

Les trois articles suivants complètent le numéro spécial « Sciences chimiques et déchets radioactifs » (285-286, avril-mai 2005), les contraintes éditoriales nous ayant obligé à les reporter à ce numéro.

Les articles de Daniel David et d'Éliane Sutter montrent deux approches complémentaires de la corrosion : l'étude des analogues archéologiques, « expérimentation » à l'échelle millénaire dans des milieux naturels ; un retour sur les mécanismes pour déterminer les facteurs dominants de

la corrosion à long terme. Dans son article, Gérard Cote montre l'effort accompli pour que l'enseignement supérieur réponde aux besoins de formation dans le domaine de la gestion des déchets radioactifs.

Les lecteurs ne manqueront pas de joindre ces trois articles à ceux parus en avril-mai. A eux tous, ils offrent un aperçu de la diversité et de la richesse des interventions de la chimie dans cette question sociale de la gestion des déchets.

Paul Rigny et Pierre Vermeulin, coordinateurs

La corrosion des analogues archéologiques ferreux

Daniel David

Résumé

L'étude de la corrosion des objets métalliques enfouis dans le sol est l'une des approches permettant de prévoir la durée de vie des conteneurs de déchets radioactifs. C'est la seule voie donnant accès au paramètre temps sur de très longues durées. Ces objets sont appelés analogues archéologiques. Ils doivent être exhumés avec leur environnement, de façon à privilégier la notion de couple matériau-milieu dont la zone de contact est porteuse de la plupart des informations sur les processus de dégradation. Les techniques expérimentales de caractérisation font largement appel aux méthodes spectroscopiques. Elles peuvent être utilement complétées par des mesures électrochimiques afin d'évaluer le comportement dynamique des échantillons. Les vitesses de corrosion ainsi mesurées sont compatibles avec les valeurs moyennes observées sur de très longues périodes.

Mots-clés

Fer, corrosion, sols, analogues.

Abstract

The corrosion of ferrous archaeological artefacts

The study of iron archeological objects buried in the soil is one of approaches allowing to predict the behaviour of nuclear wastes canisters. It is the only way for reaching the parameter time over very long periods. These objects are called archaeological analogues. They must be collected with their environment, so as to privilege the notion of couple material-soil. This one is the determining factor about corrosion processes. The experimental techniques of characterization are mostly various spectroscopies. They can be usefully completed by electrochemical measurements, to estimate the dynamic behaviour of corroded layers. The measured corrosion rates are in accordance with mean values observed over very long periods.

Keywords

Iron, corrosion, soil, archaeological analogues.

Le développement de l'énergie nucléaire, comme nombre d'activités de l'ère industrielle, entraîne la production de déchets. L'ensemble des déchets radioactifs produits en France représente environ 28 000 m³/an. Les neuf dixièmes d'entre eux sont de faible activité, et de période inférieure à 30 ans. Les 10 % restants sont des déchets à vie longue, jusqu'à plusieurs centaines de milliers d'années. Pour ceux-ci, une des solutions envisagées est un stockage souterrain, ce qui permettrait de minimiser les contraintes de surveillance pour les générations futures.

L'une des missions de l'Andra est de démontrer la sûreté de cette technique sur une très longue période de temps. Les études en cours incluent un programme sur la corrosion des métaux, comprenant lui-même l'analyse du comportement d'objets métalliques d'origine archéologique enfouis dans le sol depuis des siècles, ou depuis quelques dizaines d'années

dans le cas d'enfouissements volontaires à des fins expérimentales. Citons à ce propos le National Bureau of Standards (NBS) aux États-Unis et le Laboratoire Central des Ponts-et-Chaussées (LCPC) en France [1].

L'analyse des processus de corrosion, aux fins d'extrapolation à des matériaux modernes, est ainsi une voie de recherche nouvelle. Les objets étudiés sont appelés analogues archéologiques [2] (voir figure 1).

Les premiers objets métalliques

Les objets métalliques relevant de la paléométaballurgie peuvent être rangés en trois catégories :

- La première englobe les objets enfouis volontairement dans le sol. La date initiale du processus de vieillissement-corrosion est alors relativement bien connue, et parfois aussi l'évolution

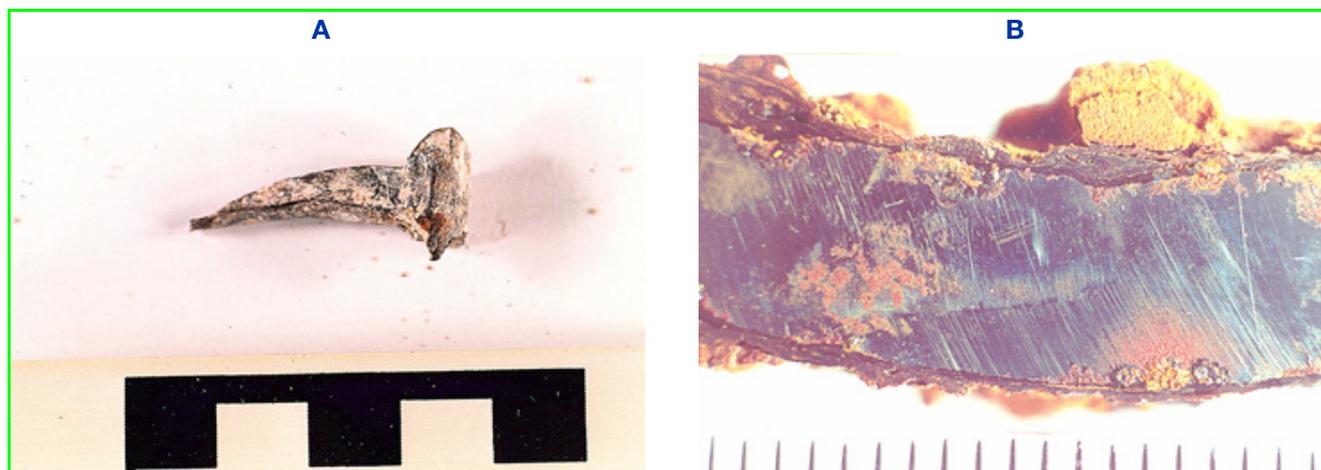


Figure 1 - A) **Clou antique**, remarquable par l'absence apparente de corrosion. Mosaïque du site de Séviac (Gers). Le manque d'informations sur le milieu rend difficile la recherche d'une explication, probablement liée à la cinétique réactionnelle.
 B) Coupe d'un **anneau antique** en fer, avec fragments d'environnement adhérents, montrant la couche feuilletée des produits de corrosion et une reprise localisée de celle-ci après le tronçonnage, due à la présence de chlorures.

du milieu ambiant. Outre les données historiques, des contrôles et des recoupements peuvent être effectués par l'étude de témoins recueillis dans les couches du sol. On applique alors les techniques classiques de l'archéologie, souvent complétées maintenant par des analyses physico-chimiques [3].

- La deuxième catégorie regroupe les objets enfouis involontairement. La cause initiale en est souvent inconnue. La datation ne peut être obtenue que par des méthodes archéologiques, avec l'appui des techniques de caractérisation. On admet généralement, faute de mieux, que l'environnement 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 et les météorites.

Les données archéologiques sont donc nombreuses, ce qui leur confère une valeur statistique et compense dans une certaine mesure leur imprécision.

La corrosion des métaux par les sols

La corrosion par les sols revêt différentes formes, dont certaines peuvent coexister dans des proportions variables :

- la corrosion uniforme entraîne une perte de matière à peu près régulière sur toute la surface du matériau ;
- la corrosion galvanique, ou corrosion bimétallique, résulte de la formation d'une pile entre deux métaux différents ;
- la corrosion cavernueuse traduit 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, forme de corrosion localisée, 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.

Le sol est l'objet de multiples interactions entre des composants minéraux naturels et un environnement climatique en constante évolution. Les minéraux se présentent généralement sous la forme de particules cristallisées, incluses dans une matrice colloïdale intrinsèquement 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 composés organiques et les organismes vivants (bactéries) 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 fonctions du temps.

Les mécanismes mis en jeu sont essentiellement de nature électrochimique, ce qui revient à dire qu'il s'agit d'une forme de corrosion aqueuse où le milieu de conservation agit comme un électrolyte. Cette phase aqueuse contient en solution des gaz et une partie des sels minéraux solubles du sol, tels que les chlorures, sulfates, carbonates ou nitrates. Ces sels dissous et ionisés lui confèrent sa conductivité électrique et, par suite, son caractère électrolytique. Un sol parfaitement desséché serait isolant et ne produirait pas de corrosion électrochimique.

Un autre paramètre important est le pH, mais l'acidité d'un sol est plus facile à conceptualiser qu'à mesurer avec précision, en raison de son caractère hétérogène. Il convient également de considérer le potentiel redox Eh du sol, qui est étroitement lié à la prolifération bactérienne.

Ces différents paramètres peuvent être traduits globalement, mais avec une large part d'approximation, par des mesures de la résistivité électrique des sols [4].

La corrosion du fer et de ses alliages

La thermodynamique des processus de corrosion

Nous nous limitons ici au cas des métaux ferreux, bien représentatifs des mécanismes mis en jeu et correspondant de surcroît aux choix techniques probables pour les enfouissements.

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 ferreux d'origine anodique, d'autre part les constituants de la solution formant l'électrolyte dans lequel baigne le métal. Les composés thermodynamiquement stables durant la période d'enfouissement dans le sol sont vraisemblablement présents lors de l'exhumation 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 [5]. La figure 2 présente celui du système fer-eau.

Ce diagramme traduit l'existence de deux composés solides stables, la magnétite Fe_3O_4 et la goéthite $\alpha\text{-FeO(OH)}$, qui sont en effet couramment observés sur les objets archéologiques. L'hématite $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 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. L'akaganéite $\beta\text{-FeO(OH)}$ est plus rarement observée, généralement en présence de chlorures. Cette liste est loin d'être limitative et il convient de mentionner aussi la lépidocrocite $\gamma\text{-FeO(OH)}$, ainsi que la sidérite FeCO_3 .

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.

La figure 3 représente le diagramme du système fer-eau- CO_2 , pour une pression partielle de gaz carbonique de 10^{-2} atm. 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 neutres ou légèrement acides.

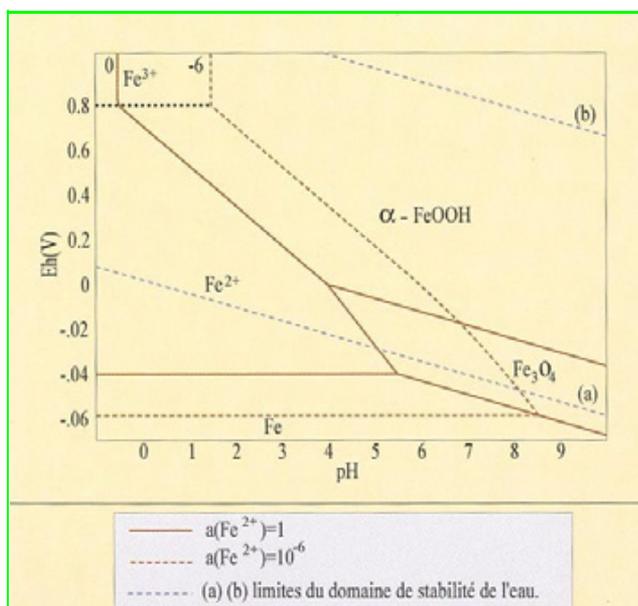


Figure 2 - Diagramme du système fer-eau (d'après [5]).

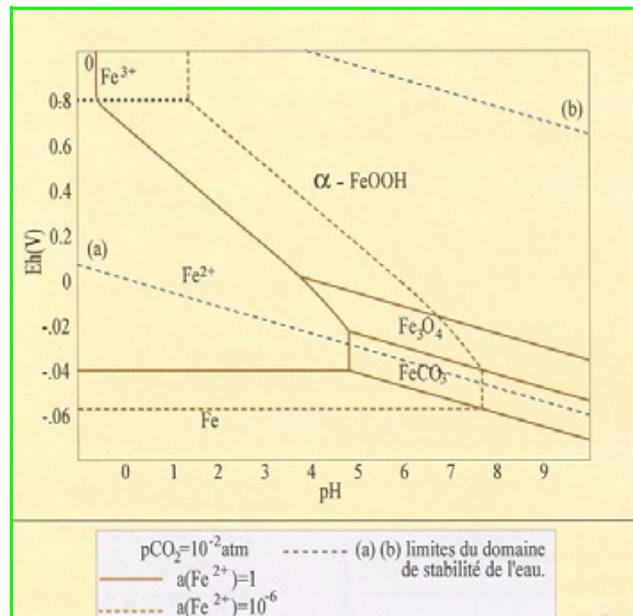


Figure 3 - Diagramme du système fer-eau- CO_2 (d'après [5]).

Ces conditions sont susceptibles d'exister durant l'enfouissement.

La présence de chlore dans le sol est un paramètre notable des processus de corrosion. 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. On peut remarquer que le chlorure de fer 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. Le chlore intervient dans le processus de transformation des rouilles vertes, qui sont une étape à la fois complexe et importante des processus de corrosion [6]. Cet élément joue un rôle essentiel dans les reprises de corrosion consécutives à l'exhumation des objets : 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 corrosion [7].

La cinétique des processus de corrosion

Les cinétiques de corrosion 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.

Une estimation globale de la vitesse de corrosion a été effectuée par Johnson et Francis pour des échantillons archéologiques (figure 4) [8]. Ces auteurs ont répertorié 44 échantillons à base de 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

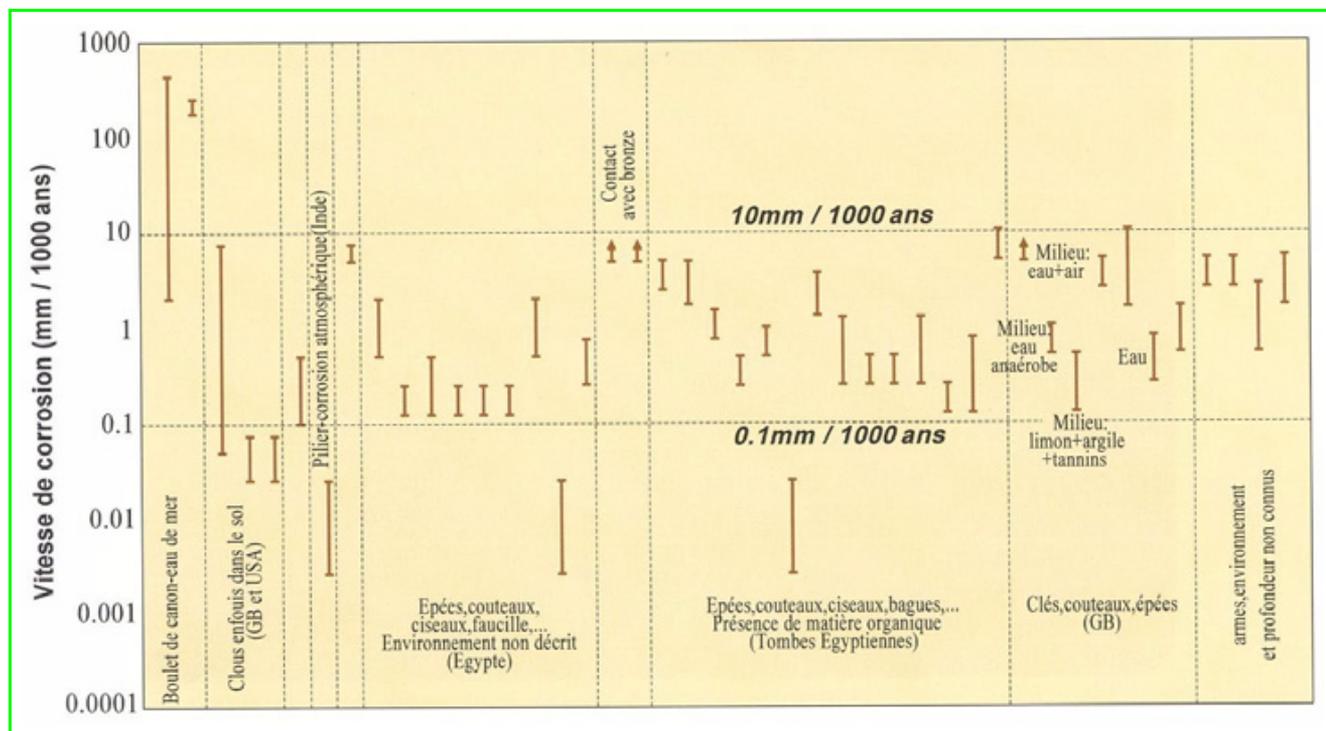


Figure 4 - Vitesse de corrosion moyenne d'objets archéologiques en fer (d'après [8]).

corrodés avec une vitesse comprise entre 0,1 et 10 mm par millénaire. 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 gangue 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).

Les mesures et simulations en laboratoire

Ces mesures sur des échantillons archéologiques sont complétées par des tests en laboratoire. Il s'agit non seulement de caractériser le métal et les produits de corrosion par les techniques physico-chimiques classiques, mais parfois aussi de soumettre les prélèvements à des tests électrochimiques afin de mesurer leur réponse en phase et en amplitude, ce qui permet de définir le circuit électrique équivalent des couches corrodées [9].

Les caractérisations métallographiques, souvent complétées par la spectroscopie Raman ou la microdiffraction X, s'accordent à montrer que les zones corrodées peuvent être subdivisées en deux couches superposées. Leur limite correspond approximativement à la surface originelle de l'objet enfoui.

A titre d'exemple, une récente étude a ainsi été consacrée à des vestiges en acier provenant des champs de bataille de la Grande Guerre [10]. Les mesures ont porté sur la couche interne, étudiée par spectroscopie d'impédance électrochimique et par chronoampérométrie (figure 5). Elles ont conduit à une estimation de la vitesse de corrosion durant une phase initiale d'enfouissement inférieure à un siècle. La stabilisation progressive qui intervient ensuite est vraisemblablement imputable au milieu plutôt qu'à l'objet.

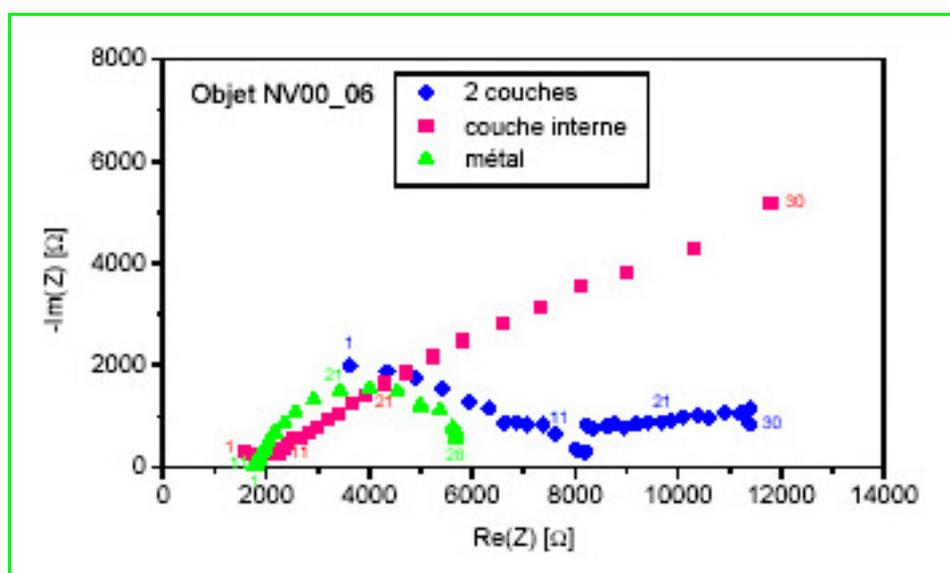


Figure 5 - Allure d'un diagramme d'impédance en représentation de Nyquist en fonction du nombre de couches de produits de corrosion, pour un échantillon d'acier de la Grande Guerre. L'impédance électrochimique est caractéristique de l'éventuelle existence de produits de corrosion, ainsi que de leur étagement (d'après [10]).

Nota : Les points 1, 11, 21 et 30 correspondent aux fréquences respectives : 10^4 , 10^2 , 1 et $1,58 \cdot 10^{-2}$ Hz (5 points/décade).

D'autres études récentes portant sur un ensemble d'objets du Moyen Age ont abouti à des conclusions comparables [11].

Conclusion

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, dont l'effet est déterminant pour la tenue à très long terme des matériaux.

Ces lois, dans la mesure où de très nombreux objets subsistent après des enfouissements de longue durée, sont favorables à leur conservation. Un état d'équilibre tend à s'établir, où le métal résiduel est isolé de l'environnement par une couche de produits de corrosion. Cette stabilisation peut être quasi indéfinie. Cette condition sera vraisemblablement satisfaite pour les enfouissements à grande profondeur.

Quel que soit l'intérêt des études prenant en compte séparément les matériaux et les sols, c'est l'association de ces deux éléments qui est déterminante. Il convient donc d'étudier le comportement d'un couple métal-milieu déterminé. Ces mesures ne doivent pas se limiter à une caractérisation seulement analytique, mais peuvent être utilement complétées par une approche électrochimique du comportement de l'interphase corrodée.

Les données provenant de la paléométallurgie, dans ces conditions, comportent une part d'indétermination non négligeable quand on les analyse cas par cas. En revanche, la diversité des sites et des époques permet de dégager des lois générales de comportement et d'évaluer quantitativement les effets de la corrosion.

Références

- [1] Romanoff M., *Underground Corrosion*, National Bureau of Standard, Circular 579, 1957.
- [2] David D., Lemaître C., Crusset D., *EFC Series*, 2003, 36, p. 241.
- [3] Bertholon R., Relier C., Les métaux archéologiques, *La conservation en archéologie*, M.-C. Berducou (ed), Masson, Paris, 1990.
- [4] David D., *Analogues archéologiques et corrosion*, Andra, Coll. Sciences et Techniques, Ed. BIO Intelligence Service, Paris, 2001.
- [5] Turgoose S., The nature of surviving iron objects, *Conservation of iron*, R.W. Clarke, S.M. Blackshaw (eds), National Maritime Museum, Greenwich/Londres, Maritime monographs and reports n° 53, 1982.
- [6] Refait P., Abdelmoula M., Génin J.-M.R., *Corr. Sci.*, 1998, 40(9), p. 1547.
- [7] Beaudoin A., Clérice M.-C., Françoise J., Labbé J.-P., Loeper-Attia M.-A., Robbiola L., Corrosion d'objets archéologiques en fer après déchloration par la méthode au sulfite alcalin. Caractérisation physico-chimique et retraitement électrochimique, *Metal 95*, I.D. McLeod, S.L. Pennec, L. Robbiola (eds), James & James, London, 1997, p. 170.
- [8] Johnson Jr A.B., Francis B., *Durability of metals from archaeological objects, metal meteorites and native metals*, U.S. Department of Energy, 1980.
- [9] Pons E., Uran L., Joiret S., Hugot Le Goff A., C. Lemaître, David D., *EFC Series*, 2003, 36, p. 335.
- [10] Pons E., *Corrosion à long terme du fer et des aciers non ou faiblement alliés dans les sols à dominante argileuse. Caractérisation physico-chimique et étude électrochimique d'analogues archéologiques*, Thèse, Université de Technologie, Compiègne, 2002.
- [11] Neff D., Reguer S., Bellot-Gurlet L., Dillmann P., Bertholon R., Structural characterization of corrosion products on archaeological iron. An integrated analytical approach to establish corrosion forms, *J. of Raman Spectroscopy*, 2004, 35(8-9), p. 739.



D. David

Daniel David

est directeur de recherche CNRS au Laboratoire Roberval*.

* Laboratoire Roberval, CNRS Université de Technologie, BP 20529, 60205 Compiègne. Tél. : 03 44 23 45 35. Fax 03 44 23 49 84. Courriel : daniel.david@utc.fr

Laboratoire pharmaceutique de tout premier plan, nous développons une forte croissance à l'international et consacrons 25% de notre CA à la R&D. Basé en Seine-Maritime, notre site (700 personnes) regroupe les activités de production, de recherche et de développement industriel en chimie fine.

Ingénieur Affaires Réglementaires Chimie H/F

En liaison avec les affaires réglementaires pharmaceutiques du groupe et en collaboration avec le directeur Contrôle Conformité, vous serez chargé de définir et de mettre en œuvre la stratégie réglementaire Chimie du site.

Vous aurez ainsi pour principales missions : ► la préparation des dossiers chimie pour les dossiers d'enregistrement ► l'établissement et la réalisation du planning de remise à niveau scientifique des dossiers réglementaires des produits ► la gestion documentaire des éléments constitutifs des dossiers réglementaires.

De formation supérieure, ingénieur ou pharmacien, spécialisé dans le domaine des affaires réglementaires, vous justifiez d'un très bon niveau en chimie et d'une expérience de 5 à 10 ans dans un poste similaire.

Rigoureux, organisé et ayant des qualités d'animation et d'écoute, vous serez moteur dans votre activité.

Merci d'adresser votre dossier de candidature à PUBLIVAL/6044 - 27 Route des Gardes, 92190 MEUDON ou par e-mail : adv@publival.com (préciser la Réf. 6044), qui transmettra