiques et chimiques, qui augmente quand la profondeur diminue. Cette extrême diversité des paramètres fait qu'il n'existe pas deux sols rigoureusement identiques, ce qui complique notablement l'interprétation des données archéologiques du point de vue de la corrosion.

Dans ce milieu complexe, les minéraux insolubles sont des substances inertes, qui en constituent l'ossature. Les sels minéraux en solution dans l'eau, les

Photo 2.1
Le sanctuaire celtique de Gournay-sur-Aronde
Objets photographiés lors de la fouille du fossé (umbos de boucliers, machoire de bœuf, chaîne de ceinture, etc...). On remarque que la fouille est effectuée par plans horizontaux et que les objets se situent à différentes profondeurs.
Photo de L. Uran
IRRAP

PROPRIÉTÉS DU SOL ET FACTEURS DE CORROSION	PARAMÈTRES CARACTÉRISTIQUES DU SOL	PARAMÈTRES LIÉS AUX PROCESSUS DE CORROSION
<p>Propriétés physiques</p> <ul style="list-style-type: none"> • Aération et perméation aux gaz et à l'eau • Hétérogénéité du milieu au contact de la surface du matériau 	<ul style="list-style-type: none"> • Profondeur d'enfouissement , température, gravité spécifique apparente, granulométrie <p>Type de sol :</p> <ul style="list-style-type: none"> • composition minéralogique • capacité de rétention en eau • porosité • compacité • plasticité ... 	<ul style="list-style-type: none"> • nature du milieu : aérobie ou anaérobie • milieu sec ou saturé en eau • hétérogénéités de concentration à la surface du matériau - piles de concentration d'espèces chimiques, piles d'aération différentielle • contraintes mécaniques à la surface du matériau métallique • influence sur la conductivité et la diffusion d'espèces de l'électrolyte ...
<p>Caractéristiques de l'électrolyte</p> <ul style="list-style-type: none"> • Eau (nature, teneur et variation) <p>Espèces chimiques solubles (natures et quantités)</p>	<p>Profil du sol</p> <p>Climat température précipitations</p> <p>Humidité dans le sol (eau libre, eau gravitationnelle, eau capillaire) et fluctuations</p>	<ul style="list-style-type: none"> • influence sur la teneur en oxygène et en dioxyde de carbone • influence sur l'équilibre calco-carbonique de l'eau • influence sur la stabilité et l'évolution des produits de corrosion • influence sur les mécanismes réactionnels (chimique, électrochimiques) • influence sur la vitesse d'attaque du matériau métallique ...
<p>Environnement biologique</p> <ul style="list-style-type: none"> • bactéries • présence de tanins ou de quinones • présence d'une couche humifère • éventuels êtres vivants ... 	<ul style="list-style-type: none"> • compositions chimiques en éléments solubles, minéraux ou organiques • résistivité électrique • pH et acidité totale • potentiel redox • composition bactérienne • type de végétation (flore) 	<ul style="list-style-type: none"> • perturbation du sol au contact du métal • influence sur le mode d'attaque du métal et sur les produits formés • influence sur le caractère redox du sol ...

Tableau 2.1
Propriétés des sols en relation avec la corrosion
(d'après Robbiola²)

Paramètres du sol et paramètres extérieurs liés aux processus de corrosion. La prise en compte de tous ces paramètres permet une évaluation globale du pouvoir corrosif des sols.

composés organiques et les organismes vivants (bactéries), au contraire, sont les agents actifs de la dégradation des matériaux enfouis.

Les processus de corrosion qui surviennent dans un tel milieu sont d'autant plus difficiles à interpréter qu'ils résultent de paramètres très nombreux, non indépendants, et qui sont fonction du temps. L'ensemble de ces paramètres et de leurs effets est résumé dans le tableau 2.1.

La corrosion dans les sols se développe en milieu aqueux, et elle est donc de nature électrochimique³. Les métaux enfouis sont en effet au contact d'un environnement qui se comporte globalement comme un électrolyte. Ce milieu est caractérisé, de ce point de vue, par sa conductance électrique, résultant de la présence d'une phase aqueuse, contenant des gaz dissous, et dans laquelle baignent les particules solides. Cette phase contient, en solution, au moins une partie des sels minéraux solubles du sol, tels que les chlorures, sulfates, carbonates ou nitrates. Ces sels dissous et ionisés confèrent à la solution sa conductivité électrique et, par suite, son caractère électrolytique. Tous les cas observables, surtout sur de très longues périodes, sont ou ont été compris entre les deux cas extrêmes que sont une solution liquide et un sol parfaitement desséché. La conductance de celui-ci serait pratiquement nulle (résistance électrique infinie); un tel sol serait un isolant, et ne produirait pas de corrosion électrochimique.

La phase aqueuse est déterminante dans le processus de corrosion. Les phases solide et gazeuse jouent également un rôle important, notamment dans la morphologie de cette corrosion. Les grains les plus grossiers, par exemple, peuvent contribuer à créer des zones de recoins, et entraîner ainsi des phénomènes de corrosion par aération différentielle⁴ et par effet de crevasse (corrosion caverneuse).

L'extension latérale de ces cavernes conduit progressivement à une corrosion d'aspect plus ou moins uniforme, du moins à l'échelle macroscopique. On peut ainsi observer, soit une corrosion généralisée, soit une corrosion localisée, celle-ci étant la plus répandue dans le cas des métaux enfouis.

A l'opposé de ce qui se passe dans les électrolytes liquides, les sols dispersent mal les produits de corrosion, qui restent dans le voisinage du métal attaqué. La composition chimique du milieu en contact avec celui-ci se modifie donc sensiblement.

Les grains minéraux du sol ont tendance à coaguler pour former une gangue, qui joue un rôle important dans l'évolution du processus. Si cette gangue est compacte et peu humide, elle peut jouer un rôle protecteur, et assurer la conservation des objets métalliques pendant des durées presque illimitées. Cette particularité explique le bon état, après traitement approprié, de nombreux vestiges archéologiques. En revanche, une gangue non étanche, ou hydrophile, tend à aggraver le processus destructeur par la formation de zones de recoin (crevasses) au sein desquelles le milieu peut devenir très corrosif (augmentation des teneurs en ions hydrogène et chlorures).

Ces considérations conduisent à prendre en compte ce que l'on est désormais convenu d'appeler la "corrosion sous produits de corrosion". Il s'agit d'un phénomène dont les conséquences ne sont pas négligeables. Le confinement du métal qui en résulte peut être défavorable à sa

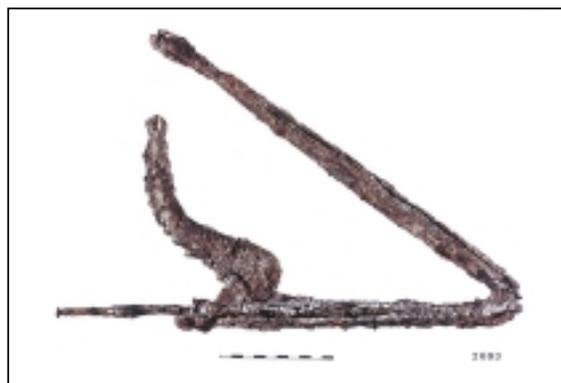


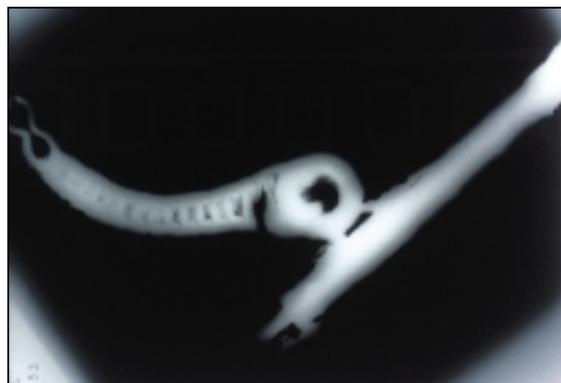
Photo 2.2

Une épée en fer dans son fourreau avant restauration.

(Photo L.Uran - IRRAP)

Celle-ci a été sacrifiée par un pliage simple. La chaîne de suspension est encore en place.

L'assemblage des maillons est mis en évidence grâce à la radiographie (photo 2.3 - IRRAP).



conservation et, dans d'autres cas, une rupture de la gangue peut induire un nouveau cycle de corrosion.

Toute modification de la composition des corps dissous a une influence sur l'agressivité de l'eau. Une diminution de la teneur en oxygène et en dioxyde de carbone, par exemple, diminue l'agressivité vis-à-vis des métaux. En revanche, certaines eaux attaquent même le cuivre par un processus chimique qui provoque l'ablation de particules métalliques. Il en résulte la corrosion localisée de métaux

moins nobles dans l'échelle des potentiels (fer, acier galvanisé, aluminium...) quand ceux-ci se trouvent au contact du même électrolyte. Le processus est alors galvanique et il est induit par le dépôt sur ces métaux de particules de cuivre, formant autant de piles électrochimiques.

L'acidité d'un sol est plus facile à conceptualiser qu'à mesurer avec précision, en raison du caractère hétérogène du milieu⁵. On utilise souvent des techniques de mesure électriques et électrochimiques, qui ont conduit à développer des matériels mobiles avec sondes extérieures et électrodes de référence.

La teneur du milieu en ions hydrogène est un facteur important de son agressivité. Cette teneur peut se modifier sensiblement en fonction du degré d'humidité et de l'aération, conditions souvent variables, avec des périodicités qui peuvent aller du cycle des saisons à des cycles climatiques, d'un tout autre ordre de grandeur.

Dans ce même domaine des paramètres électrochimiques, il convient également de considérer le potentiel redox Eh du sol, qui est lié notamment à la prolifération bactérienne.

Une évaluation du pouvoir corrosif d'un sol, avec une large part d'approximation, peut être déduite de la valeur de sa résistivité. Les mesures de ce paramètre ont le mérite d'être d'une réalisation relativement simple, car des valeurs approchées sont suffisantes pour les applications pratiques. Les sols réels sont, en effet, souvent beaucoup moins bien définis que leurs simulations en laboratoire.

La résistivité dépend pour une large part des constituants et de la structure du milieu, de sa teneur en sels minéraux dissous, de son degré d'humidité, de sa température. Elle varie en sens inverse du taux d'humidité.

Il existe d'autres facteurs de corrosion, qui peuvent entraîner de rapides dégradations. Citons, par exemple, l'effet des courants vagabonds⁶. Des mesures appropriées permettent de s'en affranchir. Ils semblent devoir jouer un rôle très secondaire dans le cadre bien délimité de cette étude.

Une évaluation globale du pouvoir corrosif d'un sol peut être tentée par la recherche d'un indice global, rendant compte de l'ensemble des paramètres. L'expérience a montré qu'une telle démarche, bien que réductrice, donnait des résultats significatifs. Celle que nous mentionnons ici est d'origine allemande et a fait l'objet de la norme DIN 50929 (tableau 2.2). Cette norme distingue une



Photo 2.4
L'espace intérieur du sanctuaire celtique de Gournay-sur-Aronde après le décapage de la terre arable. Les fondations des murs du temple gallo-romain sont apparentes.
Photo de J.L. Brunaux - IRRAP

PARAMÈTRES	NATURE DU SOL	INDICE
Composition du sol	Calcaire, marne, sable marneux, sable non stratifié.	+2
	Terre végétale, terre sablonneuse (teneur en terreau de 75 % au plus), terre marneuse, sable argileux (teneur en limon de 75 % au plus).	0
	Argile, argile marneuse, humus.	-2
	Tourbe, terreau grossier, sol marécageux	-4
Présence d'eau au contact du matériau métallique	Pas d'eau	0
	Eau en permanence	-1
	Eau intermittente	-2
Résistivité	$\geq 10\ 000\ \Omega.cm$	0
	$10\ 000\ \text{à}\ 5\ 000\ \Omega.cm$	-1
	$5\ 000\ \text{à}\ 2\ 300\ \Omega.cm$	-2
	$2\ 300\ \text{à}\ 1\ 000\ \Omega.cm$	-3
	$\leq 1\ 000\ \Omega.cm$	-4
Taux d'humidité	$\leq 20\ %$	0
	$\geq 20\ %$	-1
pH	≥ 6	0
	≤ 6	-2
Soufre et sulfure d'hydrogène	Non	0
	Traces	-2
	Présence	-4
Carbonates	$\geq 5\ %$	+2
	de 5% à 1%	+1
	$\leq 1\ %$	0
Chlorures	$\leq 100\ mg/kg$	0
	$\geq 100\ mg/kg$	-1
Sulfates	$\leq 200\ mg/kg$	0
	200 à 500 mg/kg	-1
	500 à 1 000 mg/kg	-2
	$\geq 1\ 000\ mg/kg$	-3
Cendres et coke	Non	0
	Oui	-4

Tableau 2.2

Pouvoir corrosif des sols, d'après la classification DVGW GW9[4]

Pouvoir corrosif des sols, d'après la classification DVGW GW93 Si la somme des indices est ≥ 0 , le sol est réputé non corrosif. Il est légèrement corrosif de 0 à -4, corrosif de -5 à -10 et très corrosif au-delà de -10 (d'après Shreir¹)

corrosivité absolue et une corrosivité relative, celle-ci faisant intervenir des informations complémentaires telles que le niveau de la nappe aquifère et sa variation, l'homogénéité verticale et horizontale du sol, la présence éventuelle dans le sol d'éléments pouvant jouer le rôle de cathodes. Ces paramètres relatifs peuvent jouer en pratique un rôle essentiel, et une telle méthode par simple sommation d'indices indépendants doit donc être utilisée à bon escient⁶. (tableau 2.2).

■ NOTES DU CHAPITRE 2

ℓ = Report au lexique

- 1 - L.L. SHREIR, R.A. JARMAN et G.T. BURSTEIN et al., Corrosion, Butterworth Heinemann, Oxford (3e édition, 1994) 2 vol.
 - 2 - L. ROBBIOLA, Caractérisation de l'altération de bronzes archéologiques enfouis à partir d'un corpus d'objets de l'âge du bronze, Mécanismes de corrosion, thèse de doctorat de l'Université Paris VI (1990) 223 p. [p. 41].
 - 3 - Cf. la brochure éditée par le CEFACOR, Protection contre la corrosion dans les sols / Généralités sur la corrosion dans le sol, (publication réalisée par le groupe de travail "Corrosion dans les sols" de la commission "Protection par revêtements").
 - 4 - J.O. HARRIS et D. EYRE, in Corrosion, op. cit., [p. 2.86] : German Gas and Waters Works Engineers' Association Standard, Merkblatt für die Beurteilung der Korrosiongefährdung von Eisen und Stahl im Erdboden, DVGW GW9, Frankfurt, DVGW (1971)
 - 5 - M. ROMANOFF, Underground Corrosion, op. cit. [p. 153].
 - 6 - Les canalisations d'eau et de gaz - Corrosion, dégradation et protection, Association Générale des Hygiénistes et Techniciens Municipaux, éd., Technique et documentation Lavoisier (1987) 410 p. [p. 183]
-

Deux rapports sur la conservations des matériaux enterrés

ENCART

La corrosion des structures métalliques enterrées a des conséquences économiques importantes. Ces structures comprennent les ouvrages dont les sites sont localisés, mais également les conduites souterraines et certains réseaux de communications. On peut également y rattacher les voies ferrées.

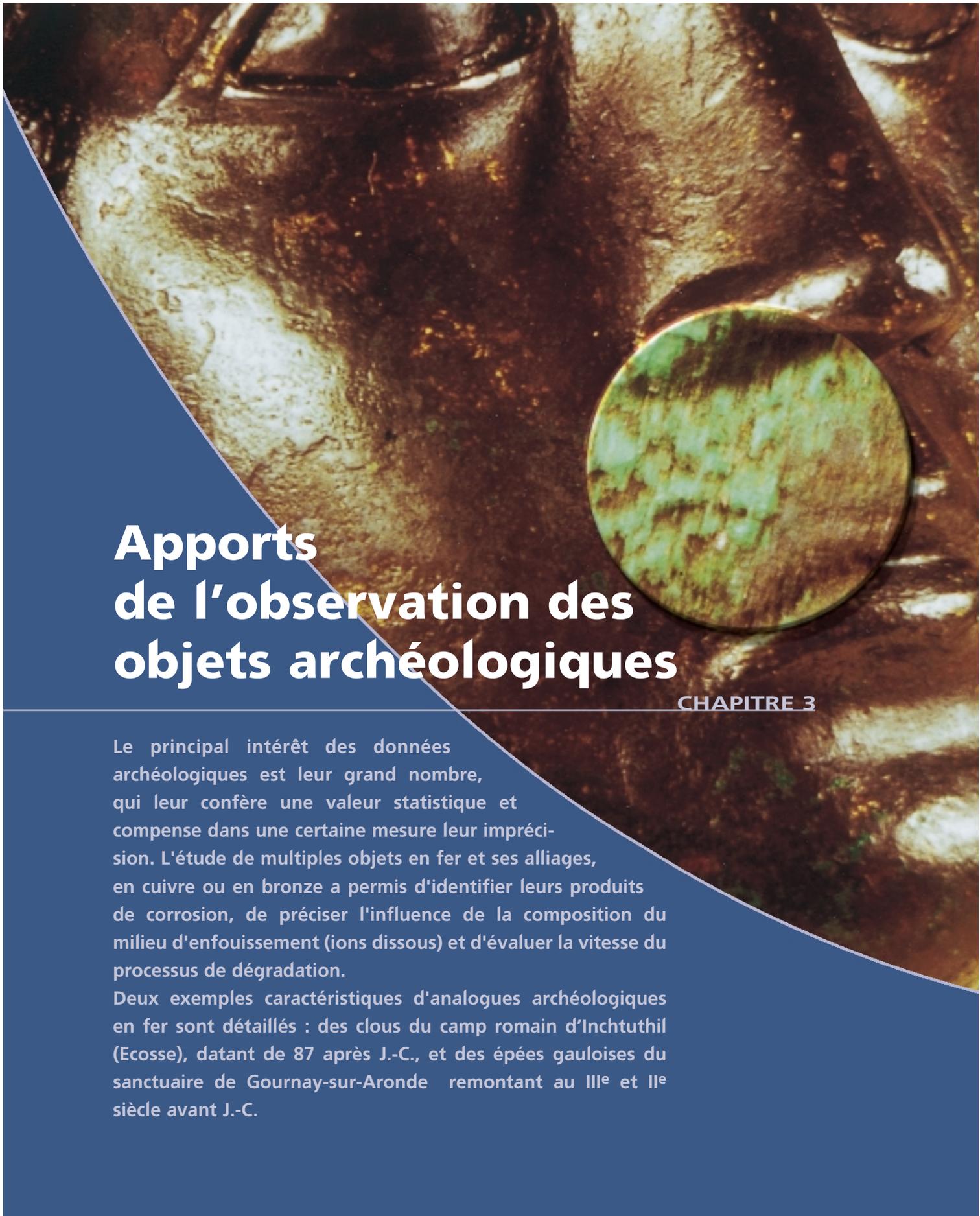
Dès 1910, le Congrès des Etats-Unis autorisa le National Bureau of Standards à entreprendre une étude de ces phénomènes de corrosion, qui étaient alors principalement attribués aux courants vagabonds. La première phase de cette étude, qui dura une dizaine d'années, montra que ceux-ci n'intervenaient que dans la moitié des cas observés. Les propriétés corrosives de certains sols furent démontrées. Des publications partielles s'échelonnèrent ensuite, et une synthèse d'ensemble fut publiée en 1945.

Les expérimentations se poursuivirent jusqu'en 1955, et une nouvelle synthèse, présentant également les résultats obtenus par d'autres organismes, fut publiée en 1957. Elle est intitulée "Underground Corrosion - National Bureau of Standards Circular 579", sous la signature de Melvin Romanoff.

Ce document de 227 pages décrit les principaux types de sols, et les facteurs déterminant leur agressivité. Les résultats expérimentaux sont passés en revue, pour des essais en vraie grandeur (matériaux enterrés) et pour des expérimentations complémentaires en laboratoire. De nombreux métaux et leurs alliages ont été étudiés : fer, cuivre, plomb, zinc, aluminium, étain. Le cas particulier des revêtements métalliques, ainsi que celui des matériaux non-métalliques (céramiques, bitumes, bétons, amiante-ciment) est également passé en revue.

Enfin, les principaux paramètres à prendre en compte pour évaluer le risque de corrosion sont décrits, ainsi que les procédés susceptibles de réduire la dégradation des matériaux.

En 1980, une étude comparable a été publiée par le laboratoire Battelle, sous la signature de A.B. Johnson et B. Francis. Elle comporte 106 pages, sous le titre "Durability of metals from archaeological objects, metal meteorites and native metals", et a été réalisée à l'initiative du U.S. Department of Energy. Cette étude se différencie de la précédente par la prise en compte de durées très longues, en raison des contraintes imposées par le stockage des déchets nucléaires. D'où la recherche d'informations résultant de la conservation de vestiges archéologiques. Les métaux natifs et les météorites, quant à eux, ont un passé mal connu et diffèrent sensiblement des matériaux susceptibles d'être utilisés pour les stockages.



Apports de l'observation des objets archéologiques

CHAPITRE 3

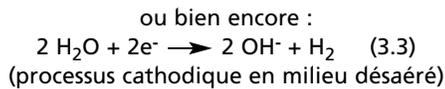
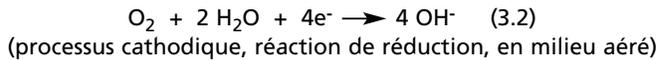
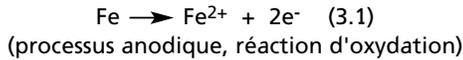
Le principal intérêt des données archéologiques est leur grand nombre, qui leur confère une valeur statistique et compense dans une certaine mesure leur imprécision. L'étude de multiples objets en fer et ses alliages, en cuivre ou en bronze a permis d'identifier leurs produits de corrosion, de préciser l'influence de la composition du milieu d'enfouissement (ions dissous) et d'évaluer la vitesse du processus de dégradation.

Deux exemples caractéristiques d'analogues archéologiques en fer sont détaillés : des clous du camp romain d'Inchtuthil (Ecosse), datant de 87 après J.-C., et des épées gauloises du sanctuaire de Gournay-sur-Aronde remontant au III^e et II^e siècle avant J.-C.

■ LES PRODUITS DE CORROSION : ÉTUDE THERMODYNAMIQUE

Le domaine d'immunité du fer (la forme stable est le fer métallique) se trouve hors du domaine de stabilité de l'eau : en présence d'eau le métal est donc thermodynamiquement instable et se corrode (cf figure1 de l'annexe : diagramme potentiel-pH pour le système fer-eau)

La corrosion du fer est une réaction électrochimique. Elle est la résultante de deux réactions¹ :



L'autre réaction cathodique possible, qui est la réduction des ions hydrogène, ne se produit pas de façon sensible aux valeurs de pH supérieures à 4, si ce n'est, peut-être, en présence de bactéries.

Le circuit électrique qui s'établit entre l'anode et la cathode s'accompagne d'un processus de transport électronique dans la phase solide, et d'un processus de transport ionique dans la phase aqueuse.

Les produits solides résultant de la corrosion proviennent de réactions ultérieures. Celles-ci impliquent, d'une part les ions Fe²⁺ d'origine anodique, d'autre part les constituants de la solution formant l'électrolyte dans lequel baigne le métal.

Le tableau 3.1 répertorie les principaux produits de la corrosion du fer.

Les composés thermodynamiquement stables durant la période d'enfouissement dans le sol sont vraisemblablement présents lors de la mise au jour des objets anciens. Quant aux autres composés, initialement instables, les très longues durées mises en jeu ne peuvent qu'entraîner leur transformation en composés stables.

La représentation classique des conditions de stabilité de ces composés est la construction de diagrammes potentiel-pH. Celui du système fer-eau est indiqué sur la figure 3.1 (cf également annexe).

La figure 3.1 traduit l'existence de deux composés solides stables, la magnétite Fe₃O₄ et la goéthite α-FeO(OH), qui sont en effet couramment observés sur les objets archéologiques. L'hématite α-Fe₂O₃ est thermodynamiquement plus stable que la goéthite, mais l'énergie de transformation de la goéthite en hématite est faible et l'on peut trouver, suivant les conditions, l'hydroxyde ou l'oxyde.

Pour de nombreux auteurs ayant travaillé sur des objets archéologiques, les produits de corrosion à la surface des objets archéologiques métalliques, dans des environnements variés, correspondent aux espèces déterminées par les calculs thermodynamiques : la magnétite (Fe₃O₄), la goéthite (α-FeOOH) et l'hématite (α-Fe₂O₃).

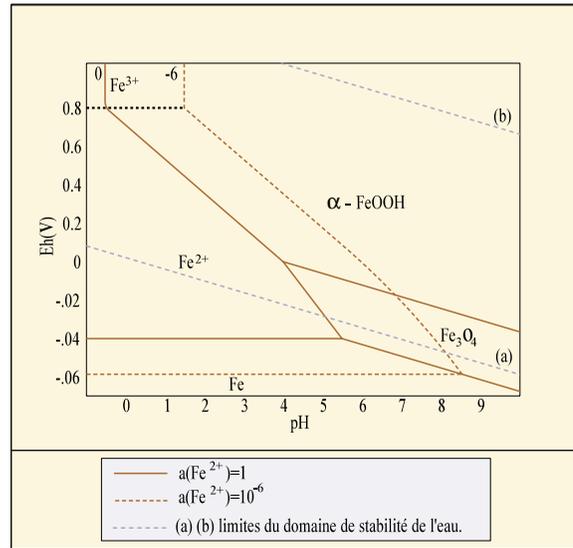


Figure 3.1 Diagramme potentiel-pH pour le système fer-eau (d'après Turgoose¹). Le fer n'admet pas de domaine de stabilité dans l'eau : il s'oxyde en ions dissous (Fe²⁺ ou Fe³⁺), en oxyde (magnétite Fe₃O₄) ou en oxyhydroxyde (goéthite α-FeOOH), qui figurent parmi les produits de corrosion fréquemment rencontrés.

NOM		FORMULE CHIMIQUE	COULEURS
Hydroxyde ferreux		Fe(OH)_2	<i>vert pâle</i>
	Hydroxyde ferrique	Fe(OH)_3	<i>rouge-brun</i>
Oxyhydroxydes	Limonite	FeO(OH)	<i>brun</i>
	Goethite	$\alpha - \text{FeO(OH)}$	
	Akaganéite	$\beta - \text{FeO(OH)}$	
	Lépidocrocite	$\gamma - \text{FeO(OH)}$	
		$\delta - \text{FeO(OH)}$	
Oxyde	Wüstite	FeO	<i>noir</i>
Oxydes ferro-ferreux	Magnétite	Fe_3O_4 ou $\text{FeO} \cdot \text{Fe}_2\text{O}_3$	<i>noir</i>
	Magnétite hydratée	$2\text{Fe}_3\text{O}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$	<i>vert</i>
Oxyde ferrique	Hématite	Fe_2O_3	<i>rouge-brun</i>
Oxyde hydraté		$2\text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$	
Chlorures ferreux	Lawrencite	FeCl_2	<i>gris-jaune</i>
	Chlorures ferriques	$\text{FeCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	<i>brun-noir</i>
		FeCl_3	
	Molysite	$\text{FeCl}_3 \cdot x\text{H}_2\text{O}$	
Oxychlorure (incertain)		FeOCl	<i>brun</i>
Sulfure	Troilite	FeS	<i>noir</i>
Sulfures	Pyrite, Marcassite	FeS_2	<i>jaune, éclat brillant</i>
	Pyrrhotine	FeS	
Carbonate	Sidérite, ou chalybite	FeCO_3	<i>gris</i>
Sulfates	Rozénite	$\text{FeSO}_4 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$	<i>gris</i>
	Mélanterite	$\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$	<i>bleu-gris</i>
Phosphate	Vivianite	$\text{Fe}_3(\text{PO}_4)_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$	<i>bleu-vert</i>
Silicates	Strengite	$\text{FePO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	
	Gruenérite	FeSiO_3	<i>gris-vert</i>
Fayalite	FeSiO_4		

Tableau 3.1

Nomenclature des principaux produits de corrosion observés sur les objets archéologiques en fer (d'après Bertholon et Relier, complétés d'après Turgoose¹)

Les produits de corrosion diffèrent suivant l'objet et le milieu d'enfouissement. Les noms indiqués sont les noms minéralogiques des différentes structures cristallines adoptées par un même composé.

L'akaganéite $\beta\text{-FeO}(\text{OH})$ n'a été observée qu'une seule fois sur les clous romains, dans les zones où la corrosion est active et en présence de chlorures.

Le diagramme du système fer/eau ne traduit pas, en toute rigueur, les conditions réelles pendant l'enfouissement. Les eaux naturelles contiennent en effet des espèces (chlorures, carbonates, phosphates,...) qui peuvent se combiner avec le fer et donner des composés solides plus stables que les espèces précédemment citées.

Influence des carbonates

La figure 3.2 représente le diagramme du système fer-eau- CO_2 , pour une pression partielle de gaz carbonique de 10^{-2} atmosphère. Cette valeur est un ordre de grandeur acceptable de la pression du gaz dans les eaux souterraines. Il apparaît que le carbonate de fer est le composé stable en conditions réductrices, dans des milieux basiques, neutres ou légèrement acides. Ces conditions sont susceptibles d'exister durant l'enfouissement.

Certains auteurs ont observé la présence de carbonate de fer sur des objets archéologiques, ayant séjourné notamment dans des fonds marins.

Influence des phosphates

Un diagramme semblable peut être établi en fonction de la teneur en phosphate de l'électrolyte (figure 3.3). Il montre, de même, que la vivianite $\text{Fe}_3(\text{PO}_4)_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ peut être stable dans les conditions probables d'un enfouissement.

Les objets archéologiques sur lesquels on a observé de la vivianite et de la strengite $\text{FePO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ avaient séjourné dans des conditions anaérobies, en solutions neutres ou légèrement acides. De telles conditions sont tout à fait compatibles avec la formation de la vivianite. Il n'en est pas de même pour la strengite. Il est probable que l'apparition de ce composé a lieu après l'exhumation des objets, par oxydation de la vivianite.

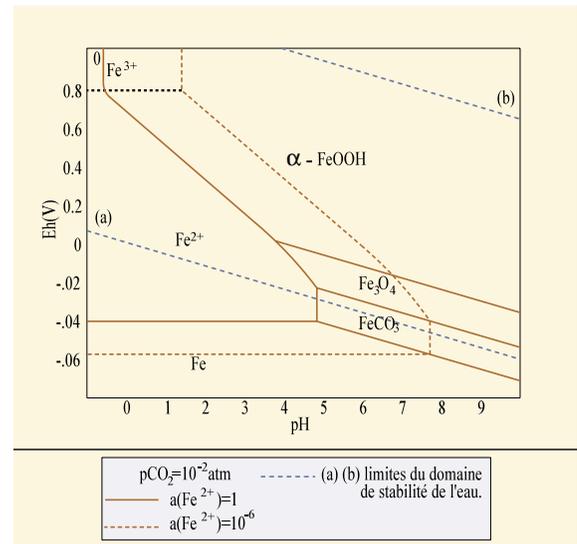
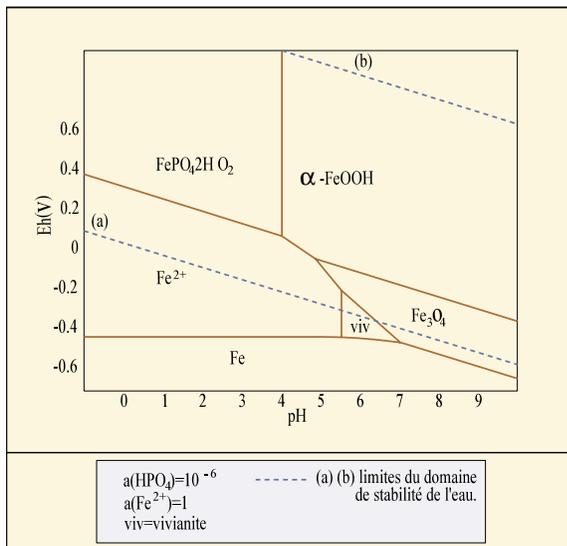


Figure 3.2
Diagramme potentiel-pH pour le système fer-eau-dioxyde de carbone (d'après Turgoose¹). Des teneurs de 10^{-2} atmosphère de CO_2 dissous se rencontrent dans les eaux souterraines. Le fer peut alors s'oxyder en carbonate de fer (FeCO_3).

Figure 3.3
Diagramme potentiel-pH pour le système fer-eau-phosphate (d'après Turgoose¹). En présence d'ions phosphates dissous dans l'eau, le fer peut s'oxyder en phosphates de fer : ainsi, la vivianite et la strengite sont parfois trouvées comme produits de corrosion.

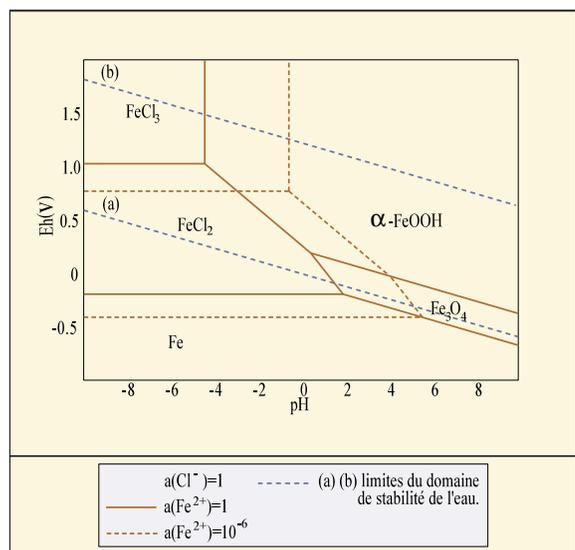


Figure 3.4
Diagramme potentiel-pH pour le système fer-eau-chlorure (d'après Turgoose¹).

En présence d'ions chlorure dissous dans l'eau, le fer s'oxyde en chlorure ferreux (FeCl₂), en milieu acide. En revanche le chlorure ferrique, stable uniquement à des pH très acides, n'apparaît jamais aux pH rencontrés dans les sols.

La concentration de ces ions peut varier dans de grandes proportions, bien que la plupart des valeurs observées soient inférieures à 2 % en masse, même en archéologie sous-marine.

La figure 3.4 représente le diagramme potentiel-pH pour le système fer-eau-chlorure, avec une activité des ions Cl⁻ égale à l'unité.

Avant mise au jour :

On peut remarquer que le chlorure ferreux n'est stable à l'état solide que pour les valeurs de pH inférieures à 2. Cette acidité est très supérieure à celle que peuvent rencontrer des objets enfouis dans le sol. De même, la facilité avec laquelle le chlorure ferreux se dissout dans l'eau pourrait empêcher son existence sous forme de phase métastable solide.

Les conditions permettant l'apparition de chlorure ferrique solide (pH < -4) sont loin d'être réunies lors d'un enfouissement dans le sol. Il est donc certain que le chlorure ferrique ne peut pas exister dans les produits de corrosion, lors de leur mise à jour.

La porosité des oxydes et hydroxydes de fer entraîne leur imprégnation par une solution aqueuse provenant de l'environnement. Cet électrolyte peut contenir de fortes concentrations d'ions chlorure. La teneur élevée de cet élément à la surface du métal résulterait du courant de corrosion ionique, qui s'établirait entre des anodes et des cathodes distinctes.

Après mise au jour :

La dégradation des objets archéologiques, après leur exhumation, est souvent associée à la présence de chlorures dans les produits de corrosion, conjointement avec la mise au contact de l'air (vapeur d'eau et oxygène). Il y a rupture brutale de l'équilibre lentement établi au cours des siècles, et il en résulte une reprise accélérée et destructrice des processus de corrosion².

Ainsi et selon la quasi totalité des auteurs, les ions chlorure jouent un rôle très important et rendent essentiel l'application d'un traitement de déchloruration aux objets archéologiques après mise au jour.

■ ÉTUDE CINÉTIQUE DE LA CORROSION

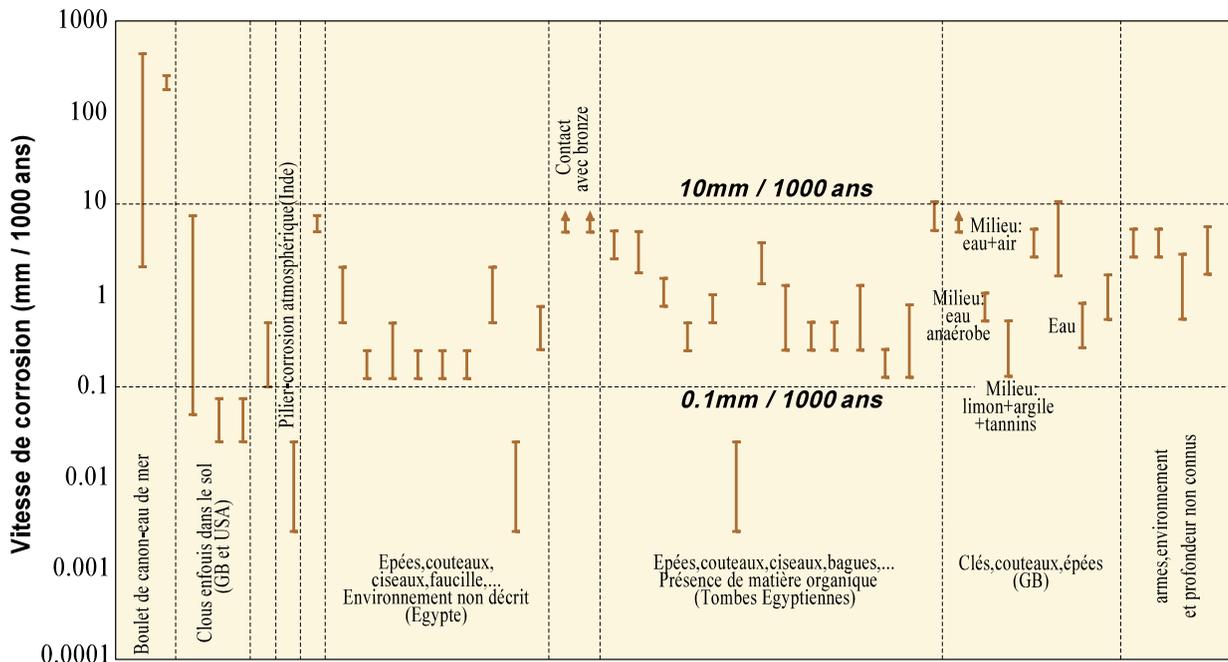
Les objets archéologiques possèdent une dimension statistique de par leur grand nombre permettant ainsi de compenser dans une certaine mesure leur imprécision.

Une estimation globale de la vitesse de corrosion, pour des échantillons archéologiques, a été effectuée par Johnson et Francis (figure 3.5). Ces auteurs ont répertorié 44 échantillons à base fer, mais dont les conditions d'enfouissement sont diverses et souvent mal connues.

On remarque que, malgré la diversité de l'origine des objets et des conditions d'environnement, la plupart de ceux-ci se sont corrodés avec une vitesse comprise entre 0,1 et 10 mm par millénaire. Le grand nombre d'objets confère une valeur statistique à cette estimation.

Les vitesses de corrosion les plus élevées correspondent à des environnements oxydants (présence d'air ou d'oxygène dans l'eau ou le sol), parfois aggravés par la présence de chlorures.

Les milieux secs, mais également les milieux réducteurs (eau ou sol exempt d'air ou d'oxygène), ainsi que la présence de produits de corrosion formant une



ganque protectrice, correspondent aux vitesses de corrosion les plus faibles. Il faut toutefois noter que les vitesses de corrosion indiquées ici sont des valeurs moyennes, ne prenant pas en compte la corrosion localisée (profondeur des piqûres).

■ DEUX EXEMPLES CARACTÉRISTIQUES

■ Les clous en fer du camp romain d'Inchtuthil (Ecosse)

Des observations, effectuées sur des clous d'origine romaine, ont été rapportées par Angus, Brown et Cleere², puis par d'autres auteurs³. Il s'agit d'un stock de 875 000 clous en fer, enfouis sous 5 mètres de terre battue par les Romains, en 87 après J-C, pour les mettre à l'abri des tribus écossaises.

Des amas de petites pièces, telles que des clous, tendent à former des blocs cimentés par les produits de corrosion. Ceux-ci assurent un rôle de protection de la partie centrale. Les clous périphériques, initialement en milieu oxydant, ont progressivement épuisé l'oxygène du sol, alors que les clous internes se trouvaient en milieu réducteur. Il est à signaler que De Putter et Charlet, dans une étude consacrée aux analogies naturelles en milieux argileux, ont souligné eux aussi le rôle protecteur des produits de corrosion⁴.

Plusieurs procédés d'extraction des chlorures ont été testés par Rinuy et Schweizer, qui ont travaillé sur la stabilisation de ces objets⁵.

Sur un échantillon d'un kilo de clous, le meilleur des procédés décrits a permis d'extraire 560 mg de chlorures⁵. Selon ces auteurs, la moitié des chlorures accumulés dans un objet en fer corrodé sont en réalité des oxychlorures, insolubles dans l'eau. Il y a également des chlorures solubles, actifs du point de vue de la corrosion. Ils ont donc recherché quelle était la masse totale des chlorures

Figure 3.5
Vitesse de corrosion d'objets archéologiques en fer (d'après A.B. Johnson et B. Francis, *op.cit.*, complété par D. Crusset)

La vitesse de corrosion d'un objet métallique dépend à la fois du métal (de par sa structure, liée au procédé de fabrication) et du milieu de conservation : air, eau, sol plus ou moins corrosif. Pour la grande majorité des objets étudiés, la corrosion a progressé de 0,1 mm par millénaire au minimum et 10 mm par an au maximum. Le boulet de canon ayant séjourné dans l'eau de mer présente des vitesses de corrosion plus élevées, 100 à 1000 fois plus grandes qu'en milieu terrestre ou en eau douce. Cette attaque rapide s'explique par le fort pouvoir corrodif du milieu marin, lié à la présence des chlorures.

A l'inverse, on observe des vitesses de corrosion très faibles pour divers objets retrouvés dans des tombes égyptiennes et, plus étonnamment, pour un pilier exposé à la corrosion atmosphérique en Inde.

OBJETS	PRODUITS DE CORROSION AVANT DÉCHLORURATION AU SULFITE ALCALIN	PRODUITS DE CORROSION APRÈS DÉCHLORURATION AU SULFITE ALCALIN
Clous romains (fouilles terrestres)	α -FeO(OH) γ -FeO(OH) $\text{Fe}_3\text{O}_4, \text{SiO}_2$	α -FeO(OH) ^a γ -FeO(OH) $\text{Fe}_3\text{O}_4, \text{SiO}_2$
Plaquettes de fer		
a) n° 1 avec H ₂ O distillée	γ -FeO(OH) α -FeO(OH)	γ -FeO(OH) α -FeO(OH) ^a
2) n° 6 avec KCl [1M]	γ -FeO(OH) Fe_3O_4	----
FeOCl artificiel	FeOCl	Fe_3O_4 α -FeO(OH)
Objets en fonte (fouilles marines)	α -FeO(OH) δ -FeO(OH) FeOCl ^b	Fe_3O_4

Tableau 3.2
Produits de corrosion du fer après enfouissement dans le sol ou immersion en eau de mer
(a : en plus grande quantité; b : en quantité importante)
(d'après Rinuy et Schweizer⁵)
Les observations sur les objets archéologiques sont complétées par des expériences en laboratoire. La déchloruration a pour but d'éliminer les ions chlorures, pour protéger les objets d'une nouvelle corrosion après exhumation.

contenus dans les produits de corrosion, ainsi que leur répartition en espèces solubles et insolubles. Sur les différents lots de clous, présentant un degré de corrosion très variable, le rapport solubles/insolubles a été trouvé constamment égal à 3/1, aussi bien dans la masse des produits de corrosion qu'à la surface du métal sain. En revanche, la masse totale de chlorures était très variable, avec un maximum de concentration au voisinage immédiat du métal.

Ces mesures sur des échantillons archéologiques ont été complétées par des tests sur échantillons de laboratoire, afin de tenter de définir un seuil de corrosion. Des plaquettes de fer poli ont été mises au contact de solutions de KCl à des concentrations comprises entre 0,001 M et 1 M. Avec les incertitudes inhérentes à une telle simulation expérimentale, Rinuy et Schweizer concluent qu'une concentration en chlorures de l'ordre de 0,01 M n'est pas très dangereuse pour le fer (tableau 3.2)^a

Ils ont tiré de leurs observations les conclusions de portée générale suivantes :

- Toutes les couches de corrosion du fer se présentent sous une forme stratifiée, avec γ -FeO(OH) en surface, immédiatement suivi de la phase α -FeO(OH). Vient ensuite Fe_3O_4 , en présence de chlorures (sous forme soluble ou insoluble). La phase γ -FeO(OH) semble correspondre aux zones où la concentration en oxygène est la plus élevée. De même, la présence de chlorures favorise la formation de la phase α -FeO(OH). La magnétite Fe_3O_4 voisine avec les chlorures, pour les faibles concentrations en oxygène.

- L'akaganéite β -FeO(OH) n'a été observée qu'une seule fois sur les clous romains par Rinuy et Schweizer, mais ces auteurs signalent que Zucchi et al.⁶, ainsi que Wyles et al.⁷, l'observent toujours dans les zones où la corrosion est active, et en présence de chlorures. De même, Keller relève que l'akaganéite ne se forme qu'en présence de chlorures, mais peut ne pas subsister au stade ultime du processus de corrosion⁸. Selon cet auteur, les produits de corrosion formant

a - Les unités, ainsi que les méthodes de mesure, varient selon les auteurs, et les comparaisons de valeurs numériques doivent être effectuées avec prudence.

une gangue sont à base de magnétite, alors que des produits de corrosion efflorescents dénotent une dominante d'akaganéite.

Le développement de cellules occluses⁶, situées sous la gangue et au contact du métal, a été signalé par North dans le cas de la corrosion marine⁹. On y a mesuré des pH de l'ordre de 5, et le fer se trouve alors en conditions réductrices.

■ Le sanctuaire de Gournay-sur-Aronde

Ce sanctuaire, dont les premiers indices furent découverts par J-L Brunaux en 1975, est situé en Picardie, sur le bord septentrional de la plaine d'Estrées-Saint-Denis¹⁰. Sa position, à l'écart de tout site fortifiable, était due au voisinage de la vallée de l'Aronde. Cette petite rivière d'une trentaine de kilomètres jouait alors un rôle d'obstacle, en raison de son cours marécageux. Dans un coude de son lit, l'oppidum⁶ était protégé par 2 kilomètres de marais tourbeux, et surveillait l'un des points de franchissement du cours d'eau. Il existait là une voie antique, datant vraisemblablement de l'époque protohistorique⁶, et encore en service au temps des Gallo-Romains. L'oppidum occupait une centaine d'hectares, avec un tracé extérieur aux formes arrondies.

Le site fut occupé dès le Néolithique final, ou le Chalcolithique, ainsi qu'en témoignent les nombreux restes lithiques qui le parsèment. L'intervalle chronologique correspondant aux fouilles est celui de La Tène moyenne, vers le III^e siècle avant J-C. Cette période, souvent considérée comme une phase culturelle de transition, fait suite à une expansion accompagnée d'un brassage de populations, qui vit l'installation des Belges (Bellovaques) dans le nord de la France actuelle¹¹. C'est une page importante de l'histoire des Celtes. De nombreuses informations à son sujet ont été acquises par l'étude des fourreaux d'épées, accessoires de fabrication délicate et se prêtant à l'ornementation¹².

Le sacrifice des armes

De très nombreux vestiges métalliques, provenant de lances, d'épées et de boucliers, ont été retrouvés dans le fossé du sanctuaire, où ils avaient été volontairement enfouis. Mais, il ne s'agit pas des résidus d'armes entières. La réalité est bien plus complexe, liée à des croyances qui demeurent encore aujourd'hui mystérieuses.

Les armes étaient tout d'abord exposées à l'air libre, sur les murs du temple, comme autant de trophées. Elles se dégradèrent progressivement sous l'effet des intempéries, et arrivait un temps où elles étaient suffisamment ruinées pour ne plus être utilisables. Elles étaient alors démontées, méthodiquement disloquées, pour éliminer tout ce qui n'était pas métallique. Les hampes des lances, les planches des boucliers et les poignées des épées, même le cuir des harnachements, disparaissaient alors.

Venait ensuite le sacrifice proprement dit. Les vestiges métalliques étaient détruits par martèlement et déformation, les épées recevaient des coups sur leur tranchant, puis étaient repliées sur elles-mêmes pour les rendre définitivement impropres à toute utilisation. C'est dans cet état que le matériel était placé dans le fossé, que l'on comblait ensuite.

Cette succession de deux phases, exposition à l'air libre, puis enfouissement, a été déduite de différents indices. Dans l'une des fosses, on a retrouvé une épaisse couche d'oxyde de fer, semblant provenir de la rouille accumulée à la surface des vestiges durant leur exposition aux intempéries. Et, à la base de l'un des murs du temple, on a mis au jour diverses petites pièces d'assemblage, dont des clous, provenant apparemment de la ruine progressive des armes qui étaient exposées sur ce mur.



Photo 3.1
Umbo de bouclier portant les traces d'un violent sacrifice : il est perforé de multiples coups de lance. On remarque les deux rivets demeurés encore en place.
Musée Vivenel, Compiègne
Photo : L. Uran - IRRAP

Ce cycle chronologique des armes, où se succédaient une période d'utilisation, une période d'exposition honorifique, et enfin un enfouissement synonyme de destruction, était vraisemblablement chargé d'une signification spirituelle, peut-être à l'image de la vie et de la mort de leurs propriétaires.

Principes et méthodes de restauration

L'importance des vestiges métalliques et des ossements retrouvés dans le fossé a posé d'emblée des problèmes d'interprétation. La résolution de ceux-ci ne pouvait être envisagée qu'après une sauvegarde, même sommaire, des échantillons. Ce traitement devait permettre, d'une part d'identifier les vestiges après enlèvement de leur gangue minérale, d'autre part de leur assurer un minimum de conservation.

Les pièces métalliques étaient, pour la plupart, à la fois corrodées et fragmentées. Les produits de corrosion ont été dans toute la mesure du possible éliminés, sans qu'il soit possible d'en tirer la moindre information.

Les archéologues ont tout d'abord concentré leurs efforts sur les umbos⁶ de boucliers, les épées ainsi que leurs fourreaux, et les fers de lances. Comme il était prévisible en raison de la rupture d'équilibre chimique provoquée par la mise au jour, des dégradations importantes se sont produites dès la première année. Les umbos, petites pièces de tôle mince, se sont ainsi fragmentés, probablement sous l'action de la corrosion intergranulaire ou par piqûres. On a constaté, de même, un émiettement des fers de lance, qui avaient résisté à un séjour de deux mille ans dans un sol soumis aux variations climatiques.

C'est pour tenter de résoudre ces problèmes que s'est développé, à Compiègne, l'Institut de Restauration et de Recherches Archéologiques et Paléométallurgiques (IRRAP). Il a bénéficié de l'expérience de deux laboratoires existants, le Musée du Fer de Nancy¹³, et le Römisch-Germanischen Zentral-Museum de Mayence. Les techniques de restauration mises en oeuvre n'ont cependant apporté qu'une réponse partielle aux problèmes de la stabilisation définitive des objets en fer.

De l'archéologie à la science des matériaux

Tandis que l'IRRAP développait ces techniques, des études plus fondamentales étaient menées au Laboratoire des matériaux de l'Université de Technologie de Compiègne. Les analyses ont été entreprises sur une échelle leur conférant une valeur statistique, du moins pour la période considérée¹⁴.

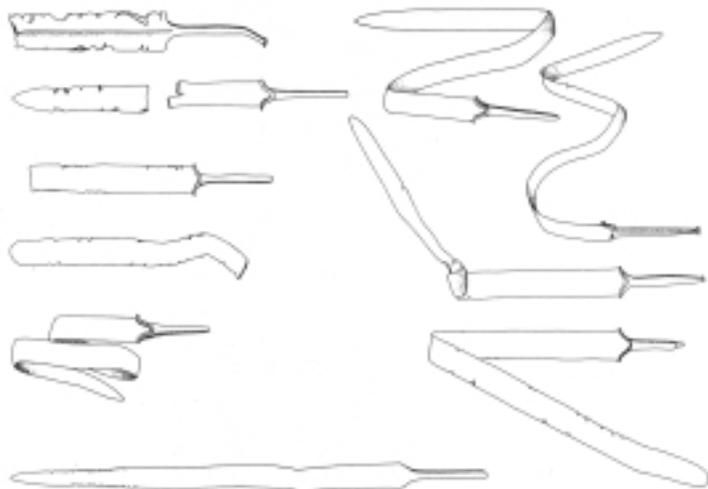
Une centaine d'épées ont ainsi été étudiées, provenant pour la plupart du gisement de Gournay, et remontant donc aux III^e et II^e siècles. Une trentaine d'autres provenaient d'autres sites, datés de périodes différentes du Second Age du Fer, depuis le V^e jusqu'au I^{er} siècle.

Deux axes de recherche ont été privilégiés :

- la reconstitution des techniques de fabrication antiques ;
- l'étude du processus de corrosion, conditionné par le couple matériau/milieu.

Néanmoins, l'objectif principal était de déterminer les structures métallurgiques de ces épées, afin d'en déduire la nature du métal initial, ainsi que les traitements thermiques et mécaniques appliqués. La recherche était donc

Figure 3.6
Traces de coups sur les épées (vue partielle) Sanctuaire de Gournay-sur-Aronde (d'après Brunaux et Rapin¹³)
Ces épées ont fait l'objet d'un rituel, le sacrifice des armes, avant leur enfouissement. D'abord exposées comme trophées, puis démontées pour retirer les parties non métalliques, elles étaient finalement rendues impropres à toute utilisation, par des coups portés sur leur lame et par des pliures.



axée sur une possible évolution des techniques de forgeage, de La Tène¹ ancienne jusqu'à La Tène finale.

Les techniques de fabrication antiques, quelle qu'ait pu être l'ingéniosité des forgerons, ne pouvaient conduire qu'à des produits ferreux très différents de ceux que nous connaissons. La température de fusion du fer est de 1 537°C. Or, on admet que les fours d'alors ne dépassaient probablement pas 1 200°C. Ils produisaient donc des loupes spongieuses, mélange de fer et de scories¹⁵.

Dans leurs tentatives de reconstitution des procédés antiques, Fluzin et al. ont pris en compte les techniques actuelles des forgerons artisanaux¹⁶. Ils insistent également sur l'intérêt de tels objets pour l'étude des processus de la corrosion souterraine, notamment aux fins d'extrapolation à des ouvrages métalliques modernes. Ces auteurs rappellent que l'exhumation rompt l'état d'équilibre lentement établi au cours des siècles, engendrant une reprise accélérée de la corrosion.

D'où l'intérêt d'une analyse qualitative et quantitative du métal résiduel, des produits de corrosion et du sol de découverte, afin de déterminer les grandes lignes des mécanismes de corrosion mis en jeu.

Les épées étaient dans un état avancé de corrosion, le métal subsistant étant enrobé dans une gangue minéralisée. Elles avaient été tordues volontairement et présentaient de nombreuses traces de coups (figure 3.6). Pour faciliter les prélèvements, les échantillons étaient soumis à une radiographie préalable. Celle-ci permettait de déterminer les contours du métal subsistant et, par la même occasion, les traces de mutilations sacrificielles. Sur les épées, il s'agissait principalement de crantages de la lame, destinés à la rendre impropre au combat (figure 3.7).

Les prélèvements étaient choisis de façon à obtenir le maximum d'informations, avec un échelonnement à différents niveaux répartis sur la longueur des armes.

Le prélèvement par demi-sections, déjà mentionné, permet d'accéder à des informations sur le tranchant des épées, les zones périphériques et l'âme de celles-ci. Il est possible de répéter ces observations à différents niveaux de l'objet, incluant la lame et la soie.

Les analyses ont été effectuées par microscopie optique (grossissement jusqu'à 1 000), et par

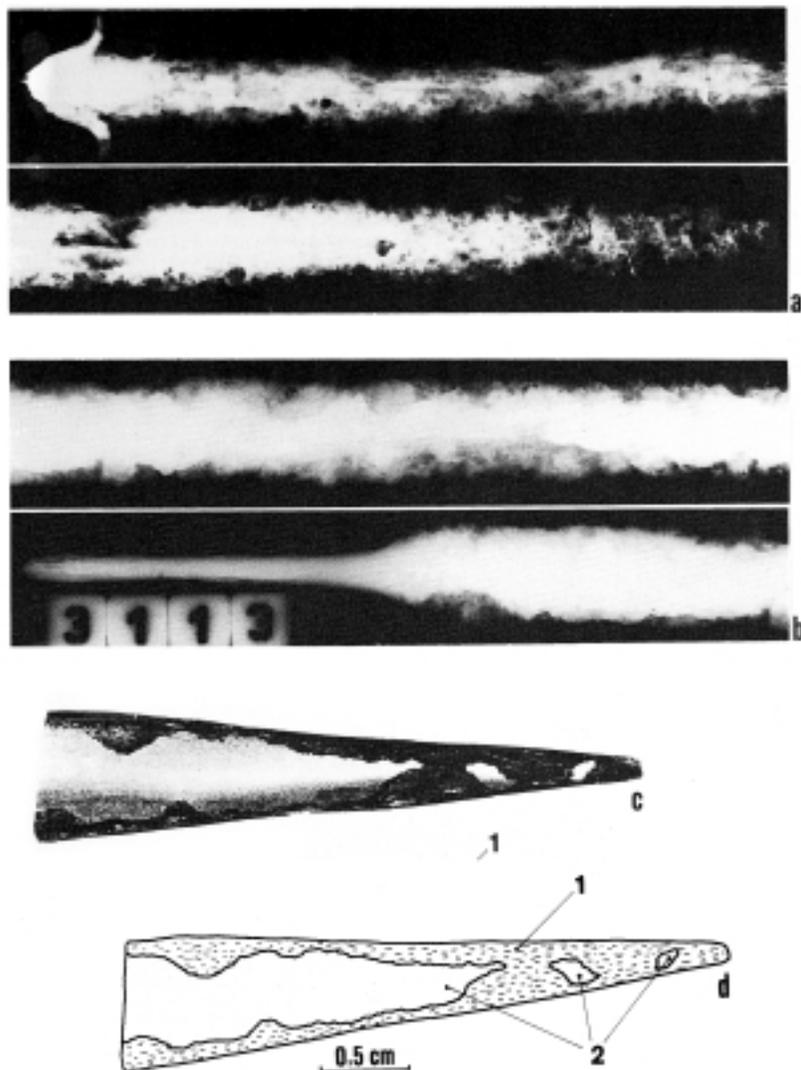


Figure 3.7
Épées du sanctuaire de Gournay-sur-Aronde
(d'après Fluzin, Uran et al.¹⁶)

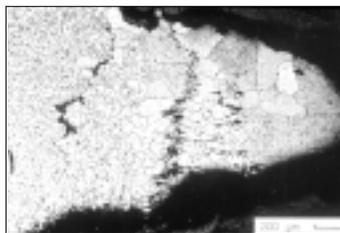
A et B : Radiographies d'épées

Elles permettent d'une part de percevoir la forme réelle de la lame, parfois masquée par la gangue des produits de corrosion, d'autre part de déterminer l'importance des zones métalliques résiduelles, afin de choisir le meilleur emplacement pour les prélèvements nécessaires aux analyses.

C et D : Prélèvement sur une demi-section de lame d'épée

Une attaque chimique préalable élimine en partie les produits de corrosion, révélant le métal encore intact (photographie

C). La coupe schématique (D) figure ce même échantillon après attaque chimique : en D1, les zones corrodées, en D2, les zones métalliques.



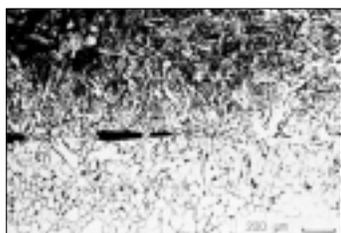
1



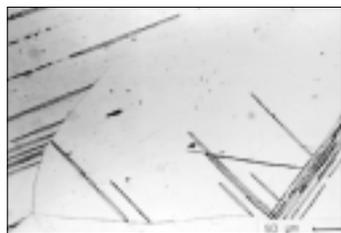
2



3



4



5



6

Figure 3.8

n°1. Soudures imparfaites, matérialisées par des lignes d'inclusions. Photo L. Uran

n°2. Structure ferritique, assimilable à du fer pur, tel qu'on l'obtenait alors par la mise en oeuvre du procédé direct de traitement du minerai. Photo L. Uran

n°3. Structure de Widmanstätten, fréquente sur les épées du Second Age du Fer. Elle résulte d'un maintien prolongé dans le domaine austénitique (1 000 à 1 100 °C), suivi d'un refroidissement relativement rapide, mais n'atteignant cependant pas la vitesse de refroidissement d'une trempe. Photo L. Uran

n°4. Structure ferrito-perlitique, présentant une zone de fer pur en bas (ferrite) et une zone carburée en haut (perlite). Photo L. Uran

n°5. Cisaillements de la structure cristalline (macles), résultant vraisemblablement de la mise en forme des épées par martelage. Photo L. Uran

n°6. Assemblage de bandes de métal à gros grains et à petits grains, orientées selon l'axe de l'épée. Photo L. Uran

microscopie électronique à balayage (MEB), associée à l'analyse X dispersive en énergie. Cette dernière technique donne accès à la composition élémentaire des échantillons, la zone analysée étant de l'ordre du mm³. L'ensemble a été complété par des mesures de microdureté, sur l'ensemble de la section.

La première constatation est la très grande hétérogénéité structurale de ces armes. En outre, le mobilier protohistorique ferreux ayant été élaboré en phase solide, par forgeage à chaud, l'irrégularité de ce traitement se reflète dans la structure de la masse métallique. Les zones superficielles, notamment, peuvent être très différentes de celles observées à cœur.

Sur le plan de la corrosion, un exemple significatif est celui des talons de lance à soie, c'est-à-dire munis d'une tige destinée à pénétrer dans la hampe. Ce sont des pièces relativement massives, ayant conservé pour cette raison une masse appréciable de fer non corrodé.

Les analyses effectuées montrent que le résultat des opérations de forge était un fer sensiblement pur, issu des décarburations successives intervenues lors des chauffages, (Figure 3.8). Ce matériau était souple, mais sa rigidité et sa résistance mécanique étaient médiocres. Par suite, les épées gauloises se déformaient et s'émousaient dès les premiers chocs.

En revanche, ce métal résistait mieux à la corrosion que bien des aciers modernes¹⁶. Ce n'était sans doute pas alors le but recherché, mais cette constatation est aujourd'hui intéressante.

Selon Chandler et Hudson¹⁷, la corrosion du fer forgé incluant des scories, exposé à l'air, serait environ 30 % plus faible que celle de l'acier ordinaire. Ces auteurs soulignent le rôle protecteur de la calamine due au forgeage (millscale), constituée de couches d'oxyde superposées : FeO au contact du métal, puis Fe₃O₄, et enfin Fe₂O₃, à l'extérieur.

En conclusion, malgré un ensemble de conditions peu favorables, de nombreux objets métalliques ont partiellement survécu durant plus de 2 000 ans. Un cas particulier favorable, propre au site de Gournay, est à exclure puisque des échantillons en nombre significatif ont été retrouvés en d'autres lieux. Dans tous les cas, il s'agissait d'objets dont l'une des dimensions, au moins, était réduite (épaisseur d'une lame d'épée).

L'explication de cette conservation partielle doit dès lors être recherchée dans la conjonc-

b - Malgré la supériorité des propriétés mécaniques de l'acier sur celles du fer puddlé, qui comporte des inclusions de scories, c'est ce matériau qui fut utilisé pour les 7 000 tonnes de la Tour Eiffel. En 1887, l'acier fondu était relativement nouveau, et Gustave Eiffel jugea plus prudent d'utiliser le fer, dont il avait une longue expérience.

tion de deux éléments favorables :

- un matériau relativement peu sensible à la corrosion : le fer, par opposition à l'acier;
- le lent établissement d'un état d'équilibre entre le métal et la gangue, formée de produits de corrosion minéralisés.

Ces assertions sont corroborées par l'ensemble des travaux auxquels nous nous sommes référés au cours de cette revue bibliographique.

LA CORROSION DU CUIVRE ET DE SES ALLIAGES

■ LES PRODUITS DE CORROSION : ÉTUDE THERMODYNAMIQUE

De même que pour le fer, il existe des diagrammes potentiel-pH, qui permettent de déterminer les domaines de stabilité des différentes espèces chimiques (Figure 3.9). Ils apportent donc un élément de compréhension des mécanismes de corrosion observés sur les objets archéologiques. Il faut cependant rester prudent, car ces diagrammes sont tracés pour des matériaux purs et des solutions idéales, en l'absence de toute considération cinétique.

En effet, le cuivre était rarement utilisé seul et les objets archéologiques à base de cuivre sont en réalité des alliages (le terme "bronze" est utilisé pour les alliages cuivre-étain, même s'il existe des bronzes d'aluminium ou de nickel). La corrélation entre les diagrammes potentiel-pH du cuivre et le comportement des objets archéologiques en bronze est donc soumise à cette limitation.

Dans le cas des bronzes, les cas de corrosion observés se rattachent à deux structures principales (figure 3.10).

Dans l'eau pure, le cuivre a la particularité de posséder un domaine d'immunité (la forme stable est le cuivre métallique), dans le domaine de stabilité de l'eau et en milieu réducteur; le métal est alors thermodynamiquement stable, et ne se corrode pas. Cela est valable sans la présence d'espèces complexantes (Cl^- , HS^- , $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$,...). En présence de soufre, par exemple, ce domaine d'immunité disparaît.

En milieu oxydant, entre les pH 4 et 12, le cuivre forme des oxydes ou hydroxydes peu solubles, qui peuvent donc être, par conséquent, protecteurs.

Pour ces raisons, les produits de corrosion observés sur le cuivre et ses alliages sont nombreux et souvent complexes¹⁸. Ils dépendent notamment de l'état structural du matériau initial, des mécanismes de croissance des produits de corrosion eux-mêmes et, naturellement, du milieu d'enfouissement.

Des processus de dissolution sélective ont également été mis en évidence sur des alliages binaires. C'est le cas, par exemple, de la décuprifcation¹⁹.

Les composés du cuivre sont essentiellement de l'oxyde cuivreux, des composés carbonatés, et des combinaisons avec le silicium, le chlore ou le phosphore. Hormis l'oxyde et le chlorure cuivreux, ces produits de corrosion sont générale-

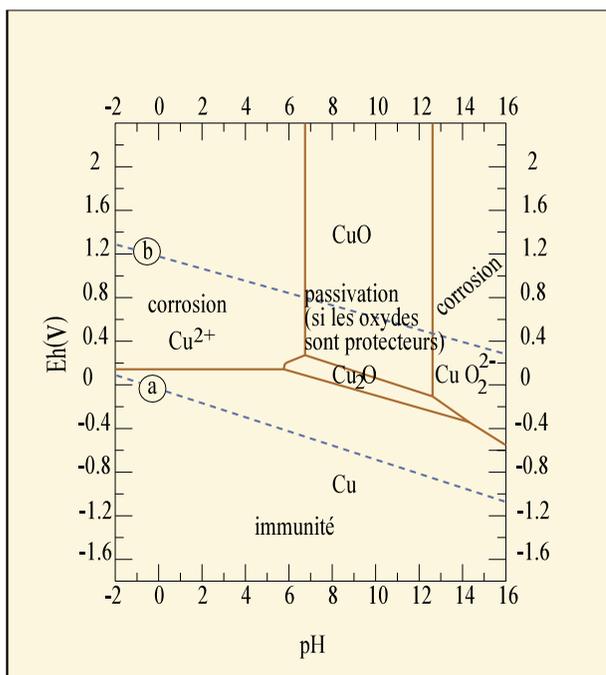


Figure 3.9
Diagramme potentiel-pH du système cuivre-eau
Les lignes (a) et (b) délimitent le domaine de stabilité de l'eau
Ce diagramme permet de prévoir quelle forme chimique de l'élément cuivre est stable au contact d'une eau de pH et de potentiel électrochimique donnés.

NOM		FORMULE CHIMIQUE	COULEUR
Hydroxycarbonates	Azurite	$\text{Cu}_3(\text{OH})_2(\text{CO}_3)_2$ $\text{Cu}_2(\text{OH})_2\text{CO}_3$	bleu vert sombre
	Malachite		
Oxyde cuivreux	Cuprite	Cu_2O	rouge
Oxyde cuivrique	Ténorite	CuO	gris à noir
Chlorure cuivreux	Nantokite	CuCl	blanc cireux
Chlorure cuivrique hydraté		$\text{CuCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	bleu clair
Chlorure cuivrique basique	Atacamite et Paratacamite	$\text{Cu}_2(\text{OH})_3\text{Cl}$	vert clair
Sulfures	Chalcosite	Cu_2S CuS	noir bleu-noir
	Covellite		
Sulfates	Hydrocyanite	CuSO_4	vert
Hydroxysulfates	Antlérite	$\text{Cu}_3(\text{SO}_4)(\text{OH})_4$ $\text{Cu}(\text{SO}_4) \cdot 3\text{Cu}(\text{OH})_2$	vert vert
	Brochantite		
Silicates	Chrysocolle	$\text{CuSiO}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	bleu-vert

Tableau 3.3
Nomenclature des principaux produits de corrosion du cuivre observés sur les bronzes archéologiques (d'après Bertholon et Relier²⁰)

Les produits de corrosion diffèrent suivant l'objet et le milieu d'enfouissement. Les noms indiqués sont les noms minéralogiques des différentes structures cristallines adoptées par un même composé.

ment de couleur verte. Ce sont des composés basiques du cuivre II (hydroxysilicates, hydroxychlorures, hydroxyphosphates, hydroxycarbonates). Le tableau 3.3 récapitule les principaux produits de corrosion du cuivre²⁰.

■ LES MÉCANISMES DE CORROSION DES BRONZES ARCHÉOLOGIQUES

Le processus majeur de la corrosion des bronzes archéologiques est la dissolution sélective du cuivre, composant de la phase α de l'alliage, accompagnée par la formation de composés amorphes d'étain²¹.

Des objets de l'Age du Bronze⁴, recueillis dans un sol argilo-sableux de faible activité biologique et organique, ont été étudiés par Robbiola et al. Le matériau était un bronze binaire monophasé, présentant une structure de recuit, avec une concentration en étain de 4 à 14 % en masse. Deux structures de corrosion ont été identifiées, résumant la plupart des observations sur des bronzes archéologiques :

- La structure de type I, dont l'épaisseur est comprise entre 10 et 100 μm , correspond à une patine. Elle n'altère pas la forme de l'objet originel, et lui confère même un aspect ancien qui diffère de la dégradation résultant de la corrosion²².
- La structure de type II, qui comporte une zone externe, à base de composés de cuivre II, puis une couche d'oxyde cuivreux rouge sang, souvent fragmentée. Vient enfin une zone interne, dont la couleur varie du brun au jaune en passant par l'orange.

La structure de type I a probablement pour origine un processus de dissolution sélective de l'alliage, affectant principalement le cuivre, suivi d'une étape de diffusion des espèces du cuivre à travers la mince couche de corrosion, depuis l'alliage vers l'extérieur. La cinétique de corrosion serait alors contrôlée par le transport d'espèces à travers les produits de corrosion. L'influence du milieu d'enfouissement se traduit par un apport de phosphore, de silicium et de chlore au niveau de la face externe de la patine. Par analogie avec le comportement d'alliages cuivreux récents, il y aurait ainsi une corrosion uniforme, avec formation d'une couche passive protégeant le métal.

La structure de type II, en revanche, est plus proche d'une gangue que d'une patine. Il y a été observé différents composés du cuivre, localisés le plus souvent dans la zone externe des produits de corrosion, ou bien au contact de la couche intermédiaire d'oxyde cuivreux rouge. Les mêmes auteurs ont également relevé la présence de composés à forte teneur relative en étain. Le mécanisme d'attaque de l'alliage serait contrôlé par un transport d'espèces chargées négativement, provenant du sol. Celles-ci seraient principalement les ions chlorure.

Faisant référence aux travaux de Crolet sur la corrosion sous produits de corrosion²³, les auteurs estiment que la vitesse du processus de corrosion est contrôlée :

- soit par la migration des espèces cationiques du cuivre, provenant de la dissolution sélective de l'alliage,
- soit par le transport des espèces anioniques, telles que les anions oxygène, hydroxyle ou chlorure, fournies par l'électrolyte.

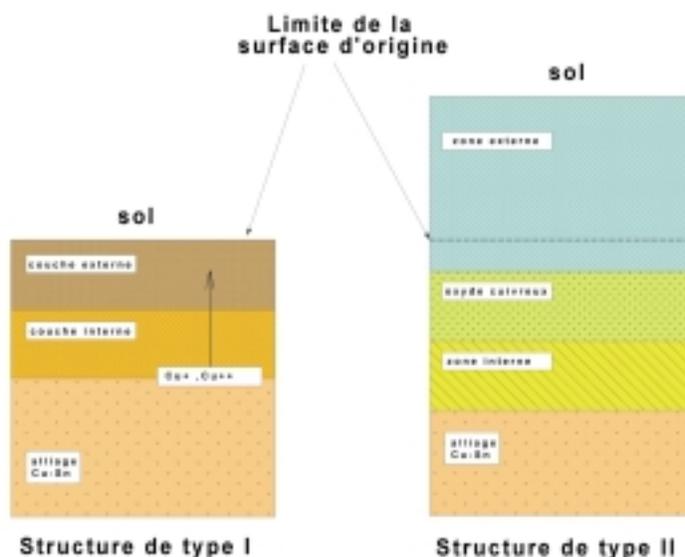


Figure 3.10
Représentation schématique
des deux structures de
corrosion résumant la plupart
des observations sur les
bronzes archéologiques
(d'après Robbiola
et Fiaud, *op.cit.*)

La structure de type I correspond à une patine ; cette forme de corrosion n'altère pas le métal en profondeur et constitue même une protection. La structure de type II comporte une épaisseur plus grande de produits de corrosion, formant une gangue.

Le premier cas correspond aux structures du type I, observées quand l'agressivité des sols est limitée.

Le second cas, avec les structures du type II, conduit à une forte dégradation de l'alliage. Les causes peuvent en être recherchées dans les caractéristiques du sol, mais aussi dans celles du matériau (apparition de zones anodiques, résultant par exemple de contraintes mécaniques ou d'aération différentielle). Elles peuvent également tenir à une mauvaise lixiviation des ions cuivre par l'électrolyte du sol, ou à des conditions thermodynamiques favorables à la formation d'une couche d'oxyde cuivreux.

Les deux structures décrites par Robbiola et Fiaud peuvent coexister sur un même objet. La corrosion de celui-ci atteint alors un état quasi stationnaire, en des temps de l'ordre de quelques dizaines d'années. Une reprise du processus de corrosion est toujours possible si l'équilibre précédent est rompu. La cause peut en être, soit un réarrangement physico-chimique des produits de corrosion, soit une modification de l'environnement. La mise au jour de l'objet en est l'exemple classique. Il est à noter que ces réactivations du mécanisme de la corrosion sont généralement intenses, et par suite redoutables. Elles peuvent conduire à des corrosions localisées, avec des structures périodiques où alternent des composés du cuivre I et du cuivre II.

Signalons enfin un processus de corrosion périodique, qui a été observé sur certains objets antiques en alliages de cuivre²⁴. Selon Fink et Polushkin, environ 75 couches alternées de cuprite et de malachite ont ainsi été observées sur un alliage à 90 % de cuivre et 10 % d'étain²⁵.

Cette périodicité avait tout d'abord été attribuée à des cycles saisonniers ou climatiques. Cette hypothèse est démentie par l'examen d'objets enfouis dans des sols abrités de telles variations. Une autre hypothèse est une périodicité dans la teneur du sol en gaz carbonique (figure 3.11).

Selon Scott, la véritable cause du phénomène réside dans les mécanismes d'interdiffusion des ions métalliques de l'alliage et des sels minéraux dissous dans l'électrolyte environnant. Il y aurait précipitation de produits de réaction plus ou moins insolubles, comme la cuprite, la malachite, les tri-hydroxychlorures de cuivre (atacamite, paratacamite), l'oxyde stanneux.

Certaines des ségrégations observées seraient en relation directe ou indirecte avec des caractéristiques microstructurales, qui ne sauraient à elles seules expliquer la périodicité des produits de corrosion. Celle-ci serait imputable à un phénomène de Liesegang²⁷. Ce mécanisme, imparfaitement élucidé, est encore étudié sur le plan expérimental et sur celui de la modélisation.

Le rôle des ions chlorure

Le chlore, comme pour les ferreux, est un facteur important des mécanismes de corrosion. Cet élément se trouve dans des composés autres que les chlorures et les hydroxychlorures. Il est ainsi parfois associé à l'oxyde cuivreux CuO. Toujours selon Robbiola et Fiaud, l'explication en est donnée par la théorie de la piqûration du cuivre de Lucey, déjà cité. Selon cette théorie, les ions Cu^+ provenant de l'oxydation de l'alliage pourraient donner lieu à deux réactions :

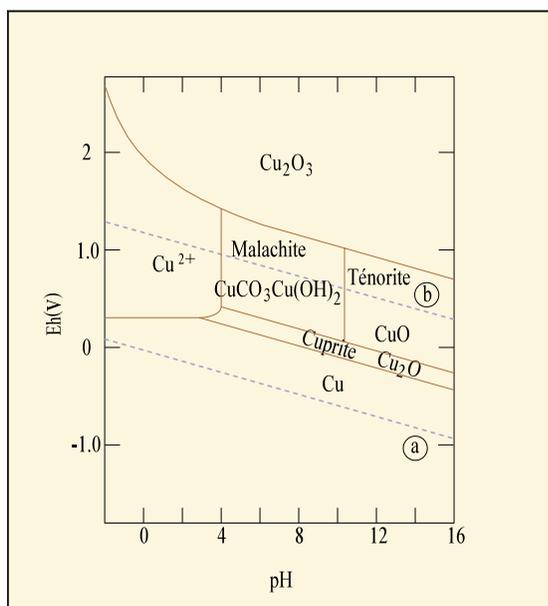
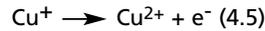


Figure 3.11
Diagramme potentiel-pH du système cuivre-eau - CO_2 , à 25°C et 44 ppm de dioxyde de carbone (D'après Tylecote²⁶)
Les lignes (a) et (b) délimitent le domaine de stabilité de l'eau. Ce diagramme permet de prévoir quelle forme chimique de l'élément cuivre est stable au contact d'une eau de pH et de potentiel électrochimique donnés en présence de CO_2 .



ou bien :



Dans le second cas, il y aurait formation d'ions cuivriques.

Le processus réactionnel conduirait à une acidification progressive de l'interface oxyde cuivreux/alliage, ainsi qu'à un transfert d'électrons à travers l'oxyde, vers la surface externe de celui-ci. En sens inverse, il y aurait migration d'espèces électro-négatives provenant du sol. Ce seraient principalement des composés à faible taux de solvatation, tels que les chlorures. La corrosion proprement dite (structures du type II) serait gouvernée par un mécanisme de transport d'espèces chargées négativement, provenant de l'électrolyte aqueux qui constitue l'élément actif du sol.

Le maximum de teneur en chlore apparaît souvent au niveau de l'interface alliage/couche de corrosion.

■ LES CINÉTIQUES DE CORROSION DES BRONZES ARCHÉOLOGIQUES

Les vestiges d'objets en bronze d'origine archéologique sont nombreux. Par exemple, De Putter et Charlet citent celui du canon du Kronan, du nom du bateau qui le portait et fit naufrage en Baltique en 1676. Presque entièrement enfoui dans l'argile du fond, cet alliage à 96,3 % de cuivre a subi un lessivage entraînant une corrosion sur une épaisseur de l'ordre de 0,8 mm²⁸.

De même que pour le fer, des vitesses de corrosion moyennes, ont été relevées sur 34 échantillons d'origine archéologique (sans prendre en compte la corrosion localisée) (figure 3.12). Ces vitesses sont, pour la plupart, comprises entre 0,1 et 3 mm par millénaire. Il faut noter que ces vitesses correspondent essentiellement au cas des bronzes.

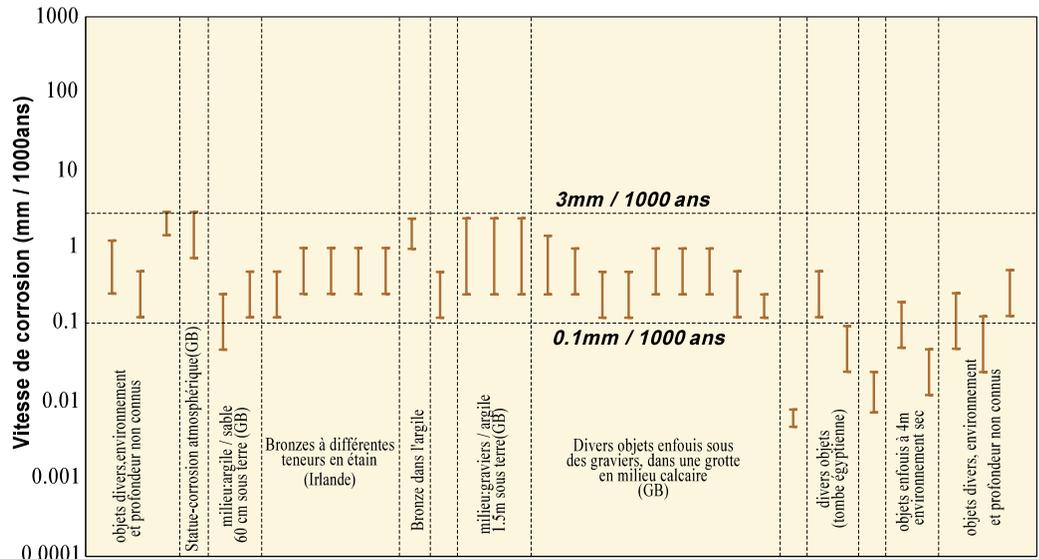
■ CONCLUSION

En conclusion, une approche globale conduit à définir trois principaux groupes d'éléments chimiques, en fonction de leur rôle dans le processus de corrosion des bronzes dans le sol. Ce sont :

- les éléments d'alliage qui migrent préférentiellement vers le milieu corrosif : le cuivre et, dans une certaine mesure, le nickel;
- les éléments du sol qui concourent à la formation des produits de corrosion : le silicium et le phosphore,
- le chlore, qui apparaît dans la zone interne de la structure du type II, par opposition à celle du type I.

Le rôle important des chlorures est reconnu, comme dans le cas du fer. Il est,

Figure 3.12
Vitesses de corrosion d'objets archéologiques en alliage de cuivre (bronze) (d'après A.B. Johnson et B. Francis, op. cit., complété par D. Crusset)
Pour la majorité des objets étudiés, la vitesse de corrosion se situe entre 0,1 mm par millénaire et 3 mm par millénaire, malgré la diversité des milieux d'exposition - argiles, sable, gravier, ou même atmosphère. Les objets ayant séjourné dans une tombe égyptienne ou dans un environnement sec sont moins rapidement corrodés.



notamment, signalé par Shreir²⁹. A défaut, la présence de sulfates ou de nitrates dans l'électrolyte conduit à une corrosion plus faible.

Bien que les mécanismes de corrosion présentent des particularités, telles que la coexistence de deux structures différenciées ou les phénomènes de périodicité, de nombreux cas remarquables de conservation ont été observés. Ils concernent aussi bien des objets enterrés que des vestiges immergés. Le pendentif de la grotte de Shanidar, mentionné au début de cette étude, en est l'exemple le plus frappant.

■ NOTES DU CHAPITRE 3

- 1 - S. TURGOOSE, "The nature of surviving iron objects", in Conservation of iron, R.W. CLARKE et S.M. BLACKSHAW, eds., National Maritime Museum, Greenwich/Londres (Maritime monographs and reports n° 53-1982).
- 2 - A. BEAUDOIN, M-C CLERICE, J. FRANCOISE, J-P LABBE, M-A LOEPER-ATTIA et L. ROBBIOIA, "Corrosion d'objets archéologiques en fer après déchloruration par la méthode au sulfite alcalin - Caractérisation physico-chimique et retraitement électrochimique", in Metal 95, I.D. MACLEOD, S.L. PENNEC et L. ROBBIOIA, eds., James & James, London (1997) pp. 170-177
- 3 - N.S. ANGUS, G.T. BROWN et H.F. CLEERE, "The iron nails from the Roman legionary fortress at Inchtuthil, Perthshire", J. of the Iron and Steel Institute, (nov. 1962).
- 4 - Th. DE PUTTER et J-M CHARLET, Analogies naturelles en milieu argileux, ONDRAF, Bruxelles (1994) 183 p.
- 5 - A. RINUUY et F. SCHWEIZER, " Méthodes de conservation d'objets de fouilles en fer. Etude quantitative comparée de l'élimination des chlorures ", Studies in conservation, 26 (1981) pp. 29-41
- 6 - F. ZUCCHI, G. MORIGI et V. BERTOLASI, "Beta iron oxide hydroxide formation in localized active corrosion of iron artifacts", in Corrosion and Metal Artifacts - A Dialogue Between Conservators and Archaeologists and Corrosion Scientists, NBS Special Publication 479 (1977) 249 p. [pp 103-105].
- 7 - S. WYLES et L. BIEK, "X-Ray diffraction patterns of some archaeological materials", 20e Symposium International d'Archéométrie, Paris (1980) [cité par RINUUY et SCHWEIZER en réf. 12].
- 8 - P. KELLER, "Vorkommen, Entstehung und Phasenumwandlung von b-FeO(OH) in Rost", Werkstoffe und Korrosion, 20 (1969) pp. 102-108. [cité par RINUUY et SCHWEIZER en réf. 13].
- 9 - N.A. NORTH, " Corrosion products on marine iron ", Studies in Conservation, 27 (1982) pp. 75-83
- 10 - J-L BRUNAUX, P. MENIEL et F. POPLIN, Gournay I - Les fouilles sur le sanctuaire de l'oppidum (1975-1984), M. DURAND, ed., Société des Antiquités historiques de Picardie, n° spécial (1985) 268 p.
- 11 - T. LEJARS, Gournay III - Les fourreaux d'épée, Errance (1994) 234 p.
- 12 - J-L BRUNAUX et A.RAPIN, Gournay II - Boucliers, lances, dépôts et trophées, Errance (1988) 245 p.
- 13 - Cf. Actes du colloque international "Le fer à travers les âges". Annales de l'Est, Nancy (1956) 592 p.
- 14 - L. URAN, "Observations métallographiques sur les épées celtiques en fer", Revue Aquitania, supplément I (1986) pp. 299-308.
- 15 - L. COLOMBIER, Métallurgie du fer, Dunod, Paris (1957) 429 p.
- 16 - P. FLUZIN, L. URAN, G. BERANGER et C. CODDET, " Structures et mise en forme d'armes gauloises ", Revue archéologique de Picardie, 1 (1983) pp. 181-194
- 17 - K.A. CHANDLER et J.C. HUDSON, in Corrosion, L.L. SHREIR, R.A. JARMAN et G.T. BURSTEIN, eds, Butterworth Heinemann, Oxford (1994), p. 3.5
- 18 - D.A. SCOTT, "Periodic corrosion phenomena in bronze antiquities", Studies in Conservation, 30 (1985) pp. 49-57.
- 19 - L. ROBBIOIA, N. PEREIRA, K. THAURY, C. FIAUD et J-P LABBE, " Decuprification phenomenon of Cu-Sn alloys in aqueous solution in nearly neutral pH conditions ", in Metal 98, W. MOUREY et L. ROBBIOIA, eds., James & James, London (1998) pp. 136-144
- 20 - R. BERTHOLON et C. RELIER, " Les métaux archéologiques ", in M-C BERDUCOU, ed., La conservation en archéologie, Masson (1990) 469 p.
- 21 - L. ROBBIOIA et C. FIAUD, " Apport de l'analyse statistique des produits de corrosion à la compréhension des processus de dégradation des bronzes archéologiques ", Revue d'Archéométrie, 16 (1992) pp. 109-119.
- 22 - L. ROBBIOIA, J-M BLENGINO et C. FIAUD, " Morphology and mechanisms of formation of natural patinas on archaeological Cu-Sn alloys ", Corrosion science, 40, 12 (1998) pp. 2083-2111
- 23 - J.L. CROLET, " Mécanismes de la corrosion uniforme sous dépôt de corrosion ", Métaux-Corrosion-Industrie, 757 (1988) 24 p.
et : "Electrochimie de la corrosion sous dépôt de corrosion", Métaux-Corrosion-Industrie, 764 (1989) 16 p.
- 24 - D.A. SCOTT, op. cit.
- 25 - C.G. FINK et E.P. POLUSHKIN, Transactions of the American Institute of Mining and Metallurgical Engineers (Metals Division), 122 (1936) 90-117 [cité par SCOTT en réf. 4].
- 26 - R.F. TYLECOTE, " The effect of soil conditions on the long-term corrosion of buried tin-bronzes and copper ", J. of Archaeological Science, 6 (1979) pp. 345-368
- 27 - R.E. LIESEGANG, Naturwissenschaftliche Wochenschrift, 11 (1896) 353-362 [cité par SCOTT en réf. 7].
- 28 - V.F. LUCEY, British Cor. Jour., 7 (1972) pp. 36-41 [cité par ROBBIOIA et FIAUD en réf. 12]
- 29 - P.T. GILBERT, in Corrosion, op. cit. [p. 4.38 et suivantes]

Examen d'objets métalliques provenant de l'épave du TITANIC

ENCART

Si le milieu sous-marin profond ne ressemble en rien à un milieu géologique profond, il subsiste pourtant, vis-à-vis de la corrosion, deux analogies importantes : la charge en chlorures et la faible quantité d'oxygène. Ces deux paramètres conditionnent fortement les types de corrosion (généralisée ou localisée) et les cinétiques de corrosion.

Le 15 avril 1912, le Titanic sombrait par 3800 m de fond au large de Terre-Neuve. En 1987, grâce aux moyens mis en oeuvre par l'IFREMER (Institut français de recherche pour l'exploitation de la mer), 800 objets environ étaient récupérés sur l'épave ou à proximité, en vue d'être restaurés et conservés dans un musée [1]. Certains objets métalliques étant cependant trop endommagés, le département Etude des Matériaux d'EDF R&D a été chargé d'examiner les corrosions subies par ces objets après un séjour de 75 ans dans une eau de mer froide ($\approx 2^{\circ}\text{C}$) moyennement oxygénée ($\approx 5 \text{ ml.l}^{-1}$), sous une pression de 380 bar.

On présente ici les résultats des examens effectués sur deux de ces objets :

- des fragments d'un coffre-fort en acier au carbone, (figure 1)
- une marmite en nickel. (figure 2)

LA PLAQUE DE COFFRE-FORT EN ACIER AU CARBONE

Les deux faces de la plaque de coffre-fort sont recouvertes d'une couche de produits de corrosion constituée de trois sous-couches :

Par J.M. Gras (EDF R&D), et
N. Lacoudre (EDF, Groupe Valectra)



Figure 1
Plaque de coffre-fort, en acier au carbone, provenant du Titanic (dimension 38x30 cm). Après un séjour de 75 ans en eau profonde (température froide, peu d'oxygène, forte pression), le métal a subi une corrosion généralisée uniforme.

- une couche interne stratifiée, fissurée et poreuse, dont l'épaisseur est comprise entre 60 et 100 μm , et identifiée par diffraction des rayons X à de la magnétite Fe_3O_4 ,
- une couche intermédiaire de lépidocrocite $\gamma\text{-FeOOH}$, également poreuse, de couleur claire et d'épaisseur moyenne 30 μm ,
- une couche externe de goethite $\alpha\text{-FeO(OH)}$, de couleur plus sombre, d'aspect compact et d'épaisseur 20 μm .

La couche d'oxyhydroxydes de fer contient du nickel et du soufre et est enrichie en chlorures à l'interface avec le métal de base. Le soufre n'apparaît pas réparti de façon homogène dans la sous-couche interne ; il se trouve sous la forme sulfate en majeure partie et sous une forme moins oxydée près de l'interface avec le métal de base. En plus des oxyhydroxydes de fer, la surface de la plaque est recouverte par endroits d'un reste de la couche de peinture initiale (présence d'oxyde de plomb et de sulfate de baryum).

La plaque de coffre-fort, initialement peinte, a subi une corrosion généralisée uniforme. La perte de métal peut être estimée à 0,25 - 0,40 mm (par face) après 75 ans. Sachant que la durée de vie des peintures dans l'eau de mer est inférieure à 20 ans [2], on peut considérer que les pertes de métal mesurées correspondent à une vitesse de corrosion moyenne inférieure à 10 $\mu\text{m}\cdot\text{an}^{-1}$. La nature des produits de corrosion identifiés sur la plaque de coffre-fort (oxyhydroxydes de fer trivalent contenant des chlorures et des sulfates) est conforme aux données de la littérature [3]. Dans le cas présent, la magnétite trouvée dans la sous-couche interne traduit l'existence d'un milieu peu oxydant sous les dépôts, à l'origine de la cinétique de type parabolique de l'acier au carbone dans ces conditions.

LA MARMITE EN NICKEL

Le corps cylindrique de la marmite a un aspect comparable sur les faces interne et externe : il présente des zones de couleur "vieil or" où le métal n'est pas attaqué et est recouvert d'une très mince couche protectrice d'hydroxyde de nickel Ni(OH)_2 , et d'autres où le métal est corrodé dans toute son épaisseur (2 mm). Dans les zones corrodées, la peau du métal présente des attaques localisées (inter ou transgranulaires) sur une profondeur d'environ 20 μm , qui ont conduit par endroits à des déchaussements de métal ; sous cette peau, la corrosion s'est propagée en forme de caverne ou de tunnel. Ces cavernes sont remplies de sulfate ou de carbonate de calcium, et contiennent peu de nickel.

Les observations faites sur le corps de la marmite sont en accord avec les résultats de la littérature montrant que le nickel est sensible à la corrosion par piqûres ou en caverne dans l'eau de mer calme, par suite d'une rupture de son film passif. Cette sensibilité à la corrosion par piqûres est accentuée par les salissures biologiques formant dépôt.

- L'U.S. Naval Research Laboratory a observé sur des plaques de nickel d'épaisseur 6,35 mm immergées dans les eaux du canal de Panama des piqûres traversantes au bout d'un an [4].
- Des essais d'immersion dans le Pacifique à grande profondeur (entre - 1615 et

- 2070 m) ont conduit à des corrosions en caverne ou en tunnel, rapidement traversantes (3 mm en 403 j), alors qu'autour des cavernes, le nickel n'était pratiquement pas attaqué [3].

■ NOTES DE L'ENCART

- 1 - N. Lacoudre, J. Montluçon, Les objets du Titanic. La mémoire des abîmes, Admitech, 1989.
- 2 - J.M. Gras, A. Guyonvarch, Corrosion en ambiances naturelles : comportement des métallisations et peintures utilisées comme protection des aciers non alliés, Matériaux & Techniques, Vol. 78, n°7-8, juillet-août 1990, pp. 33-40.
- 3 - F.M. Reinhart, Corrosion of metals and alloys at varying depths, in Seawater Corrosion Handbook, éd. M. Schumacher, Noyes, 1979, pp. 108-234.
- 4 - W.K. Boyd, F.W. Fink, Corrosion of metals in marine environments. An overview, in Seawater Corrosion Handbook, éd. M. Schumacher, Noyes, 1979, pp. 1-81.



Figure 2
 Cette marmite de nickel a séjourné dans le Titanic pendant 75 ans en eau très profonde (épaisseur 2mm, hauteur : \approx 50 cm).

La corrosion localisée s'explique par la rupture de son film passif. Cette forme de corrosion est accentuée par le dépôt de salissure biologique.



Études expérimentales récentes d'analogues archéologiques

Epées gauloises, chevilles de fer scellées dans les murs d'une villa gallo-romaine... ces objets archéologiques et leur milieu de conservation sont analysés à l'aide de diverses méthodes physico-chimiques, dans le cadre d'une étude en cours. Ces recherches ont permis de caractériser l'état métallurgique de ces objets ainsi que la composition des produits de corrosion et du milieu environnant. Des vestiges métalliques isolés (clous, lingots...) provenant d'autres sites apportent également des renseignements utiles. A ce stade de l'étude, certains résultats concernant les mécanismes de corrosion dans un milieu donné sont d'ores et déjà acquis.

CHAPITRE 4 Par

Laurent URAN (*),
Gérald GARNODON (***)
Suzanne JOIRET(**),
François COUVREUR (***)
Laurent CHOLET(****)
Anne HUGOT LE GOFF(**),
et Daniel DAVID(*)

* UTC, Laboratoire Roberval, CNRS-UMR 6066, Compiègne

** UPMC, Laboratoire de physique des liquides et d'électrochimie, CNRS-UPR 15, Paris

*** Commissariat à l'Energie Atomique / Direction des Matériaux pour le Nucléaire, Saclay

**** Service municipal d'archéologie, Eu

ORIGINE DES ANALOGUES ARCHÉOLOGIQUES DE L'ÉTUDE

Nous présentons ici les résultats d'une étude en cours, portant sur la corrosion des objets ferreux inclus dans des sols argileux et dans des maçonneries.

Ce travail s'inscrit dans une démarche progressive, dont la première étape a été une synthèse bibliographique¹.

La deuxième étape, qui était le début des recherches expérimentales, a traité principalement d'objets en fer d'époque gauloise (environ 2 000 ans), provenant du site de Nanteuil-sur-Aisne, et retrouvés en pleine terre² (sols de type argileux). La suite du travail a porté essentiellement sur des chevilles en fer scellées par un liant hydraulique dans les murs d'une villa gallo-romaine, sur le site du Bois l'Abbé (Seine Maritime). Elles datent d'environ 1 700 ans. D'autres objets en fer, provenant du Languedoc et de la Gascogne, ont également été étudiés (Carte 4.1).

Cette étude se poursuit en prenant en compte à la fois l'étude de vestiges archéologiques et des expérimentations électrochimiques en laboratoire. Les sites prospectés sont principalement celui du Bois l'Abbé, cette fois pour des objets conservés dans la terre, mais aussi des gisements plus récents, datant du Moyen-Age et de la Première Guerre Mondiale.

TECHNIQUES DE PRÉLÈVEMENT ET DE PRÉPARATION

L'étude des mécanismes de la corrosion nécessite la conservation, dans un état aussi exempt que possible de toute perturbation, de l'interphase matériau-milieu. Il en résulte un élargissement de la notion d'objet, le prélèvement devant porter sur le vestige archéologique lui-même et sur son milieu environnant, jusqu'à une distance telle que celui-ci soit presque certainement dans un état pouvant être pris comme référence.

La technique, dans les sols meubles, est celle du prélèvement en motte, incluant l'objet et son environnement. L'ensemble est ensuite lyophilisé³, puis imprégné de résine après dessiccation.

Les vestiges en fer scellés dans des maçonneries sont prélevés avec des fragments adhérents de celles-ci. La lyophilisation n'est alors pas nécessaire. Dans tous les cas, il est utile de disposer d'échantillons du milieu environnant, en masse suffisante pour permettre des caractérisations spécifiques.

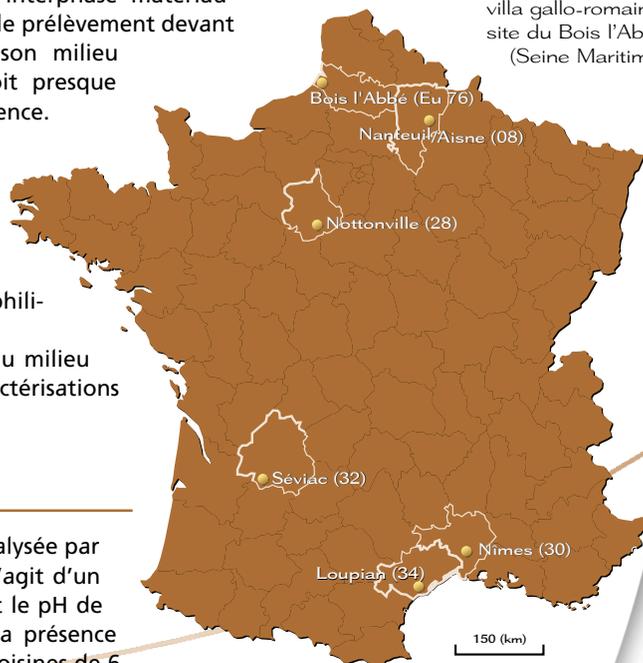
MILIEUX D'ENFOUISSEMENT

La terre argileuse du site de Nanteuil-sur-Aisne a été analysée par le Laboratoire Central des Ponts-et-Chaussées (LCPC)³. Il s'agit d'un milieu argilo-sableux, dont le pH de contact est de 7,3, et le pH de l'eau extraite de 8,2. Cette différence est imputable à la présence d'argile, le pH pouvant localement atteindre des valeurs voisines de 6.

Cette particularité des sols argileux influe également sur la mesure de la teneur en eau, qui est de 11 % de la masse de sol sec, avec une marge d'indétermination élevée. Les teneurs en sels solubles, exprimées en mg/kg de sol sec, sont de 1,1 pour les chlorures, 34,1 pour les nitrates, 2,1 pour les sulfates et <0,2 pour les phosphates.

Carte 4.1 Carte des sites prospectés. Des sites de la Première Guerre Mondiale y ont été adjoints ultérieurement.

Les objets en fer d'époque gauloise ou gallo-romaine présentés dans cette étude proviennent des divers lieux géographiques indiqués sur la carte. En particulier, les chevilles de scellement analysées ont été prélevées dans une villa gallo-romaine, site du Bois l'Abbé (Seine Maritime)



La résistivité est de $2\,330\ \Omega\cdot\text{cm}$, ce qui correspond à un milieu légèrement corrosif. Rappelons que ce paramètre peut, selon certains auteurs, rendre compte de l'agressivité globale d'un sol.

Le mortier hydraulique, utilisé pour l'enduit mural de la villa du Bois l'Abbé, a été analysé par le Centre d'Etudes Techniques du Bâtiment et des Travaux Publics (CEBTP).

Ce matériau est hétérogène et poreux. On peut donc admettre que les objets en fer ont séjourné dans un électrolyte au contact permanent du sol environnant, et soumis constamment aux perturbations climatiques. Cette circonstance est a priori peu favorable à une bonne conservation, puisqu'elle n'a pu que renforcer l'effet des mécanismes de transport et accélérer la cinétique d'oxydation. La faible agressivité propre du mortier, en revanche, a joué en sens opposé, même si un environnement hétérogène favorise la corrosion localisée.

En se limitant aux paramètres ci-dessus, on relève des concentrations de $30\ \text{mg/kg}$ pour les chlorures et les nitrates, et de $60\ \text{mg/kg}$ pour les sulfates. Le pH de la solution à 50 %, dans de l'eau déminéralisée, est de 8,3.

Pour apprécier ces diverses valeurs, il faut prendre en considération la nature différente des deux milieux, et d'éventuelles variantes méthodologiques entre les laboratoires concernés.

SYNTHÈSE DES RÉSULTATS

En l'état actuel de l'exploitation des résultats, il apparaît que les données les plus conformes à l'objet de l'étude proviennent des échantillons de Nanteuil-sur-Aisne pour les milieux argileux, et de ceux du Bois l'Abbé pour la conservation au contact d'un liant hydraulique. En effet, ils ont tous été recueillis à cette fin, avec préservation de leur environnement, y compris l'interphase formée par les produits de corrosion.

Les objets prélevés antérieurement à Nanteuil-sur-Aisne, tout comme ceux provenant de Gournay-sur-Aronde, Nottonville, Nîmes, Loupian et Séviac ont fourni d'utiles données complémentaires.

■ LE MATÉRIAU MÉTALLIQUE DE BASE

Sur les objets métalliques isolés, sans prélèvement du sol environnant, les observations métallographiques ont montré que le métal de base était du fer peu carburé, à l'exclusion d'éléments d'alliage. La matrice métallique possède une structure ferritique¹ à grains moyens, de forme sensiblement équiaxe² sur l'ensemble de la section.

La structure est hypoeutectoïde³. Ce matériau est voisin des nuances actuelles de fer, élaborées par le procédé direct, avec une réduction sans fusion. La matrice métallique est alors très pure, puisque les impuretés ne sont pas disséminées dans la masse par la fusion.

Observations métallographiques

Plusieurs échantillons⁴ ont été obtenus à partir de coupes successives d'un même objet⁵, en l'occurrence une fiche de scellement murale, en vue d'examen micrographiques par MEB⁶.

Sur la figure 4.1, la résine d'enrobage apparaît en noir. La zone corrodée est sensiblement quadrangulaire, et se trouve au-dessus de l'échelle graphique (grossissement x500). Le reste de la zone en grisé correspond au métal, avec de

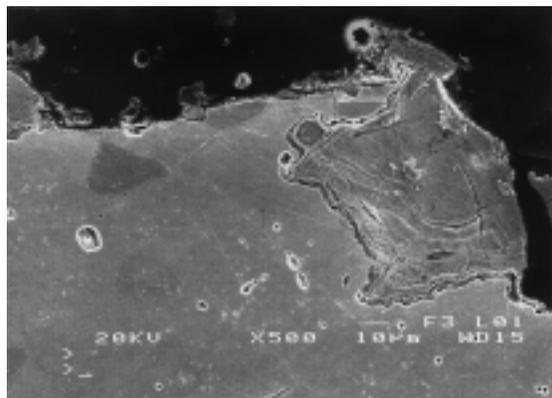


Figure 4.1
Image MEB d'une fiche de scellement murale d'une villa gallo-romaine, site du Bois l'Abbé. Fer de pureté technique avec inclusions (partie grisée) et une zone corrodée sensiblement quadrangulaire. La partie noire correspond à la résine d'enrobage.

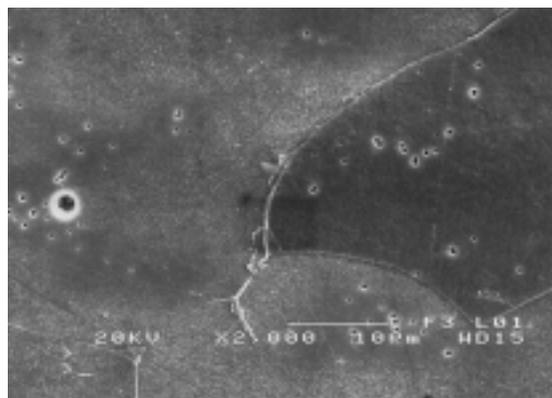


Figure 4.2
Image MEB d'une cheville de scellement dans un enduit mural, d'une villa gallo-romaine, site du Bois l'Abbé. Le liséré blanc aux joints de grains correspond à la cémentite tertiaire.

nombreuses inclusions provenant des techniques métallurgiques rudimentaires de l'époque. C'est cependant, inclusions mises à part, du fer presque pur.

La micrographie de la figure 4.2 fait apparaître la cémentite tertiaire, sous la forme d'un liséré blanc aux joints de grains.

Sur l'échantillon de Loupian (Languedoc), de provenance géographique bien différente, on remarque la coexistence de ferrite et de perlite, ce qui montre que le fer est légèrement carburé.

Cette différence est encore plus marquée sur le métal du clou de Séviac (Gascogne), qui est du fer très carburé, proche de l'eutectoïde. On n'observe plus de grains de ferrite, et la perlite est répartie uniformément (figure 4.3).

Sur des lames d'épées gauloises, provenant du site de Nanteuil-sur-Aisne et retrouvées à faible profondeur, en milieu argileux, les observations sont particulièrement intéressantes du point de vue de la préservation. En effet, si la corrosion est importante en surface, elle a laissé subsister une âme métallique non négligeable. Comme bien souvent pour les épées de cette époque, le matériau originel est un fer techniquement pur, présentant des structures métallographiques diversifiées. La cristallisation, généralement de type ferritique équiaxe, présente des tailles de grains très variables, sans que l'on puisse établir une répartition préférentielle. Il existe localement des zones plus carburées, allant jusqu'à la teneur eutectoïde. Le carbone y apparaît le plus souvent sous forme de perlite lamellaire. Les inclusions sont nombreuses, et présentent généralement une morphologie allongée, résultant du martelage à haute température. Sur un plan descriptif, les micrographies sont semblables à celles qui viennent d'être décrites.

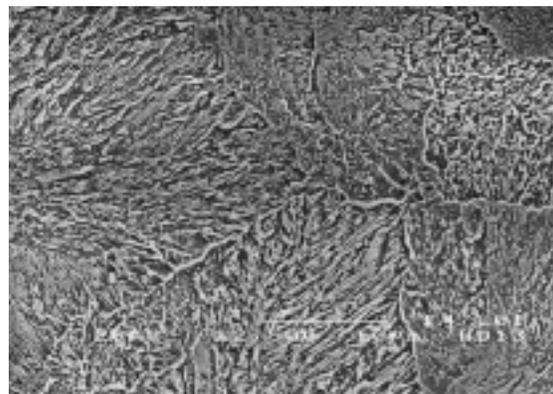


Figure 4.3
Image MEB d'un clou d'une mosaïque comportant des traces de maçonnerie, site de Séviac (Gers). Le fer est très carburé avec une répartition uniforme de perlite.

Analyses EDS

Ces observations sont corroborées par les analyses EDS, qui sont comparables sur tous les objets, qu'ils proviennent de la terre argileuse, des murs ou des mosaïques. Il s'agit en effet d'analyse élémentaire, et il est normal de retrouver les mêmes éléments chimiques. Mais, comme pour beaucoup d'objets en fer protohistorique, élaborés en phase solide et mis en forme par forgeage, le métal comporte une certaine quantité d'inclusions. Celles-ci, essentiellement constituées de silicates et d'oxydes de fer, révèlent la présence des éléments

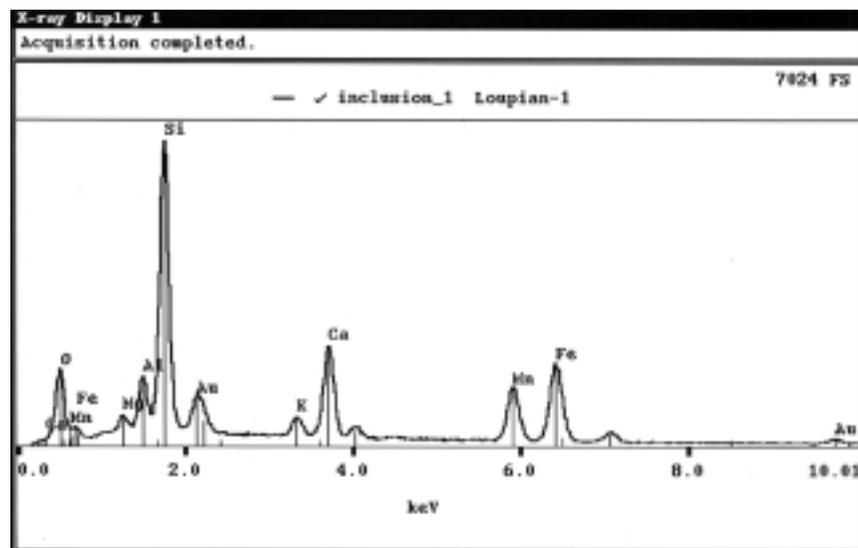


Figure 4.4
Spectre EDS d'une inclusion dans le métal d'un vestige métallique avec maçonnerie adhérente du site de Loupian (Hérault).

On observe le pic de l'élément Fe, et les pics des éléments habituellement contenus dans la gangue du minerai tels que O, Mn, Ca, Al.

Figure 4.5
Image MEB d'une lame d'épée de Nanteuil-sur-Aisne (Ardennes). Interface métal/gangue corrodée. C'est un exemple représentatif de prélèvement global matériau-milieu (milieu argileux) : l'échantillon comporte à la fois du métal, des produits de corrosion, et un mélange produits de corrosion/milieu.

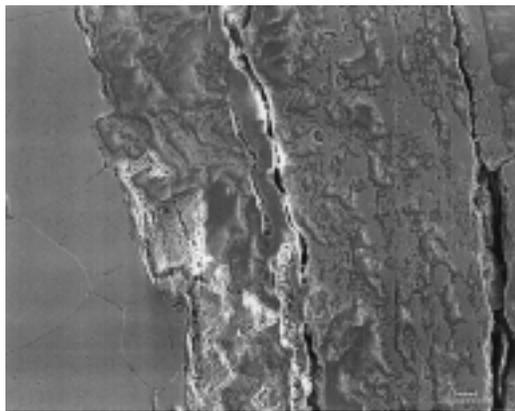


Figure 4.6
Clou antique, remarquable par l'absence apparente de corrosion, site de Séviac (Gers). Les informations sur le milieu rendent difficile la recherche d'une explication, qui est probablement liée à la cinétique réactionnelle.



habituellement contenus dans la gangue du minerai, c'est à dire hors du fer métallique : silicium, oxygène, calcium, aluminium, potassium, magnésium, phosphore, soufre, ainsi qu'une quantité notable de chlore. Les variations quantitatives peuvent s'expliquer par la provenance des minerais, probablement différente à plusieurs siècles d'intervalle.

Dans un lingot d'âge inconnu, provenant de Nottonville, ces inclusions sont à la fois nombreuses et volumineuses, ce qui est cohérent avec son état de produit semi-fini. Dans les épées de Nanteuil, les inclusions sont également nombreuses, mais plus petites et concentrées dans des zones localisées. Elles s'interprètent alors comme le résultat d'imperfections de la technique de fabrication des armes.

Nous présentons ici un de ces spectres EDS, obtenu à partir d'une inclusion, dans le métal de l'échantillon de Loupian (figure 4.4). Les éléments constitutifs, outre l'oxygène et le fer, sont principalement le manganèse, le calcium, l'aluminium et le silicium.

Dans l'ensemble, les inclusions sont constituées de plusieurs phases. On distingue une phase claire (FeO), tranchant sur un eutectique plus sombre, monophasé ou biphasé, riche en fayalite ($2\text{FeO},\text{SiO}_2$).

■ L'INTERPHASE CORRODÉE ET LE MILIEU

Les caractérisations effectuées sur la matrice métallique, non corrodée, sont indispensables car elles permettent de connaître la nature du matériau initial. Dans la mesure où celui-ci est toujours plus ou moins voisin du fer pur, elles n'ont cependant qu'une portée limitée. L'essentiel des informations sur le processus de dégradation doit donc résulter de l'étude du milieu d'enfouissement, et davantage encore de celle de l'interphase formée par les produits de corrosion.

■ Deux milieux particuliers : les sols argileux et les liants hydrauliques

La mise au jour d'objets antiques enfouis dans la terre est fréquente. Sur un site comme celui de Nanteuil-sur-Aisne, le "sol gaulois" existe sous le sol actuel, à une profondeur un peu supérieure à celle accessible au soc de la charrue. Les vestiges des anciennes occupations y subsistent, et peuvent être assez facilement retrouvés. Dans ce sol argileux, les échantillons prélevés sur des lames d'épée montrent que la corrosion, importante en surface, n'affecte qu'une épaisseur limitée. L'état de conservation est remarquable et il reste une âme métallique relativement à cœur (figure 4.5).

Il est plus difficile d'accéder à des objets métalliques demeurés au contact de maçonneries, surtout pour une étude qui nécessite un prélèvement global matériau-milieu. Ce n'est pas le cas pour l'objet retrouvé à Séviac, dont l'état de conservation est remarquable (figure 4.6). Nous présentons ici des illustrations complémentaires, concernant des vestiges provenant des édifices gallo-romains du Bois l'Abbé qui font l'objet d'un travail en cours.

La figure 4.7 provient du rapport d'expertise du CEBTP. Elles montrent bien l'hétérogénéité du milieu, dont la porosité a entraîné sans erreur possible l'imprégnation par une eau chargée en composés solubles. C'est donc une configuration favorable à des mécanismes tels que la corrosion électrochimique,

l'aération différentielle, les attaques localisées. Une fraction notable du métal originel n'en a pas moins subsisté.

■ Observations métallographiques

Nous présentons ici l'une des micrographies obtenues par MEB, sur les mêmes objets que précédemment. En effet, elles sont toutes qualitativement semblables (figure 4.8).

Celle-ci est particulièrement représentative des différentes phases en présence. Le métal apparaît en gris clair, sensiblement uniforme (en bas, à gauche). Les produits de corrosion (sur la droite) sont en gris plus foncé, avec une structure feuilletée. Le mortier, en gris d'aspect granuleux, est inclus dans la résine, en noir sensiblement uniforme.

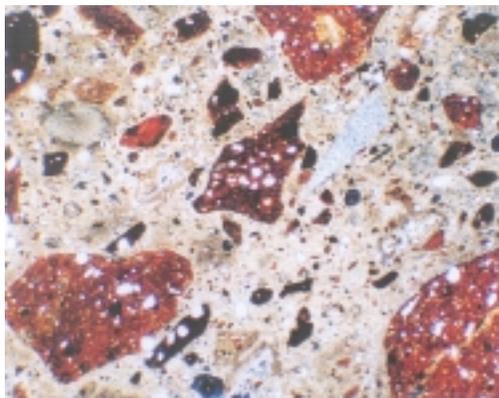


Figure 4.7

Enduit mural gallo-romain, site du Bois l'Abbé.

Vue générale du mortier, avec sable fin de quartz, fragments de briques, silex et nodules calciques.

Grossissement x20, lumière polarisée analysée.

■ Analyse élémentaire

Analyses EDS

Ces analyses ont été effectuées en différents points de l'interphase corrodée, sur la plupart des échantillons. La figure 4.9 présente un spectre caractéristique, qui se distingue principalement de ceux obtenus sur la matrice métallique par la présence d'un pic d'oxygène dû aux produits de corrosion.

Cartographie élémentaire par émission X

Cette méthode de caractérisation est un complément de la métallographie, dans la mesure où elle donne accès à une représentation

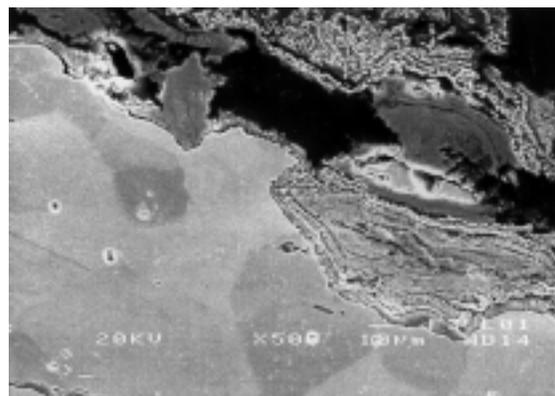


Figure 4.8

Image MEB d'une cheville de scellement dans un enduit mural gallo-romain, site du Bois l'Abbé. Interphase de produits de corrosion.

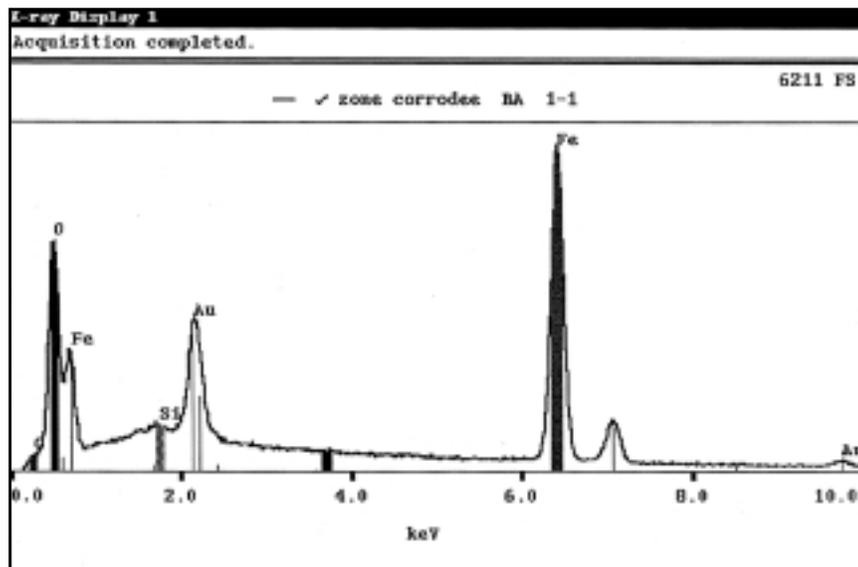


Figure 4.9

Fiche de scellement mural, site du Bois l'Abbé.

Spectre EDS obtenu sur les produits de corrosion ; c'est un spectre caractéristique où la présence d'oxygène est due aux produits de corrosion.

bidimensionnelle de la surface de l'échantillon, mais aussi de la spectroscopie EDS puisqu'elle procède également de l'analyse élémentaire. elle est d'ailleurs mise en oeuvre dans le microscope électronique à balayage. Nous en présentons ici un exemple, à titre d'illustration (figure 4.10). L'échantillon est, là encore, une coupe de l'une des fiches de scellement.

Le choix des éléments cartographiés résulte des analyses EDS. Sur la ligne supérieure, la vue de gauche représente le signal du fer. Le noyau métallique, très fissuré, se trouve dans la partie supérieure droite. A l'opposé, la vue de droite montre le signal du calcium, marqueur du mortier hydraulique. Au milieu, se trouve le silicium, dont la répartition est moins nette.

Sur la ligne inférieure, la vue de gauche donne le signal du carbone, marqueur de la résine d'enrobage de l'échantillon. On voit que celle-ci a pénétré dans la fissure du métal. La vue du milieu correspond à l'oxygène, présent dans toute l'interphase corrodée, mais beaucoup moins dans la résine.

Ces différentes représentations de l'échantillon sont superposables à l'image MEB, en bas à droite.

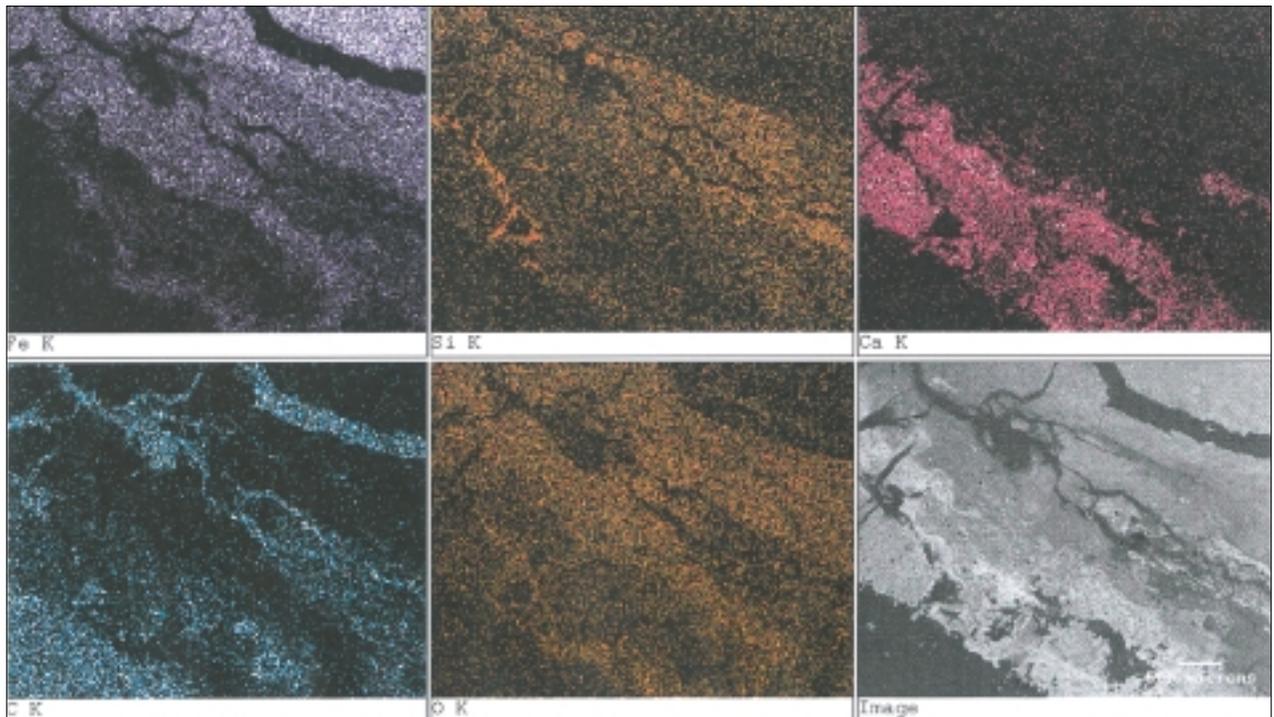
Profilométrie élémentaire par émission X

Il s'agit d'une variante de la technique précédente, mise en oeuvre dans les mêmes conditions, excepté la focalisation du faisceau incident. Celui-ci, au lieu d'explorer une surface, réalise un balayage linéaire qui donne accès au profil latéral d'un élément déterminé.

Ce dispositif d'analyse est également inclus dans le microscope électronique à balayage.

Figure 4.10
Cartographie élémentaire de surface par imagerie X des éléments Fe, Si, Ca, C et O de l'interphase des produits de corrosion, au voisinage du mortier de la fiche de scellement, site du Bois l'Abbé.

Le signal du fer présente, sur la partie supérieure droite, un noyau métallique très fissuré. Le signal du calcium est le marqueur du mortier. Le signal du carbone, marqueur de la résine d'enrobage indique la pénétration de celle-ci dans la fissure du métal. L'oxygène est présent dans toute l'interphase corrodée.



Profilométrie élémentaire par microanalyse nucléaire (RBS)

La microanalyse nucléaire permet l'analyse élémentaire de la plupart des éléments, dans diverses configurations dont les principales sont les techniques NRA et RBS. Elle est ici mise en oeuvre au Groupe de Physique des Solides (Universités Paris VI et Paris VII, CNRS-UMR 75-88). Travaux effectués au sein de la structure coopérative autour de l'accélérateur Van de Graaff 2,5 MV à ions positifs du GPS, avec le soutien du CNRS et du Ministère de l'Education Nationale.

Nous présentons ici un exemple de profilométrie latérale du fer par RBS, sur la coupe d'une cheville de scellement. Des mesures ont également été effectuées sur des échantillons de l'enduit mural, pris comme référence, afin d'y rechercher la présence éventuelle de l'élément Fe, hors de toute contamination liée à la corrosion.

La planche graphique présente, en correspondance, une photo de la coupe de l'objet et la hauteur de la marche de rétrodiffusion du fer, en ordonnées normées (figure 4.11).



Figure 4.11
Cartographie
élémentaire latérale par
microanalyse nucléaire.
/Signal RBS du fer,
particules incidentes
4He de 1 MeV.
Coupe d'une cheville de
scellement et de son
environnement,
site du Bois l'Abbé.
(Travaux effectués au sein de la
structure coopérative autour de
l'accélérateur Van de Graaff
2,5 MV à ions positifs du GPS,
avec le soutien du CNRS et du
Ministère de l'Éducation
Nationale)

L'information importante n'est pas affectée par le décalage au sommet de la courbe. On observe en effet, d'une part la variation de la teneur en fer selon l'épaisseur des deux faces corrodées, et surtout un retour à zéro du signal (marche de rétrodiffusion non discernable) au niveau de la maçonnerie.

■ Analyse moléculaire

Les méthodes de caractérisation mentionnées ci-dessus ne donnent pas accès aux liaisons chimiques. Elles ne permettent donc pas d'identifier les phases en présence, information cependant indispensable à la compréhension des mécanismes réactionnels. Pour cette raison, nous avons eu recours à la diffraction des rayons X et, surtout, à la spectroscopie Raman laser.

Des mesures préliminaires sur les épées gauloises retrouvées dans une terre argileuse (site de Nanteuil-sur-Aisne) ont été effectuées au CEA, centre de Saclay. Ces analyses ont mis en évidence la superposition ou l'enchevêtrement de plusieurs phases, dans la ganque de produits de corrosion (figure 4.12) :

- sidérite (FeCO_3) et magnétite (Fe_3O_4) au contact du métal
 - magnétite (Fe_3O_4) en position intermédiaire
 - goethite ($\alpha\text{-FeOOH}$) avec des inclusions de quartz ($\alpha\text{-SiO}_2$) au contact du sol.
- Une analyse complémentaire réalisée par le Laboratoire de physique des liquides et d'électrochimie Université Paris VI, apporte des précisions sur la caractérisation de ces couches :
- la sidérite, au contact du métal contient du calcium en insertion ($\text{Ca}_x\text{Fe}_{1-x}\text{CO}_3$)
 - la magnétite contient des inclusions de composés du type $\text{Fe}^{\text{III}}_2\text{Fe}^{\text{II}}_{1-x}\text{Ca}_x\text{O}_4$

Pour les objets insérés dans un liant hydraulique le laboratoire de physique des liquides et d'électrochimie, Université Paris VI, a réalisé des analyses par spectroscopie Raman sur l'une des fiches de scellement.

Une écaille s'est détachée, ce qui nous a permis d'effectuer une analyse très approfondie des deux faces de la fracture. Nous avons pu ainsi accéder à des produits de corrosion qui s'étaient conservés à l'abri de toute agression, sans qu'il y ait perturbation par une technique de tronçonnage en laboratoire. Les spectres ainsi obtenus sont d'une intensité remarquable.

On a ainsi trouvé, en certains points de l'écaille proches de la maçonnerie, de la calcite CaCO_3 . Il est remarqué, sur le spectre de la figure 4.13, l'existence d'un

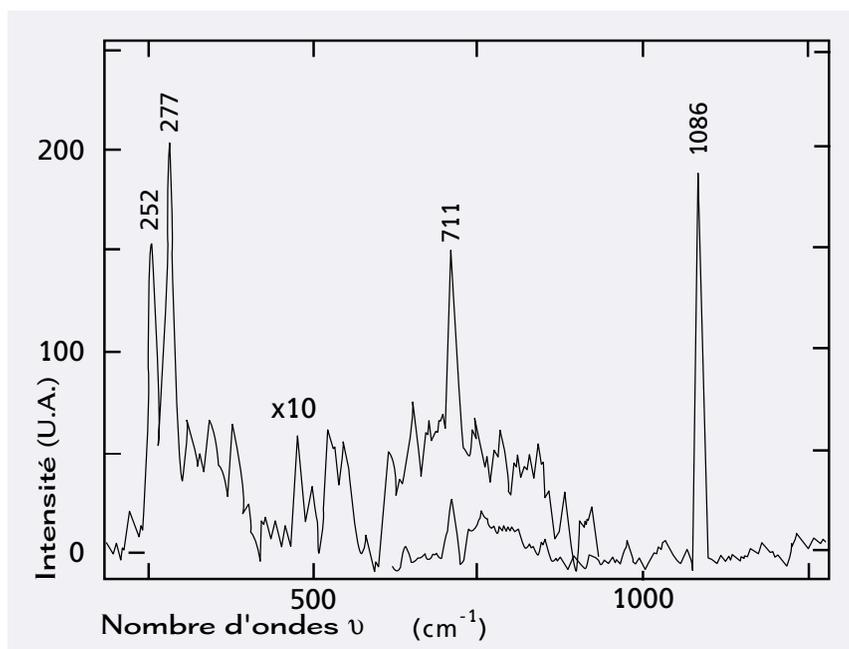
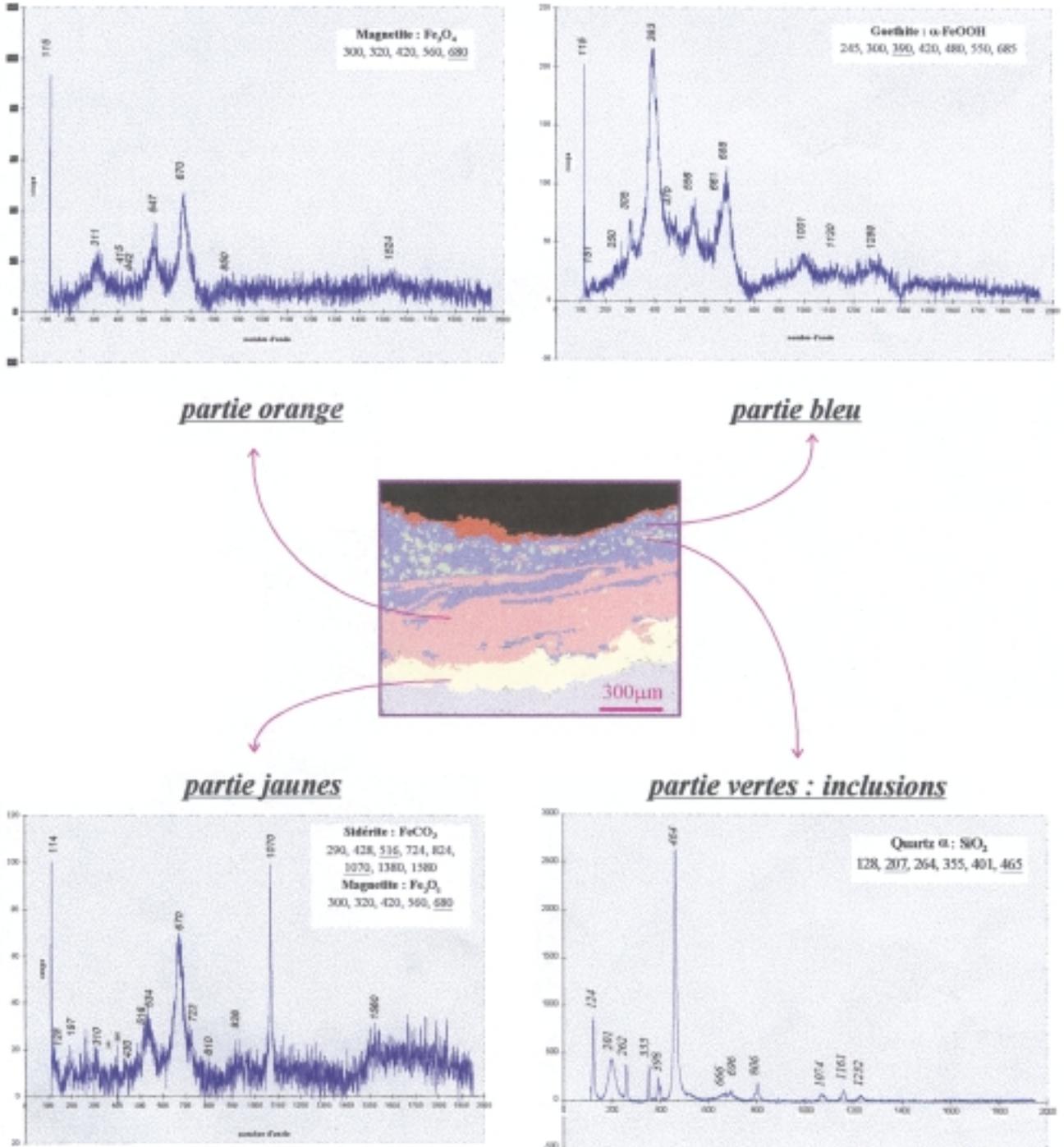


Figure 4.13
Spectroscopie Raman laser. Fiche de scellement gallo-romaine, site du Bois l'Abbé. Imbrication du liant hydraulique et des produits de corrosion, avec présence simultanée de la calcite CaCO_3 et de la lépidocrocite $\gamma\text{-FeO(OH)}$.

Figure 4.12
Analyse d'un échantillon prélevé
dans une lame d'épée gauloise
provenant de Nanteuil-sur-Aisne.



pic à 252 cm^{-1} , qui n'appartient pas au spectre de la calcite. Il indique l'existence d'un mélange avec la lépidocrocite $\gamma\text{-FeO(OH)}$, donc une interpénétration des produits de corrosion avec l'environnement.

Au centre de la partie écaillée, se trouve une zone très colorée (orange, rouge, noir), mais les spectres obtenus sont identiques, et correspondent à un mélange de goethite $\alpha\text{-FeO(OH)}$ et d'akaganéite $\beta\text{-FeO(OH)}$, modification stabilisée par la présence de chlore, que l'on retrouve fréquemment en corrosion marine. Les changements de couleur correspondent donc plutôt à des phénomènes optiques (orientation des cristaux) et à des différences de teneur relative des deux oxyhydroxydes.

Dans la zone noire, qui est la plus proche de la maçonnerie, on observe un autre type de spectre, où l'akaganéite a disparu. Une bande fine à 547 cm^{-1} , ainsi qu'une bande large autour de 670 cm^{-1} , sont caractéristiques de la magnétite Fe_3O_4 .

La modification des bandes aux fréquences plus faibles est plus difficile à expliquer : le spectre n'est pas très différent de celui de l'hématite $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$, mais il y a cependant une différence de fréquences nette. Ainsi, la bande la plus importante apparaît à 397 cm^{-1} , fréquence intermédiaire entre celle de la goethite (385 cm^{-1}) et celle de l'hématite (412 cm^{-1}).

On retrouve ce même type de spectre sur la plupart des différents points observés, en dehors de la zone écaillée. A proximité immédiate de la maçonnerie, on l'observe également, ou tout simplement celui de la magnétite, laquelle apparaît sous la forme de cristaux noirs. Il apparaît également un pic à 395 cm^{-1} , qui pourrait correspondre à un composé intermédiaire entre la goethite et l'hématite Fe_2O_3 , dont les pics respectifs se trouvent à 385 et 412 cm^{-1} (figure 4.14).

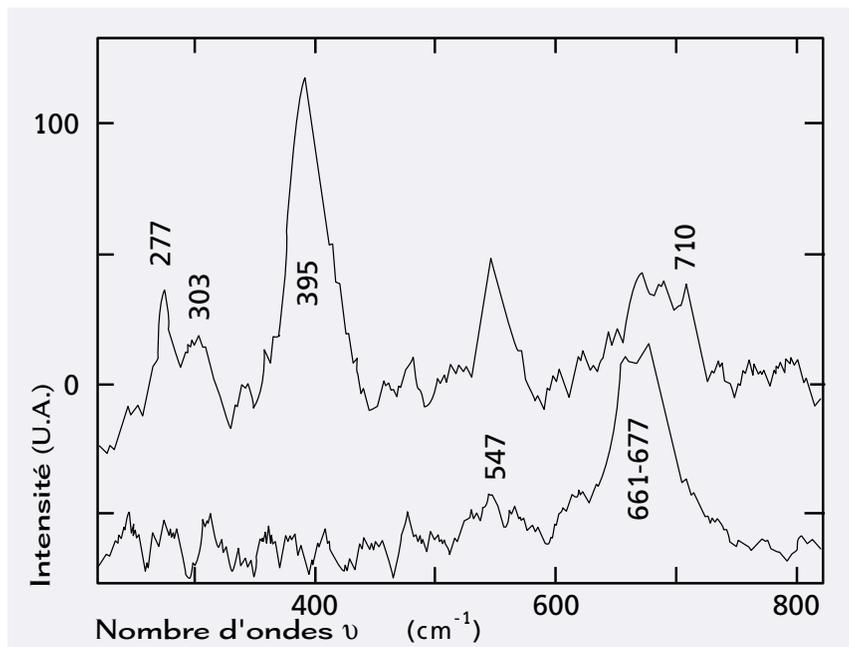


Figure 4.14
Spectroscopie Raman laser. Fiche de scellement gallo-romaine, site du bois l'Abbé.

Corrosion au contact du liant hydraulique, avec présence simultanée de la magnétite Fe_3O_4 et d'un composé intermédiaire entre la goethite $\alpha\text{-FeO(OH)}$ et l'hématite Fe_2O_3

En certains points, des cristaux orange pourraient être de la maghémite $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$: présence d'une large bande avec plusieurs maxima à 710 , 660 , 630 cm^{-1} , et d'un massif autour de 350 cm^{-1} . La présence de la variante de Fe_2O_3 à structure

spinelle^ℓ, observée dans certains cristaux, n'est pas à écarter, mais la faible section efficace de cet oxyde, jointe à son manque de stabilité, rendent son identification difficile. Notons qu'il n'a pas été observé de sidérite, et que cette absence est habituelle dans les échantillons au contact de la maçonnerie.

CONCLUSION PROVISOIRE

En l'état actuel de ce travail, il n'est pas possible de tirer des conclusions définitives sur les mécanismes d'interaction des objets en fer et de leur milieu d'enfouissement, que ce soit un sol argileux ou un liant hydraulique. Des éléments significatifs sont cependant acquis.

Dans le cas des liants hydrauliques, une particularité des observations est de montrer l'existence de magnétite à l'extérieur de la couche corrodée, au contact du milieu d'enfouissement. Le degré d'oxydation de cette phase étant moindre que celui des oxyhydroxydes, on s'attendrait à l'observer au contact du métal. Une explication pourrait être un rôle réducteur du milieu. Cette anomalie apparente a été observée sur les enduits muraux du Bois l'Abbé, sur un fragment de mosaïque romaine du site de Villa Roma (Nîmes), ainsi que sur les objets gaulois enterrés de Nanteuil-sur-Aisne.

Les observations, tout comme leur interprétation, sont compliquées par l'imbrication des phases oxydées entre elles et avec le milieu. Il en résulte la juxtaposition de zones de couleurs différentes (noir, bleu-vert, marron-orange). Dans tous les cas que nous avons étudiés, une fraction de métal non corrodée subsiste à cœur des objets.

Ces résultats suggèrent un processus de dégradation du métal analogue à celui des rouilles vertes, qui se développent à partir des états de valence Fe^{2+} et Fe^{3+} . L'état divalent, par oxydation, conduit à la magnétite, ainsi qu'à la lépidocrocite. L'état trivalent, par hydroxydation (déprotonation de l'eau), mène à la goethite, et à l'akaganéite quand il y a hydrolyse. Les rouilles vertes sont la première étape d'une évolution vers des formes plus stables⁶.

La comparaison des résultats obtenus dans la terre argileuse et dans les maçonneries est résumée par les deux tableaux (4.1 et 4.2) des pages suivantes.

■ NOTES DU CHAPITRE 4

ℓ = Report au lexique

1 - D. DAVID, Note technique ANDRA CNT OUTC 95-001 (1995)

2 - D. DAVID et L. URAN, Note technique ANDRA CNT OUTC 97-001 (1997).

3 - D. DAVID et L. URAN, Note technique ANDRA CNT OUTC 99-001 (1999)

4 - M. PANSU, J. GAUTHEYROU et J-Y LOYER, L'analyse du sol - Echantillonnage, instrumentation et contrôle, Masson (1998) 497 p.

5 - D. DAVID, Note CNT OUTC 95-001, op. cit. [p. 155]

6 - M-C CLERICE, Etude qualitative et quantitative des principaux constituants de la rouille par spectrométrie d'absorption infrarouge, Mémoire de DEA, ENSCP (1995) 84 p.

ANALOGUES DANS LA TERRE ARGILEUSE

Nature de l'objet	8 objets divers prélevés avec leur environnement. Epoque gauloise	5 objets divers prélevés sans leur environnement. Epoque gauloise	Lingot (produit semi-fini) Epoque inconnue
Site géographique	Nanteuil-sur-Aisne (Ardennes)	Nanteuil-sur-Aisne (Ardennes)	Nottonville (Eure-et-Loir)
Nature du milieu	Terre argileuse (sol gaulois, profondeur \cong 1 m)	Terre argileuse (sol gaulois, profondeur \cong 1 m)	Terre argileuse (faible profondeur)
Analyse du métal	Fer de pureté technique* Structures diversifiées (lames d'épée) Nombreuses inclusions, contenant Al, P, S, K, Ca, Si	Fer de pureté technique* Structures diversifiées (lames d'épée) Nombreuses inclusions, contenant Al, P, S, K, Ca, Si	Fer de pureté technique* Structure ferritique, perlite aux joints de grains et en surface. Inclusions de silicates
Analyse du milieu	Sable + argile 7,3 < pH < 8,2 eau = 11 % $\rho = 2330 \Omega \cdot \text{cm}$ Cl ⁻ = 1,10 mg/kg NO ₃ ⁻ = 34,1 mg/kg SO ₄ ²⁻ = 2,11 mg/kg PO ₄ ³⁻ < 0,2 mg/kg Migration de Fe > 1 cm corrosion	Sable + argile 7,3 < pH < 8,2 eau = 11 % $\rho = 2330 \Omega \cdot \text{cm}$ Cl ⁻ = 1,10 mg/kg NO ₃ ⁻ = 34,1 mg/kg SO ₄ ²⁻ = 2,11 mg/kg PO ₄ ³⁻ < 0,2 mg/kg	Sable + argile 7,3 < pH < 8,2 7,5 % < eau < 9 % 1600 < ρ < 2450 $\Omega \cdot \text{cm}$ 2,7 < Cl ⁻ < 5,2 mg/kg 40 < NO ₃ ⁻ < 53 mg/kg 10 < SO ₄ ²⁻ < 11 mg/kg PO ₄ ³⁻ = 0,2 mg/kg
Interphase corrodée	De métal \Rightarrow milieu: sidérite + magnétite magnétite goethite + quartz calcite Présence de chlore.	Forte oxydation, laissant subsister du métal	Couche corrodée mince et régulière, mais les lingots ont été nettoyés. Présence de magnétite, goethite et silice.
Interprétation	Stabilisation par formation d'une gangue minéralisée isolant du milieu	Forte corrosion apparente, mais stabilisation.	Corrosion limitée, puis stabilisation. Forte diffusion de l'oxygène sous le film d'oxyde \Rightarrow solution solide Fe-O
Commentaires	<i>Forte corrosion apparente, mais conservation partielle du métal malgré les faibles dimensions de l'objet</i>	<i>Forte corrosion apparente, mais conservation partielle du métal malgré les faibles dimensions de l'objet</i>	<i>Corrosion limitée malgré la faible profondeur et l'élaboration imparfaite du métal</i>

* pureté technique : les éléments autres que le carbone ne sont pas décelables par les moyens classiques de l'analyse élémentaire.

Tableau 4.1
Comparaison des résultats obtenus pour des analogues archéologiques préservés dans la terre argileuse.

Nature de l'objet (époque gallo-romaine)	3 fiches de scellement, prélevées avec leur environnement	Clou Fragments de mortier adhérents	Clou Traces de mortier
Site géographique	Eu (Seine-Maritime) Site du Bois l'Abbé	Loupian (Hérault)	Séviac (Gers)
Nature du milieu	Enduit mural en maçonnerie	Mosaïque	Mosaïque
Analyse du métal	Fer de pureté technique* Nombreuses inclusions, contenant Al, P, S, K, Ca, Si	Fer de pureté technique* Structure ferrito-perlitique, faible carburation (<0,1 %) Nombreuses inclusions, contenant Mn, Mg, Al, K, Ca, Si	Fer de pureté technique* Structure carburée (0,8 %), perlite Inclusions de silicates
Analyse du milieu	Sable + briques + liant calcique carbonaté. Forte porosité, eau, peu d'éléments solubles corrosifs pH = 8,35		
Interphase corrodée	De métal ⇒ milieu : oxyhydroxydes ferriques FeO(OH) (goethite, akaganéite, lépidocrocite), présence de chlore, puis magnétite, hématite hydratée et calcite. Imbrication avec le liant hydraulique	Forte imbrication des oxydes et du mortier, d'où structures complexes et enchevêtrées	Couche corrodée mince et régulière
Interprétation	Stabilisation par formation d'une gangue minéralisée, isolant du milieu	Forte corrosion apparente, comparable à celle des objets du Bois l'Abbé.	Protection par le mortier, ou passivation
Commentaires	<i>Forte corrosion apparente, mais conservation partielle du métal malgré les faibles dimensions de l'objet</i>	<i>Forte corrosion apparente, mais conservation partielle du métal malgré les faibles dimensions de l'objet</i>	<i>L'objet ne présente pas de traces d'oxydation visibles : il est pratiquement intact</i>

Tableau 4.2
Comparaison des résultats obtenus pour des analogues archéologiques retrouvés dans les maçonneries (liants hydrauliques).

Des analogues archéologiques particuliers :

ENCART

Les armatures des ouvrages en terre armée

Des enseignements sur la résistance à la corrosion des métaux enfouis dans le sol peuvent être tirés de l'étude des ouvrages en terre armée. Il s'agit de réalisations modernes de génie civil, dont le matériau peut présenter des analogies avec celui des barrières ouvragées¹. Les différences d'ordre de grandeur dans l'échelle chronologique ne sont pas un obstacle à l'interprétation des mesures².

Les aciers convenant à la réalisation des armatures doivent présenter des propriétés mécaniques (module d'élasticité aussi élevé que possible, fluage négligeable). Ces ouvrages concilient la souplesse et l'absence de fragilité en cas de déformation importante du sol de fondation³.

L'acier doux répond à ces exigences, avec un allongement sous contrainte de service de l'ordre de 0,5 %₀₀, l'absence de fluage, et un allongement de rupture supérieur à 24 %.

Il subit la corrosion généralisée dans les sols saturés d'eau (dissolution uniforme), ainsi que la corrosion localisée dans les autres cas. Celle-ci est souvent due à l'aération différentielle⁴. La présence des produits de corrosion modifie la localisation des micropiles, ce qui tend à uniformiser la perte de matière. Il en résulte des zones attaquées larges, mais peu profondes et exemptes de fissures. Selon Darbin et Montuelle, toutes les observations montrent que les produits de corrosion forment avec le sol une gangue protectrice très adhérente, qui diminue fortement la vitesse de corrosion⁴. On tend donc vers des états de quasi-équilibre, que ces auteurs expliquent en proposant des lois de portée générale :

- la vitesse de corrosion, que l'attaque soit généralisée ou localisée, décroît assez rapidement avec le temps en raison de la formation de la gangue. Il en serait de même du rapport entre la profondeur maximale des piqûres et la perte moyenne d'épaisseur, de l'ordre de 3 ou 4 après 10 à 15 ans;
- le processus de corrosion pourrait être traduit approximativement par une loi de la forme :

$$x = k t^n$$

où x est l'épaisseur moyenne corrodée après le temps t , k un facteur caractéristique du milieu, et n un facteur d'atténuation compris entre 0 et 1.

Une solution simple serait alors de prévoir une surépaisseur du matériau, suffisante pour supporter la perte de matière par corrosion, à l'échelle de temps envisagée. Encore faudrait-il que les calculs ne conduisent pas à des dimensions

inacceptables, et que cette forme de corrosion soit la seule à se produire.

Les mêmes auteurs signalent l'intérêt de la galvanisation, utilisée couramment pour les armatures d'ouvrages en terre armée. La durée de protection conférée par la couche de zinc est, certes, réduite à l'échelle du millénaire. Mais, après disparition locale de cette couche, il se forme une pile électrochimique, dont le fer est la cathode. Cette particularité est essentielle: le zinc joue le rôle d'anode sacrificielle, et il se corrode en protégeant l'acier, qui se trouve désormais au contact du milieu environnant. Ce contact est d'ailleurs partiel, car les produits de corrosion du zinc sont insolubles, et ils contribuent à la formation de la gangue protectrice. L'effet bénéfique de la galvanisation se poursuit donc après disparition totale de la couche de zinc. La corrosion étant de ce fait plus uniforme, l'estimation de la durée de vie du matériau serait plus fiable.

Cette publication présente également les résultats d'observations effectuées sur 46 ouvrages en terre armée, construits depuis 1968. La période considérée était donc alors de dix ans, au plus. Les armatures étaient revêtues initialement de 25 à 30 μm de zinc par face.

En conclusion, Darbin et Montuelle estiment que la vitesse de corrosion diminue très vite, du moins durant les premières années. Les pertes de masse observées sur les sols usuels sont toujours inférieures à celles indiquées par le NBS (rapport de Romanoff). Pour les sols marins contenant plus de 200 ppm de chlorures, ou les sols d'une résistivité sensiblement inférieure à 1 000 $\Omega\cdot\text{cm}$, les résultats de leurs essais rejoignent ceux du NBS pour les sols agressifs.

■ NOTES DE L'ENCART

- 1 - M. JORDA, "Les barrières ouvragées", in: G. ROUSSET, ed., Stockage en souterrain, Presses de l'École Nationale des Ponts-et-Chaussées, Paris (1990) 351 p. [p. 196]
 - 2 - W. MILLER et al., Natural analogue studies in the geological disposal of radioactive wastes, Elsevier, Amsterdam (1994) [p. 72]
 - 3 - P. BREVET, G. GRIMALDI, R. LU ET A. RAHARINAIVO, "Tenue à la corrosion de treillis en acier soudé, dans les remblais", Bulletin de liaison des Laboratoires des Ponts-et-Chaussées (LPC), n° 226 (mai-juin 2000) pp. 67-73
 - 4 - M. DARBIN et J. MONTUELLE, "La durabilité des armatures des ouvrages en terre armée", Colloque international sur le renforcement des sols : terre armée et autres techniques, Paris, 20-22 mars 1979 [pp. 497-502].
-

Conclusion

Des études de corrosion sur les objets métalliques archéologiques relevant de la science des matériaux se développent sensiblement, en particulier dans le cadre des recherches sur le stockage souterrain de déchets radioactifs dans des conteneurs métalliques.

Les données provenant de la paléométrellurgie, quand on les analyse au cas par cas, comportent une part d'indétermination non négligeable. En revanche, la diversité des sites et des époques permettent de dégager des lois générales de comportement, et d'évaluer quantitativement les effets de la corrosion. De plus, les analogues naturels, les analogues archéologiques, ainsi que les échantillons témoins de l'étude du NBS, ont séjourné dans des sols naturels : ce sont autant de cas répartis au hasard du point de vue de la conservation des objets enfouis, ce qui leur confère une signification sur le plan statistique pour l'objectif envisagé.

Ainsi, au terme de cet ouvrage qui regroupe une synthèse bibliographique et une présentation de résultats expérimentaux récents, portant sur l'étude du processus de corrosion d'objets métalliques d'origine archéologique, il apparaît que des principes généraux peuvent être dégagés.

Quel que soit l'intérêt des recherches prenant en compte séparément les matériaux et les sols, c'est l'association de ces deux éléments qui est déterminante dans l'étude de la corrosion. Il convient donc d'étudier le comportement d'un couple métal/milieu donné.

La corrosion dans les sols est de nature électrochimique : les métaux enfouis sont au contact d'un environnement dont le comportement est globalement similaire à celui d'un électrolyte. Les différents auteurs s'accordent à reconnaître la résistivité comme paramètre essentiel caractérisant l'agressivité d'un sol. Vient ensuite le pH, qui tend à privilégier les sols légèrement basiques. Quant au rôle des autres facteurs, la classification DVGW GW9 constitue une base utile d'appréciation dans le choix du sol.

Les considérations thermodynamiques ne donnent qu'une première approche des processus de corrosion. Il convient de les compléter par la prise en compte des lois cinétiques, essentielles pour évaluer la tenue à très long terme des matériaux. **Les cinétiques de corrosion** par les sols ne sont pas, en général, linéaires en fonction du temps. Un état d'équilibre matériau-milieu tend à s'établir assez rapidement, du moins à l'échelle considérée. La progression de la corrosion tend alors à devenir nulle, et cette stabilisation peut durer presque indéfiniment si l'environnement est stable. Cette condition serait vraisemblablement satisfaite pour les enfouissements à grande profondeur.

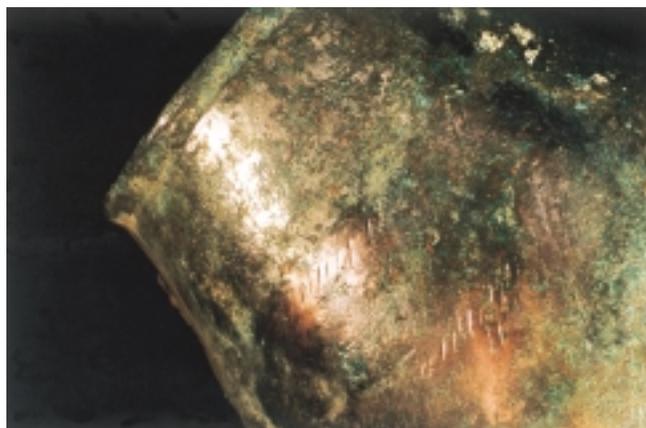
Concernant l'orientation du choix du matériau métallique des conteneurs, les enseignements tirés de l'étude des analogues naturels et archéologiques sont nécessairement restreints aux métaux dont ils sont constitués.

Les bronzes auraient pu constituer des matériaux envisageables. Cependant, les travaux de Robbiola et al. ont montré que, malgré la survivance de très nombreux vestiges, il existait des formes de corrosion destructrices. Aussi ces alliages, à la différence du cuivre pur, ne semblent pas être à retenir.

En revanche, **les métaux ferreux** paraissent constituer la meilleure voie, du moins dans le cadre de cette étude. Cette opinion se base sur les observations suivantes:

- de nombreux exemples de conservation d'objets en fer, enfouis dans des conditions étrangères à tout souci de conservation. A contrario, des disparitions en nombre évidemment inconnu;
- l'aptitude du fer, ou de l'acier doux, à former avec le sol environnant une gangue protectrice sous laquelle s'établit un état d'équilibre;
- une assez large tolérance au niveau des compositions élémentaires et des structures, ainsi que le montre la conservation des armes gauloises;
- des surépaisseurs sacrificielles compatibles avec les possibilités pratiques de réalisation des conteneurs;
- une confirmation des observations paléométallurgiques par celles effectuées depuis le XIX^e siècle sur de nombreux ouvrages souterrains;
- l'utilisation de l'acier doux pour les armatures des ouvrages en terre armée, d'où le développement des études mettant en œuvre les techniques modernes de caractérisation et de simulation;
- la possibilité d'améliorer temporairement la résistance à la corrosion du matériau par la galvanisation. De plus, cette propriété tendrait à diminuer le risque de corrosion localisée.

Des études sont actuellement poursuivies, notamment à l'Université de Technologie de Compiègne, sous l'égide de l'Andra. Elles permettent d'explorer des voies complémentaires à l'analyse du processus de corrosion par les sols : les expérimentations en laboratoire, les modélisations, les conditions de conservation des analogues archéologiques.



**Vase en Bronze étamé
en cours de restauration,
contexte Bas Empire
(fin II^e-III^e siècle).**

L'étamage est employé pour recouvrir d'une fine couche d'étain le cuivre et le bronze. Cette technique remontant à des temps très anciens fut mentionnée jadis par Homère, Pline l'Ancien et Pline le Jeune. Saint Laurent Blangy. Fouilles du service archéologique d'Arras (Pas de Calais)
Photo IRRAP



Corrosion du fer

ANNEXE

ANNEXE

DONNÉES DE BASE SUR LA CORROSION DU FER

La corrosion des aciers en milieu aqueux peut être étudiée dans un premier temps grâce aux données thermodynamiques du système fer/eau, avec toutes les précautions et restrictions liées à l'emploi de ces données.

On pourra également citer les différents facteurs ayant une influence sur la corrosion des aciers.

■ MÉCANISMES DE CORROSION

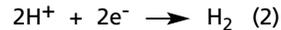
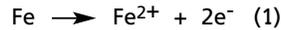
La corrosion du fer en milieu aqueux est due à une réaction d'oxydo-réduction irréversible entre le métal et un agent oxydant contenu dans l'environnement. L'oxydation du métal implique la réduction de l'agent oxydant.

Métal + agent oxydant → *métal oxydé + agent réduit*

En corrosion humide, les deux principaux oxydants sont :

- les protons solvatés ($H^+_{(aq)}$),
- l'oxygène dissous (O_2).

Pour la corrosion du fer, si l'on considère par exemple la réaction globale d'oxydo-réduction (3), celle-ci se décompose en une réaction partielle d'oxydation ou réaction anodique (1) et une réaction partielle de réduction ou réaction cathodique (2) :

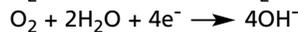


Les réactions partielles anodique et cathodiques à considérer pour la corrosion du fer en présence d'eau sont généralement :

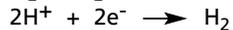
Réaction partielle anodique (oxydation) : $Fe \longrightarrow Fe^{2+} + 2e^-$

Réactions partielles cathodiques (réduction) :

• en milieu aéré (aérobie) :



• en milieu désaéré (anaérobie) :



Remarque:

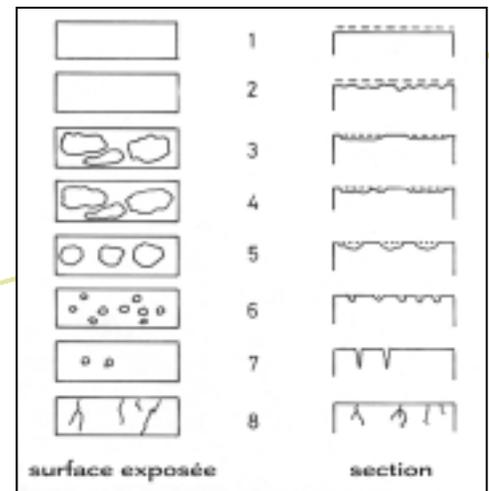
Dans le texte, nous utilisons indifféremment : milieu aéré et conditions aérobies (de même que milieu désaéré et conditions anaérobies, sachant que, pour la corrosion en milieu aqueux, l'aération ou la désaération correspond, en général, à la présence ou à l'absence d'oxygène dissous.

Corrosion généralisée et localisée

Si on ne distingue pas, à l'échelle macroscopique, les sites cathodiques et anodiques les uns des autres, la surface entière du métal est simultanément cathode et anode : on parle alors de corrosion généralisée. Au contraire, la corrosion localisée se déroule en un site spécifiquement anodique du métal (figure 1).

Les produits de corrosion

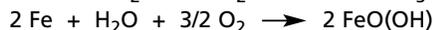
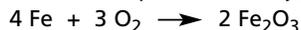
Ce sont les ions du métal oxydé et les composés issus de la réaction entre ces ions et les ions présents en solution : par exemple, les ions hydroxyls et les ions ferreux ou ferriques réagissent pour donner un hydroxyde ($Fe(OH)_2$,



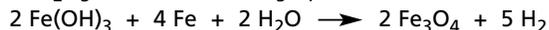
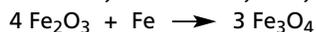
$\text{Fe}(\text{OH})_3$) ou un oxyde de fer (Fe_3O_4 , Fe_2O_3), les oxydes étant plus stables que les hydroxydes.

Dans le cas d'une corrosion aqueuse en présence d'oxygène, suivie d'une corrosion en milieu désaéré (anaérobie) du fait de la consommation de l'oxygène (cas du stockage), on peut, par exemple, considérer par hypothèse les équilibres suivants, entre le fer et ses oxydes ou hydroxydes (les équilibres fer/oxydes sont stables alors que les équilibres fer/hydroxydes sont instables) :

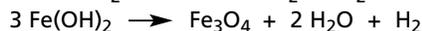
Oxydation du fer en présence d'oxygène, corrosion aérobie :



Réduction de l'oxyde ou de l'hydroxyde surface :



Après consommation de l'oxygène, corrosion anaérobie :



■ DONNÉES THERMODYNAMIQUES

■ Diagrammes de Pourbaix

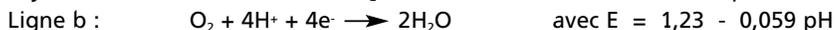
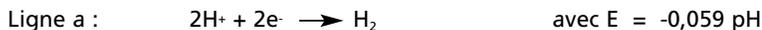
Les diagrammes de Pourbaix (potentiel-pH) sont définis pour les équilibres thermodynamiques des systèmes métal/solution aqueuse et permettent de connaître les domaines de prédominance relative des différentes espèces considérées. Il est à remarquer que les diagrammes potentiel-pH indiquent quelles sont les réactions qui sont thermodynamiquement possibles, mais ne donne aucune indication sur les vitesses de réactions.

Ces diagrammes peuvent être tracés soit expérimentalement, soit théoriquement en considérant, pour un métal donné, les différentes réactions chimiques et électrochimiques susceptibles de se produire.

Pour chaque équilibre électrochimique, l'équation de Nernst donne le potentiel en fonction du pH.

Pour les équilibres chimiques, les constantes d'équilibre permettent de déterminer la valeur du pH correspondant à l'équilibre entre un oxyde et des ions dissous, indépendamment du potentiel.

Sur ces diagrammes, on trace généralement le **domaine de stabilité de l'eau**, délimité par les lignes a et b (figure 2) correspondantes à l'oxydation et la réduction de l'eau :



Il y a donc dégagement d'oxygène au-dessus de la ligne a et d'hydrogène en dessous de la ligne b.

Appliqués à la corrosion des métaux, ces diagrammes permettent de prévoir le comportement du métal selon le pH de la solution et le potentiel de dissolution du métal dans cette solution. Ils permettent donc d'identifier les domaines de stabilité des différentes espèces. Trois cas peuvent se produire :

- le métal est en état d'immunité, il reste intact (domaine du diagramme où l'élément considéré reste sous forme métallique),
- le métal subit la corrosion en passant à l'état d'ions ou de composés (domaine du diagramme où l'élément considéré est sous forme ionique),

- le métal se recouvre d'un oxyde, hydroxyde, hydrure ou sel pouvant avoir un rôle plus ou moins protecteur : si ce rôle protecteur existe, on parle alors de passivation.

Conditions d'utilisation des diagrammes de Pourbaix

- Les diagrammes que l'on trouve dans les tables sont tracés généralement à 25°C et pour un système métal pur/eau (on suppose que le métal est parfaitement mis à nu et que la solution dans laquelle il est plongé ne contient que les ions du métal). Toute modification, soit du métal, soit de la solution peut modifier plus ou moins profondément les conclusions relatives au diagramme. Il est toutefois possible de tracer expérimentalement un diagramme potentiel-pH pour un matériau et un milieu donnés.
- Le potentiel d'oxydo-réduction d'un métal dans une solution n'est pas forcément stable dès l'introduction du métal dans la solution considérée : avant d'établir une correspondance entre une donnée expérimentale (valeur du potentiel) et le diagramme de Pourbaix, il faut s'assurer des conditions d'équilibre.
- Le pH utilisé sur le diagramme est le pH de la fraction de solution en contact direct avec la surface du métal, et n'est donc pas nécessairement le pH de l'ensemble de la solution (cas des piqûres ou l'écart entre le pH local et celui de la solution peut être très différent).
- Passivation ne veut pas dire passivité : l'oxyde, hydroxyde, hydrure ou sel qui peut passer la surface du matériau n'est pas forcément adhérent et peut présenter des hétérogénéités, défauts ou porosités.

■ Exploitation du diagramme de Pourbaix du fer

Si l'on considère le diagramme de Pourbaix du fer en se limitant aux espèces Fe, Fe²⁺, Fe³⁺, Fe(OH)₃, Fe₂O₃ et Fe₃O₄ (figure 2), on peut ainsi déterminer :

- un domaine d'immunité : la forme stable est le métal (Fe), et on se trouve hors du domaine de stabilité de l'eau;
- des domaines de corrosion : les formes d'oxydation du métal sont des ions (Fe²⁺, Fe³⁺, Fe(OH)₃);
- des domaines de prédominance des oxydes (domaines de passivité possible) : Les formes d'oxydation du métal sont des oxydes (Fe₂O₃ et Fe₃O₄) qui peuvent être protecteurs.

■ DONNÉES CINÉTIQUES

L'approche thermodynamique permet de donner des indications sur la possibilité ou l'impossibilité des réactions de corrosion. Elle ne donne toutefois, comme nous l'avons vu, aucune indication sur la vitesse de la réaction. Cette détermination relève principalement du domaine de la cinétique électrochimique, qui permet, grâce à la mesure de données expérimentales (potentiel et courant de corrosion, résistance de polarisation,...), d'estimer la vitesse de corrosion. Celle-ci est parfois évaluée en perte de masse par unité de surface.

■ NOTES DE L'ANNEXE

1 - M. POURBAIX, «Atlas d'équilibres électrochimiques», Gauthier - Villars et Cie Editeurs, Paris (1963)

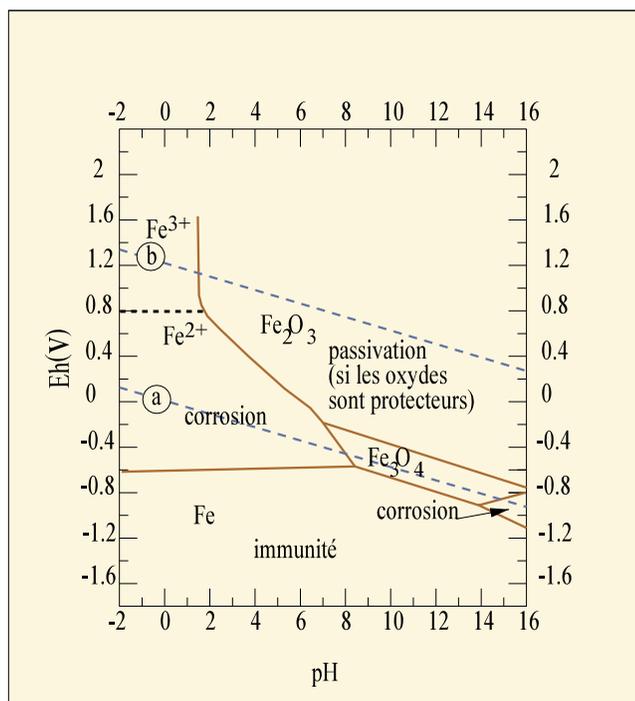


Figure 2
Diagramme potentiel-pH pour le système fer-eau
Le fer n'admet pas de domaine de stabilité dans l'eau : il s'oxyde en ions dissous (Fe²⁺ ou Fe³⁺), ou en oxyde (Fe₂O₃ Fe₃O₄) qui peuvent par la suite protéger le métal (passivation)

LEXIQUE

A	Acier doux	Acier (alliage de fer et de carbone) contenant moins de 0,8% de carbone.
	Aération différentielle	Processus de corrosion résultant d'une différence de la teneur en oxygène du milieu au contact d'un métal, en deux points distincts, à la surface de celui-ci.
	Age du Bronze	Epoque où les hommes savaient fabriquer des objets en bronze, sans connaître encore le fer. Elle correspond, en Europe, au II ^e millénaire avant J-C.
	Analogues archéologiques	Vestiges métalliques d'âge très variable, permettant d'évaluer les effets de la corrosion en vue d'une transposition au futur. Ce sont principalement des objets d'origine archéologique, provenant de l'industrie humaine.
	Analogues naturels	Ce sont les métaux à l'état natif (pépites) et les météorites. Ces catégories sont très particulières, du fait de leur composition et de leur passé mal connu. Pour ces raisons, leur étude à des fins prévisionnelles est délicate.
	Analyse non-destructive	Se définit par opposition aux techniques classiques de l'analyse chimique, qui impliquent la destruction de l'échantillon puisque celui-ci est consommé par des réactions chimiques.
	Analyse X dispersive en énergie (EDS)	Technique d'analyse élémentaire, couplée à la microscopie électronique à balayage (MEB).
B	Bronze	Alliage de cuivre et d'étain, comprenant souvent d'autres éléments tels que le phosphore ou le silicium.
	Caractérisations physico-chimiques	Ensemble des analyses permettant de déterminer non seulement la composition chimique d'un échantillon (analyse chimique) mais aussi sa structure (i.e. paramètres cristallins et structuraux).
	Cellules occluses	Cavités dans lesquelles peuvent se développer des mécanismes de corrosion particulièrement intenses.
	Cémentation	Traitement thermique d'un métal au contact d'un matériau (cément), pour modifier ses propriétés. On réalise ainsi un enrichissement superficiel en carbone qui, après trempe, augmente la dureté et la résistance à l'usure de l'acier.
	Chalcolithique	Terme désignant, selon les régions, l'époque où le cuivre était utilisé en même temps que l'outillage néolithique.
	Composition élémentaire	Composition d'un échantillon, exprimée en proportions des différents éléments qu'il contient (par exemple pour un acier, % de fer et % de carbone).
	Contraintes résiduelles	Forces internes existant dans un matériau en l'absence de sollicitations externes.
	Corrosion généralisée	Cette forme d'attaque se traduit par une perte d'épaisseur à peu près régulière sur toute la surface du matériau. Elle est considérée comme le cas le moins défavorable, qui peut laisser subsister une épaisseur ininterrompue de métal non attaqué.
	Corrosion localisée	Cette forme d'attaque se concentre en des zones préférentielles du matériau, et peut avoir des effets dévastateurs allant jusqu'à la perforation (piqûres, crevasses ou fissures, cavernes...).
	Couple redox	Couple formé par deux espèces chimiques, contenant un même élément sous forme oxydée et réduite respectivement. Il est noté "oxydant/réducteur". Ainsi, un exemple de couple redox contenant l'élément fer est Fe ²⁺ /Fe. La forme oxydée peut se transformer en forme réduite -et inversement- lors d'une réaction d'oxydo-réduction.
	Courants vagabonds	Courants électriques se propageant dans le sol, selon des chemins irréguliers et variables. Ils sont imputables, en grande partie, aux retours à la terre des installations électriques industrielles.
	D	Décarburation
Diagramme potentiel-pH		Diagramme portant en abscisse le pH d'un milieu, et en ordonnée le potentiel d'électrode pris par différents couples redox mettant en jeu un élément chimique. Il figure des droites d'équilibre, délimitant les domai-

Diffraction X (méthode des poudres)	nes de stabilité de différentes formes chimiques de cet élément. (cf. annexe) Technique de caractérisation de la structure cristalline d'un échantillon, basée sur la diffraction d'une onde électromagnétique par un réseau périodique.
Microdureté, dureté Vickers	Paramètre numérique caractérisant la dureté d'un matériau, à partir de l'empreinte d'un poinçon calibré.
Echantillon	Préparation effectuée à partir d'un objet, en vue d'un examen déterminé.
Egéien	Habitant de l'Egéide, terme géographique s'appliquant aux îles de la Méditerranée orientale, à l'époque de la civilisation minoenne.
Equiaxe	Sans orientation préférentielle. Terme de cristallographie, en pratique synonyme de "isotrope".
Etat structural	Désigne l'état cristallin de la matière.
Fer doux	Fer presque pur, contenant moins de 0,15 % de carbone.
Ferreux	1-Objet ou alliage contenant du fer 2-Espèce chimique contenant du fer au degré d'oxydation +II (ions ferreux Fe^{2+})
Ferrique	Contenant du fer au degré d'oxydation +III (ions ferriques Fe^{3+})
Fluage	Déformation plastique lente d'un matériau sous l'effet d'une charge.
Halstatt	Site autrichien, dont le nom désigne le Premier Âge du Fer. Le Halstatt A débute vers 1200, et le B vers 1000 av. J.-C.
Imagerie X	Cartographie élémentaire par émission de rayons X. Technique de caractérisation permettant d'obtenir une image de la surface d'un échantillon, correspondant à sa teneur en un élément donné.
Interphase	Zone intermédiaire entre la surface d'un objet et son milieu d'enfouissement, correspondant aux produits issus de la corrosion.
Ions ferreux (ions Fer II)	Atomes de fer ayant perdu 2 électrons. On les note Fe^{2+} .
La Tène	Nom d'un site protohistorique situé en Suisse, qui désigne le second Age du fer (de 450 à 50 av. J.-C.)
Lixiviation	Traitement des minerais par un acide ou une base, pour isoler le métal de la gangue.
Lyophilisation	Procédé de dessiccation par congélation, puis sublimation sous vide.
Mésolithique	Période préhistorique intermédiaire entre le Paléolithique et l'Épipaléolithique, de 10 000 à 5000 av. J.-C.
Métallographie	L'ensemble des techniques permettant de déterminer la structure d'échantillons métalliques au moyen d'observations optiques.
Microscopie électronique à balayage (MEB)	Technique de microscopie permettant des observations comparables à celles d'un microscope optique, mais avec des grossissements beaucoup plus importants. Souvent couplée à des dispositifs analytiques, comme l'EDS.
Mise au jour	Synonyme d'exhumation, en langage archéologique
Module d'élasticité	Coefficient caractérisant l'allongement d'un corps soumis à un effort de traction.
Néolithique	Dernière période de la préhistoire, à laquelle succéda la protohistoire. En Europe occidentale, de 5000 à 2500 av. J.-C., très approximativement. Le Néolithique se caractérise par la généralisation de l'agriculture, de l'élevage et de la sédentarisation.

NRA	Nuclear Reactions Analysis : l'une des configurations de la microanalyse nucléaire, permettant l'analyse élémentaire et quantitative des éléments légers (jusqu'à la masse atomique 32).
O	
Objet	Vestige archéologique pris dans son ensemble, à partir duquel sont souvent préparés plusieurs échantillons.
Oppidum	Terme désignant le plus souvent des sites en relief, collines ou mamelons, que leur situation géographique prédestinait à un rôle de refuge. Les auteurs latins de l'Antiquité désignaient ainsi les agglomérations autres que la ville de Rome. Durant la guerre des Gaules, César appliquait le terme aux lieux d'habitation plus importants que de simples villages.
P	
Paléoméallurgie	Terme formé en utilisant le préfixe paléo-, pour désigner l'étude des objets métalliques anciens du point de vue de leur élaboration et de leurs caractéristiques métallurgiques.
Phases α, β, γ	Pour un même composé, et à formule brute identique, ces notations permettent de distinguer des structures cristallines différentes.
Placers	Terme anglo-saxon désignant les sites aurifères.
Procédé direct	Premier procédé d'élaboration du fer, par réduction du minerai au contact du charbon de bois. En Occident, de 2000 av. J-C à 1400 après J-C.
Procédé indirect	Procédé actuel d'élaboration de l'acier, à partir de la fonte produite par le haut-fourneau. La température y atteint 1 800 °C, ce qui était autrefois irréalisable.
Potentiel hydrogène pH	Paramètre caractérisant l'acidité d'une solution. Il dépend de la concentration de celle-ci en ions H ⁺ . Plus le pH est faible, plus l'acidité est élevée. Un pH inférieur à 7 caractérise une solution acide, un pH supérieur à 7 une solution basique (syn. alcaline). Une solution de pH 7 est neutre, c'est-à-dire ni acide ni basique -c'est le cas de l'eau pure.
Potentiel redox Eh	Potentiel électrochimique pris par un système oxydo-réducteur, en conditions d'équilibre.
ppm	Partie par million. Il s'agit d'une unité de concentration ou teneur. Par exemple, pour une espèce en solution, une concentration de 1 ppm représente un milligramme par kilo de solvant. La ppm, longtemps utilisé, est remplacée maintenant par le facteur multiplicatif 10 ⁻⁶ .
Protohistoire	Période intermédiaire entre la préhistoire et l'histoire.
R	
RBS	Rutherford Back Scattering : l'une des configurations de la microanalyse nucléaire, permettant l'analyse élémentaire et quantitative des éléments lourds, le plus souvent les métaux.
Rouille verte	L'un des composés des processus complexes de formation de la rouille, pouvant conduire à la goethite par oxydation et carbonatation.
S	
Spectroscopie Raman laser	Méthode de caractérisation basée sur l'effet Raman, avec excitation par un faisceau laser. Donne accès aux liaisons chimiques, et permet ainsi d'identifier des composés.
Structure ferritique	Solution solide de carbone dans le fer de structure α .
Structure hypoeutectoïde	Le point de fusion d'un alliage eutectique est inférieur à celui de chacun de ses constituants. Un eutectoïde est un alliage hétérogène présentant certaines propriétés des eutectiques. Les aciers ayant une teneur en carbone inférieure à 0,87 % sont dits hypo-eutectoïdes.
Structure spinelle	Structure cristalline d'un oxyde double, associant un métal bivalent et un métal trivalent. Leurs cations sont disposés respectivement dans les sites tétraédriques et octaédriques d'un réseau cubique à faces centrées, formé par les anions oxygène.
Sumer, Sumérie	Civilisation mésopotamienne, fondée dans la première moitié du IVe

millénaire par des peuples migrants venant de l'est du plateau iranien.
Elle était centrée sur la ville de Ur.

Umbo

Partie centrale d'un bouclier, renforçant le voisinage de la poignée.

L'Andra, l'Agence nationale pour la gestion des déchets radioactifs, est chargée de mettre en place des solutions sûres à très long terme pour protéger l'homme et l'environnement de la radioactivité contenue dans les déchets. Dans ce contexte, la corrosion des métaux ou alliages utilisés pour les objets archéologiques peut être comparée à celle des matériaux métalliques modernes envisagés pour les conteneurs de déchets radioactifs, sans oublier néanmoins que les conditions de stockage des conteneurs ne seraient pas totalement similaires aux conditions de conservation de ces objets du passé : aération du milieu, température, minéralogie et chimie du sol,.... En complément des approches expérimentales classiques et de la modélisation, l'étude des "analogues archéologiques" constitue pour l'Andra l'un des éléments scientifiques de validation du comportement, sur des échelles de temps similaires, des conteneurs métalliques dans un stockage géologique profond.



ANDRA

Pour plus d'information :
Direction de la communication
Parc de la Croix Blanche
1-7, rue Jean-Monnet
92298 Châtenay-Malabry Cedex
Tél. 33 (1) 46 11 80 00
www.andra.fr

Éditeur
BIO Intelligence Service, Paris.

