

Analyse micro-nano d'aciers et de verres corrodés à très long terme

Delphine Neff et Philippe Dillmann

Résumé Dans plusieurs domaines appliqués, on désire comprendre et modéliser la corrosion des aciers doux sur de très longues durées, dépassant largement le siècle. Pour ce faire, la compréhension des mécanismes à différentes échelles – de l'échelle fonctionnelle au nanomètre – est nécessaire. Cet article montre comment la mise en œuvre de techniques de caractérisation à l'échelle submicrométrique permet la compréhension de ces mécanismes, notamment à l'issue d'expériences de remise en corrosion de systèmes analogues en milieux marqués. Les techniques évoquées sont en particulier la microscopie électronique (FESEM, MET), la spectroscopie d'absorption des rayons X sous rayonnement synchrotron (STXM) et les spectrométries de masse (nanoSIMS).

Mots-clés Corrosion, acier, échelle nanométrique, analyses, FESEM, MET, STXM, nanoSIMS.

Abstract **Analysis at micro and nanometric scales of long-term corroded low alloy steels and glasses**
In several domains of applied research, it is necessary to understand and model the corrosion of low alloy steels during very long periods, sometimes more than several centuries. To that purpose, the understanding of mechanisms at different scales is crucial. This paper shows how the implementation of characterisation techniques at sub-micrometric scales allows to understand these mechanisms. The techniques evocated here are: electronic microscopy (FESEM, TEM), X-ray absorption spectrometry under synchrotron radiation (STXM) and mass spectrometry (nanoSIMS) applied after isotopic labelling.

Keywords Corrosion, low alloy steel, nanometric scale, analysis, FESEM, MET, STXM, nanoSIMS.

Une part importante du patrimoine culturel est constituée par les objets et artefacts métalliques, parmi lesquels figurent en bonne place ceux constitués de fer et d'aciers non alliés. Ces objets peuvent être issus de fouilles archéologiques, constituer les collections de musées, voire être des éléments structurants de monuments historiques – des cathédrales gothiques à l'architecture du XX^e siècle. Dans l'ensemble de ces cas de figure, il est nécessaire de protéger ce patrimoine, d'une part par des traitements de restauration adaptés, d'autre part par des stratégies de conservation *ad hoc* [1-2].

Or, le patrimoine métallique ne peut être protégé par des approches anticorrosion communément mises en œuvre dans le milieu industriel, basées par exemple sur l'application de peintures ou d'agents inhibiteurs. En effet, les traitements de conservation mis en œuvre sur les matériaux du patrimoine nécessitent impérativement de ne pas altérer l'aspect de l'objet considéré et de pouvoir être réversibles. Par ailleurs, les couches de corrosion développées sur l'objet, parfois formées sur des durées multiséculaires, font partie de son intégrité et ne peuvent être décapées avant l'éventuelle application de traitements. Ainsi, les conservateurs sont confrontés à des choix difficiles afin de protéger les matériaux considérés, pour lesquels la connaissance de l'évolution du système de corrosion et des produits formés est cruciale. Ajoutons enfin que, dans certains contextes de conservation préventive, les objets archéologiques ou les éléments d'architecture doivent être conservés sur site (enfouis pour les objets archéologiques). Il devient alors fondamental de saisir les mécanismes de corrosion mis en œuvre et de modéliser les cinétiques d'altération. Dans ce cadre, afin de mettre en place des stratégies adaptées de conservation, une étape cruciale réside dans la compréhension des mécanismes de corrosion, et même parfois dans leur modélisation à des fins prédictives.

Ainsi, en complément de la mesure sur site de l'évolution de l'environnement et de certaines approches empiriques, l'étude multiéchelle – du nanomètre à l'échelle fonctionnelle – des systèmes de corrosion anciens à l'aide de techniques de caractérisation adaptées est un enjeu majeur.

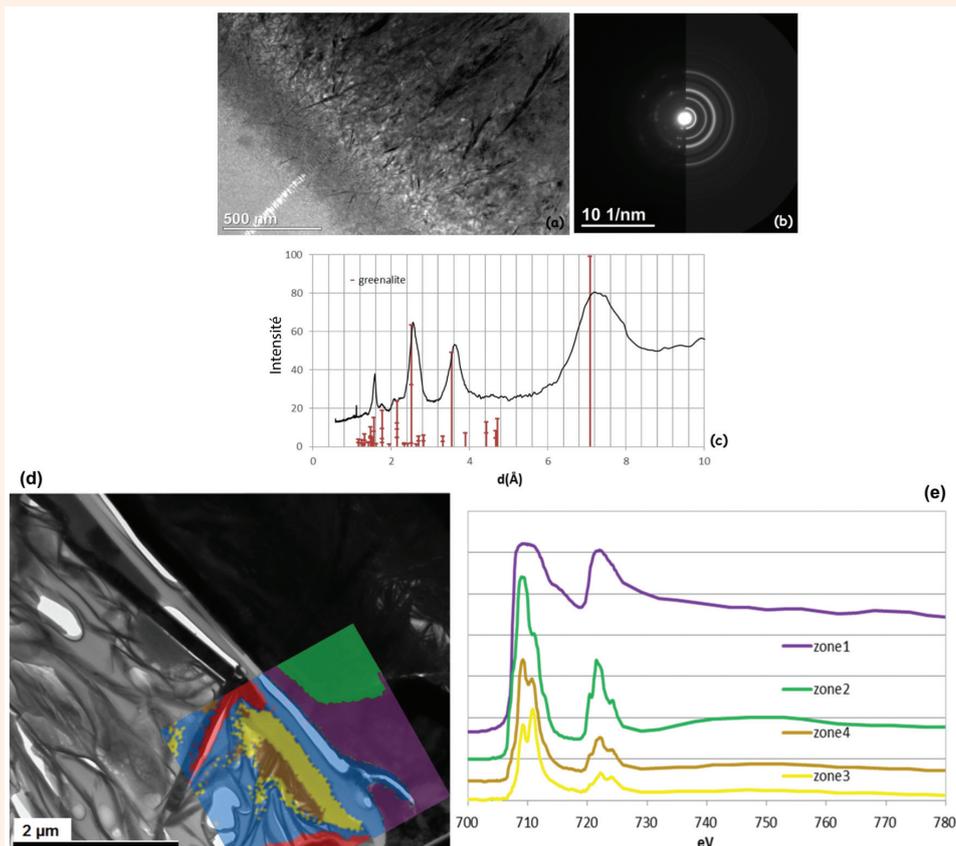
Dans un domaine totalement différent, la conception de matériaux qui devront être utilisés sur de grandes échelles de temps, dépassant parfois largement celle d'une génération humaine, est un des défis actuels de l'ingénierie et de la science. En effet, par exemple pour le stockage ultime des déchets nucléaires en couches géologiques profondes (concept reposant, en France, sur une succession de barrières de différentes natures entre les radionucléides et la biosphère), dont la sûreté doit être garantie sur plusieurs dizaines de milliers d'années, on demande aux ingénieurs de dimensionner les ouvrages et aux chercheurs de prédire le comportement des matériaux sous certaines contraintes (mécaniques, conditions de l'environnement) pour des durées inaccessibles à l'expérimentation classique [3].

Un des aspects majeurs est l'altération de ces matériaux, qui va progressivement affecter leurs propriétés fonctionnelles (résistance mécanique, confinement, etc.). Il est en conséquence crucial de pouvoir modéliser cette altération en fonction du temps et de l'environnement, sur les très longues durées envisagées. Les prévisions sur des durées séculaires, voire millénaires, ne peuvent pas uniquement s'appuyer sur les démarches semi-empiriques classiques (extrapolation à partir de données issues de systèmes reconstitués en laboratoire). Il est en effet indispensable de valider le choix des mécanismes pris en compte dans la modélisation prédictive. Pour cela, en complément des études en laboratoire, les chercheurs ont recours aux analogues naturels ou archéologiques [4]. Les études sur des systèmes reconstitués en laboratoire et reproduisant fidèlement les conditions des

Encadré 1

Caractériser les phases nanométriques développées sur le verre nucléaire

Dans le cadre du stockage des déchets radioactifs, la compréhension du processus d'altération du verre utilisé pour vitrifier les déchets (composition typique simplifiée : SiO_2 : 46 % ; B_2O_3 : 14 % ; Al_2O_3 : 5 % ; alcalins : 13 % ; CaO : 4 % ; Fe_2O_3 : 3 % ; autres : 16 %) fait l'objet de nombreuses recherches. L'une des questions cruciales est d'identifier les mécanismes susceptibles de gêner la formation du gel (pellicule d'altération ralentissant significativement les cinétiques d'altération) en surface du matériau. Or la présence dans l'environnement du verre de fer issu des processus de corrosion des surconteneurs en acier, faisant partie de la multibarrière envisagée pour le stockage, pourrait générer la précipitation de phases ferrosilicatées influençant les mécanismes de formation du gel sur le verre. Afin d'étudier précisément la nature de ces phases et leur effet, il est nécessaire de mettre en œuvre un certain nombre de méthodes de caractérisation à l'échelle nanométrique. Parmi celles-ci, les observations en microscopie électronique à transmission couplées à la diffraction des électrons permettent d'identifier les phases cristallisées. Par ailleurs, la mise en œuvre de la microscopie X sous rayonnement synchrotron couplée à l'absorption des rayons X (« scanning transmission, X-ray microscopy ») permet d'étudier l'environnement atomique des atomes constitutifs de ces phases (fer et silicium).



(a) Observation en MET du gel formé sur un verre nucléaire en présence de fer dans le milieu ; (b) diagramme de diffraction des électrons associé ; (c) diagramme de diffraction et identification de la phase ; (d) micrographie MT de la zone externe de produits de corrosion d'une feuille de fer corrodée au contact du verre nucléaire et représentation des différentes zones présentant un spectre d'absorption des rayons X différent par analyse STXM ; (e) spectres STXM obtenus dans les différentes zones, montrant une valence variable du fer. D'après [24].

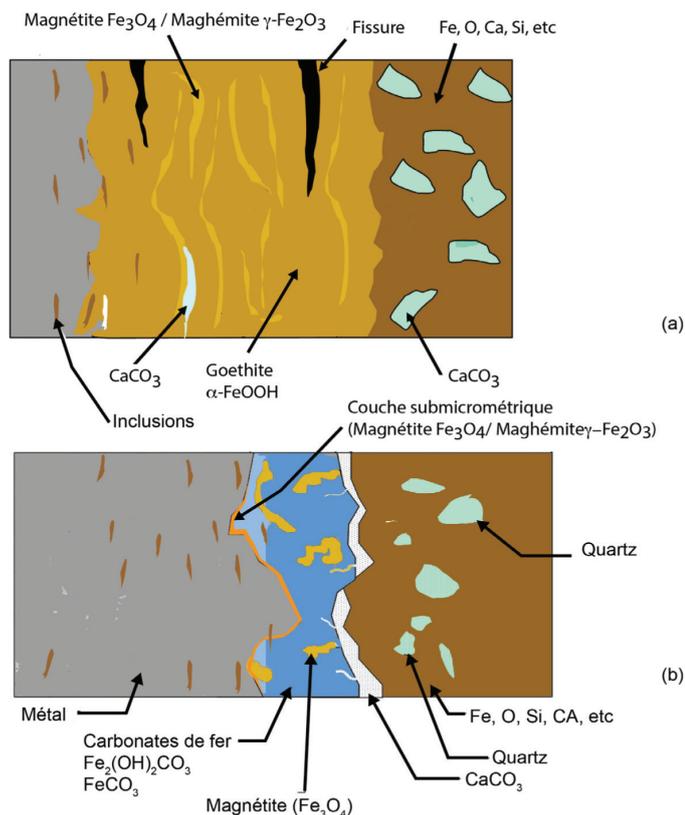
environnements d'altération sont également des approches clés. D'une part, elles concernent la mise en place d'expériences paramétriques permettant d'étudier la variation du comportement du matériau en fonction d'une variable donnée (concentration d'une espèce, température, pH, débit de solution, etc.). D'autre part, les effets de rétroaction entre les paramètres de l'environnement et les mécanismes d'altération nécessitent de mettre en place des expériences, dites intégrales, dans lesquelles ces synergies peuvent être étudiées. Ces deux types d'expériences concernent différentes durées, de quelques jours à plusieurs mois, voire plusieurs années. Leur interprétation passe par la mise en œuvre de méthodes de caractérisation fines permettant de tester le système à différentes échelles, typiquement du millimètre (échelle macroscopique) au nanomètre (échelle moléculaire). Afin de mieux cerner les synergies entre les différents

composants des systèmes étudiés, des expériences *in situ*, c'est-à-dire grandeur nature, peuvent être mises en place. Celles-ci permettent de prendre en compte l'ensemble des effets de couplages entre l'environnement et les matériaux d'intérêt. La modélisation et la simulation sont également une étape importante de la démarche. Basées sur les mécanismes déterminés par les précédentes approches, elles permettent l'extrapolation sur la longue durée. Or il s'avère qu'en France et dans plusieurs autres pays du monde, le colis de déchets nucléaires vitrifié est placé dans un conteneur métallique dont la partie externe est réalisée en acier non allié (par exemple la nuance P265 : % C < 0,16 ; 0,15 < % Si < 0,4 ; 0,8 < % Mn < 1,4 ; % P < 0,025 ; % S < 0,015 ; % Cr < 0,3 ; % Ni < 0,3 ; % Nb < 0,02 ; % Ti < 0,03) [5]. Les durées sur lesquelles on demande aux prédictions d'être fiables sont de l'ordre du millier d'années.

Encadré 2

Les faciès de corrosion à très long terme

En fonction de la composition de l'environnement de corrosion (sol, argile, conditions plus ou moins aérées de l'eau porale, atmosphère...), les mécanismes de la corrosion des aciers vont varier et conduire à des faciès de long terme de nature très différente. La figure donne l'exemple de deux faciès observés sur des alliages ferreux corrodés pendant plusieurs siècles, d'une part dans un sol aéré dont l'eau est peu chargée en chlorures, d'autre part dans un sol carbonaté en l'absence d'oxygène. Dans les deux cas, l'épaisseur des couches de corrosion atteint quelques centaines de micromètres. Les couches sont cependant très hétérogènes et, afin de saisir correctement les mécanismes de corrosion, il est nécessaire de les caractériser avec des techniques dont les résolutions spatiales doivent souvent être submicrométriques.



Représentation schématique des faciès de corrosion observés en coupe transversale sur des objets provenant d'un sol (a) aéré et (b) désaéré.

Ces dernières années, les études sur les systèmes que nous venons d'évoquer ont pu montrer que dans plusieurs cas, c'étaient des phénomènes aux échelles submicrométriques qui contrôlaient les cinétiques de corrosion. Il est alors nécessaire de mettre en œuvre des méthodes de caractérisation à ces échelles pour comprendre les mécanismes mis en jeu.

Corrosion atmosphérique

Dans un premier temps nous allons considérer la corrosion sous atmosphère ambiante qui recouvre une grande partie des cas de la corrosion des matériaux ferreux, notamment du patrimoine. Pour les monuments historiques par exemple, les renforts en matériaux ferreux (cas des cathédrales gothiques, figure 1) doivent être préservés pour leurs informations historiques sur les chaînes opératoires qui ont conduit à leur élaboration [6]. On notera que dans le domaine

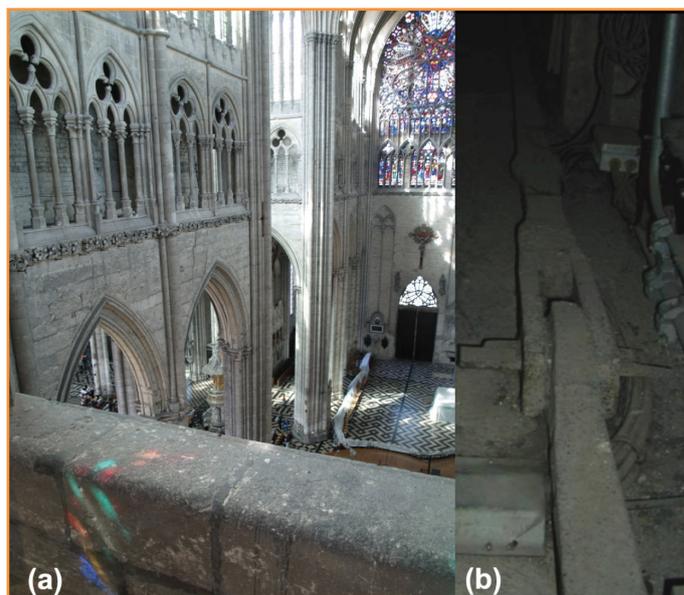


Figure 1 - (a) Vue du triforium de la cathédrale d'Amiens et (b) du chaînage de renfort mis en place dans le triforium suite à une visite d'experts missionnés afin de régler le problème du flambage progressif des quatre piliers de la croisée du transept. Le chaînage est constitué de « maillons » formés par des barres de plusieurs mètres de long reliées entre elles par un système de clavettes que l'on aperçoit sur la photographie.

du stockage des déchets nucléaires, la corrosion atmosphérique est un phénomène également à prendre en compte, notamment lors de l'entreposage des déchets, avant enfouissement, pour des durées qui, potentiellement, peuvent dépasser le siècle [7]. Dans toutes ces situations, les conditions de contrôle de l'environnement sont souvent complexes, voire inenvisageables. Il convient donc de développer des outils de diagnostic fiables et précis de l'état de dégradation de ces éléments afin d'optimiser leur protection, de programmer une intervention de restauration (patrimoine), ou de mettre en place une démarche de modélisation prédictive (stockage des déchets).

Pour cela, du fait des durées très longues de la corrosion dans ces contextes, il est nécessaire de comprendre les mécanismes de corrosion. Les couches de produits de corrosion formées dans ces conditions sur plusieurs dizaines d'années sont épaisses de quelques centaines de micromètres. Elles sont constituées de mélanges d'oxyhydroxydes de fer comme la goethite ($\alpha-FeOOH$), la lépidocrocite ($\gamma-FeOOH$), et d'oxydes plus ou moins hydratés et cristallisés tels que la magnétite (Fe_3O_4), la maghémite ($\gamma-Fe_2O_3$) ou la ferrihydrite ($5Fe_2O_3 \cdot 9H_2O$). En présence de polluants externes, et notamment dans les milieux marins, l'akaganéite ($\beta-FeOOH$) est également observée [8-9]. Les mécanismes de corrosion atmosphérique sont contrôlés par le cycle humidification-séchage au cours duquel une couche d'électrolyte de quelques monocouches d'épaisseur se forme et s'évapore de manière cyclique en fonction des conditions atmosphériques auxquelles est soumis l'objet [10]. En particulier, durant la phase de mouillage au cours de laquelle la couche d'électrolyte croît, ce n'est pas l'oxygène de l'atmosphère qui joue le rôle d'oxydant du métal, mais les composés de la couche elle-même, constitués de phases de fer(III), qui interviennent dans les processus de corrosion. Dans ces conditions, la détermination des constituants de la couche et la localisation des différentes phases à l'échelle micrométrique est primordiale pour la compréhension des processus et la prédiction

de la corrosion. En effet, il a été montré que les phases de fer(III), si elles sont électriquement connectées au métal, peuvent être électrochimiquement réactives et induire par leur réduction en phases de fer(II) l'oxydation du substrat métallique. Ainsi, le comportement électrochimique des phases de fer(III) a été largement étudié afin de comprendre ces phénomènes [11]. Un index de réactivité des couches de produits de corrosion a été proposé à partir de ces observations afin d'exprimer la corrosivité de celles-ci [12-13]. Il consiste à exprimer un rapport de la quantité de phases les plus réactives, telles que la ferrihydrite, la lépidocrocite ou l'akaganéite, sur celles de phases peu réactives électrochimiquement, comme la goéthite. Il a été également montré que la taille des grains des phases considérées a une influence sur cette réactivité [8].

Ces éléments sont donc à prendre en considération afin de mettre en place un outil de diagnostic pertinent de l'état de corrosion du système observé. Par exemple, dans le cadre de l'étude du chaînage de la cathédrale d'Amiens mis en place en 1498 pour éviter l'effondrement de cette dernière [14], les tailles des grains des couches de produit de corrosion prélevées ont été mesurées. Il a ainsi été montré, grâce à des mesures en MET haute résolution combinées à des analyses de spectroscopie par perte d'électrons sur 130 cristallites de goéthite, que les tailles de grain de cette phase varient entre 10 et 70 nm (figure 2). Cette taille de cristallite relativement faible était associée à des réactivités électrochimiques relativement peu élevées et la couche de produits de corrosion a pu être considérée dans ce cas comme relativement protectrice [15].

Corrosion en milieu anoxique

Nous allons considérer dans cette partie des exemples d'objets corrodés dans des sols anoxiques. En effet, il est important d'étudier la corrosion du fer dans ce milieu à la fois dans le domaine de la conservation du patrimoine et dans le domaine industriel (conduites enterrées à certains niveaux de profondeur ou sites de stockage de déchets radioactifs en argillite re-saturante par exemple). Ainsi, pour le domaine du patrimoine, un grand nombre d'objets archéologiques peuvent être retrouvés dans des sols présentant des caractéristiques anoxiques, notamment dans des zones de tourbière ou lacustres. Pour certains de ces sites, la préservation *in situ* des objets métalliques est préconisée. Elle repose sur le fait que des conditions anoxiques stables réduisent le risque de perte des objets par rapport à une sortie à l'air lors de fouilles qui réactiverait les processus de corrosion [16]. Dans ce cas, il convient cependant de s'assurer que les conditions anoxiques sont maintenues et que les mécanismes de corrosion induisent bien des vitesses de corrosion faibles. Le suivi des conditions environnementales ainsi que la mise en place de modèles de corrosion prédictifs est donc un enjeu important dans ce type d'approche.

Les corrosionnistes ont ainsi été amenés à étudier les mécanismes de corrosion en conditions anoxiques sur des sites saturés en eau, assurant le maintien de très faibles teneurs en oxygène à partir d'une certaine profondeur. Pour cela, des objets archéologiques collectés sur deux sites archéologiques ont été étudiés. Le premier d'entre eux est le site de Nydam Mose localisé au Danemark et daté de l'âge

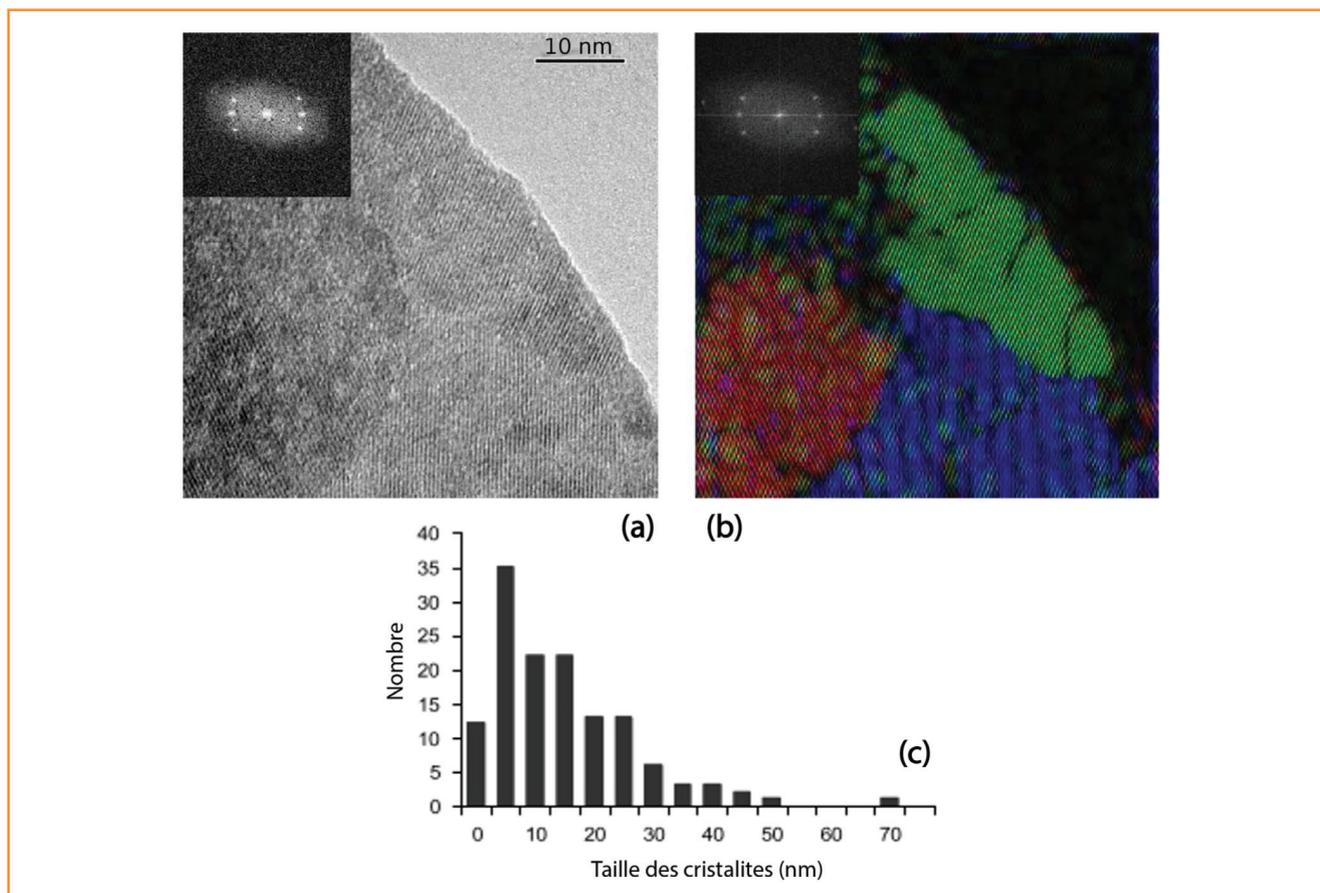


Figure 2 - (a) Images HR-TEM de la goéthite prélevée dans les produits de corrosion du chaînage de renfort mis en place dans la cathédrale d'Amiens (1498) ; (b) image de la transformée de Fourier correspondante ; (c) diagramme des tailles des cristallites mesurées [8].

du fer danois. Auparavant, entre les III^e et le V^e siècle ap. J.-C., le site était un lac dans lequel des offrandes sacrificielles étaient déposées et qui s'est progressivement comblé au cours du temps [16]. C'est à l'heure actuelle une tourbière qui garantit une complète saturation en eau des zones d'enfouissement des objets. Un grand nombre d'armes et d'objets en alliages ferreux ont été retrouvés (épées, flèches, lances, etc.) lors de fouilles qui ont débuté au milieu du XIX^e siècle et ont été poursuivies jusqu'en 1997. À cette date, les conservateurs ont décidé de mettre en œuvre une étude scientifique afin de déterminer si les conditions environnementales du sol permettaient d'envisager la préservation *in situ* des nombreux objets encore restants. Le second site archéologique qui a fait l'objet d'une étude approfondie des mécanismes de corrosion est celui de Glinet, localisé en Normandie. Il s'agit d'un site de production de fer daté du XV^e siècle. Du fait de l'utilisation de la force hydraulique, des installations adaptées à ce développement industriel ont été mises en place, notamment une retenue d'eau en amont des zones de travail. Celle-ci, toujours en place sur le site, a maintenu une saturation en eau des zones d'enfouissement des objets. Pour ces deux sites, des conditions de corrosion en milieu anoxique ont été

établies [17-18]. Les objets archéologiques métalliques issus de ces sites constituent donc de bons analogues pour étudier la corrosion sur le long terme.

Ainsi, sur le site de Glinet par exemple, des objets de faible valeur historique tels que des clous ont été collectés pour mener des études poussées de corrosion. La première étape a consisté en l'analyse des couches de produits de corrosion afin de déterminer, grâce à des outils d'analyse multiéchelle, quelles étaient les phases formées dans ces conditions. Sur ces objets, les couches présentent des épaisseurs de quelques centaines de micromètres et sont principalement constituées de carbonates de fer comme la sidérite (FeCO_3), d'hydroxycarbonates comme la chukanovite ($\text{Fe}_2(\text{OH})_2\text{CO}_3$) et d'oxydes de fer comme la magnétite (Fe_3O_4) [19]. Les vitesses de corrosion moyennes ont été estimées à partir de la mesure des épaisseurs des couches ou de la forme initiale de l'objet parfois toujours repérable par radiographie X. Elles sont assez faibles et de l'ordre de quelques micromètres par an. Ces valeurs sont en accord avec des expérimentations menées en laboratoire sur de plus courtes échéances (quelques mois à quelques années) afin de simuler la corrosion en milieu anoxique [20]. Par ailleurs, des expérimentations par spectroscopie d'impédance sur des éprouvettes de laboratoire dans ce même type de milieu ont été menées afin de comprendre les mécanismes de corrosion conduisant à ces faibles vitesses [20]. Elles ont montré que la couche épaisse de carbonates de fer formée de fer métal ne peut expliquer à elle seule la diminution des vitesses de corrosion sur le long terme, mais qu'une couche barrière dense contrôlant les vitesses de corrosion peut être présente à l'interface avec le métal [21]. Afin de vérifier cette hypothèse, des objets archéologiques du site de Glinet ont été examinés à l'échelle nanométrique grâce à l'utilisation conjointe du MET et du STXM (« scanning transmission X-ray microscope ») sous rayonnement synchrotron sur des échantillons minces (100 nm d'épaisseur) préparés par FIB (« focus ion beam ») et prélevés au niveau de l'interface métal/produits de corrosion. Cette technique permet d'obtenir une information chimique sur l'environnement atomique des atomes sondés (ici le fer) avec une résolution spatiale de l'ordre de 24 nm. Il a été mis en évidence la présence dans cette zone d'une fine couche d'épaisseur variant entre 50 et 100 nm [22]. Cette couche est par ailleurs constituée d'un mélange d'oxydes de fer (magnétite et maghémite) qui lui confère des propriétés conductrices (figure 3).

La porosité ainsi que les propriétés de protection de cette couche ont également été étudiées grâce à des expériences en milieu marqué. Un clou archéologique du site de Glinet a été immergé entier durant trois mois dans une solution anoxique carbonatée de D_2O représentative des conditions mesurées sur le site archéologique. Une coupe transverse a ensuite été préparée et analysée en nanoSIMS afin de déterminer la localisation des éléments ^{16}O , D, et H [22]. Sur la figure 4, la répartition de ^{16}O permet de distinguer les produits de corrosion et le métal. En complément de ces informations, la cartographie et le profil de distribution du rapport D/H a permis de montrer l'existence d'une déplétion en D à l'interface avec le métal dans les produits de corrosion. Cette déplétion peut être expliquée par une moindre pénétration de D_2O au niveau de la couche interfaciale. Ainsi, la couche nanométrique localisée à l'interface avec le métal et composée d'oxydes de fer de type magnétite/maghémite semble être une barrière au transport de l'eau dans le système. La formation de cette couche nanométrique est expliquée par certains auteurs par une augmentation locale du pH due à

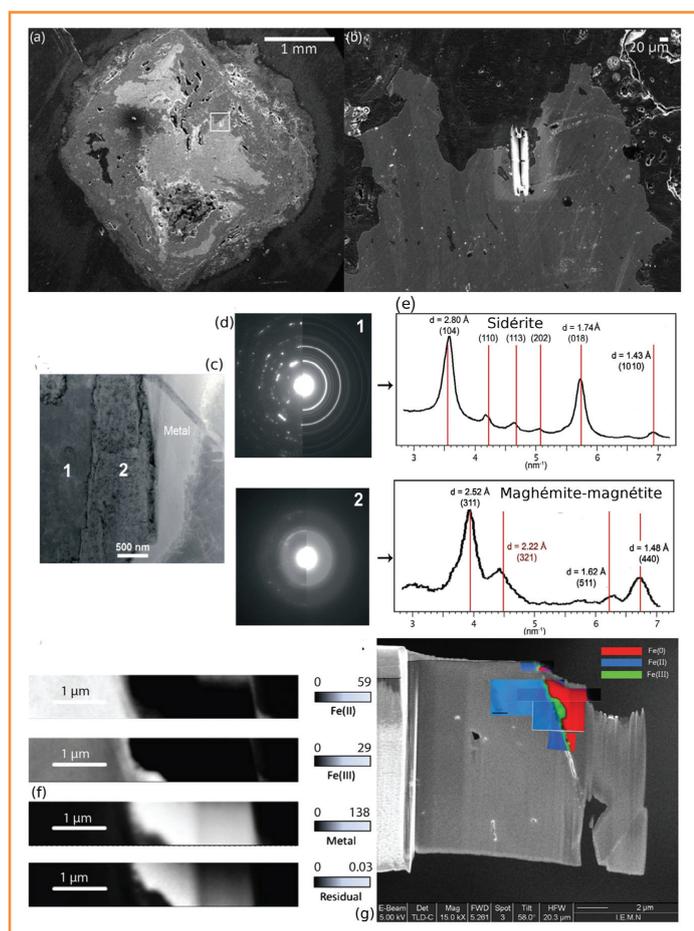


Figure 3 - (a) Image MEB d'une coupe transversale d'un clou archéologique daté du XV^e siècle dans un milieu anoxique carbonaté (site de Glinet) ; (b) localisation de la lame mince prélevée à l'interface métal/produits de corrosion ; (c) image MET associée ; (d, e) diagrammes de diffraction électronique mettant en évidence la présence de sidérite (FeCO_3) et d'une couche interfaciale nanométrique composée de magnétite (Fe_3O_4) et/ou de maghémite $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$; (f, g) cartographie STXM obtenue au seuil L du fer (résolution du pixel : 25 nm), localisation des valences Fe(0), Fe(II) et Fe(III) et confirmation de la présence de la couche interfaciale nanométrique [22].

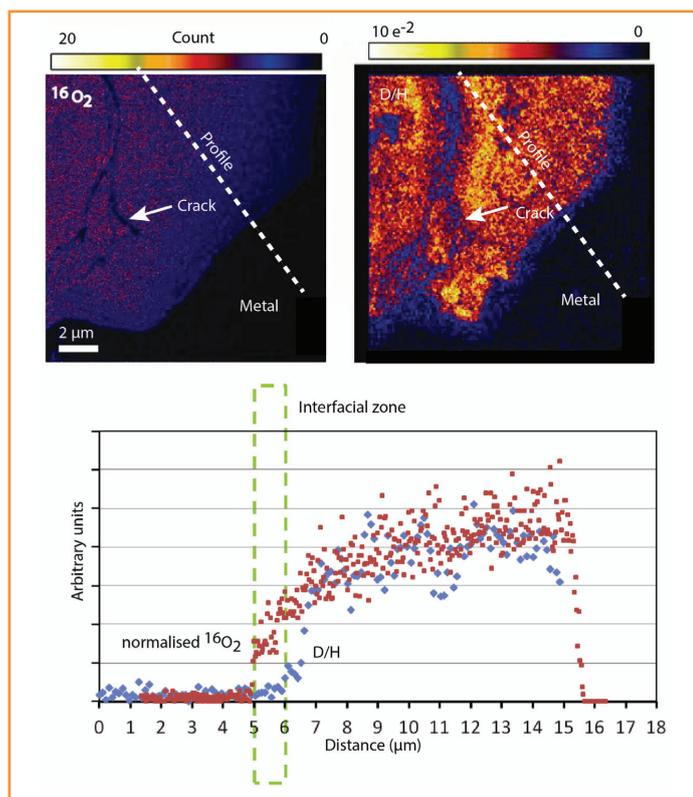


Figure 4 - Cartographies nanoSIMS de $^{16}\text{O}_2$ et du rapport D/H obtenu à l'interface métal/produits de corrosion sur des clous archéologiques datés du XV^e siècle et immergés durant trois mois dans une solution anoxique deutérée [22]. Profil de distribution de $^{16}\text{O}_2$ et D/H le long de la ligne pointillée indiquée sur les cartographies. Rectangle pointillé vert : localisation de l'interface.

une consommation des protons H^+ lors de l'oxydation du fer associée à la difficulté de renouvellement de ces protons dans la solution porale à l'interface, du fait de la présence d'une couche de carbonate superficielle [21]. Ces observations de premier ordre permettent de confirmer le rôle protecteur que peut jouer la couche interfaciale et son influence sur les vitesses de corrosion telles que ces hypothèses ont été proposées par certains auteurs [23].

Conclusion

Nous avons montré comment, dans le cadre de la corrosion à très long terme du fer et des aciers non alliés, l'investigation du système à l'échelle nanométrique permettait de cerner des mécanismes spécifiques contrôlant les cinétiques de corrosion. La connaissance du matériau à cette échelle s'avère donc une étape nécessaire à l'heure actuelle pour les études de la corrosion à très long terme. Dans ce cadre, en complément des études de laboratoire sur le court terme, l'examen d'objets archéologiques considérés dans certains cas comme des analogues, peut amener des informations cruciales pour la compréhension de ces mécanismes. Par ailleurs, la compréhension des mécanismes à l'échelle nanométrique nécessite l'emploi et le couplage de méthodes analytiques permettant de sonder la matière à ces échelles. La mise en place de méthodologies adaptées demande un réel savoir-faire original, développé aujourd'hui dans différents laboratoires à l'échelle nationale et internationale. Ce savoir-faire concerne d'une part la préparation des échantillons à étudier, parfois extrêmement délicate afin de ne pas les modifier. D'autre part, l'usage maîtrisé, le couplage

et le développement de méthodes analytiques en tant que telles, allant de l'usage d'appareils mi-lourds (TOF et nanoSIMS, microsonde nucléaire...) à celui des grands instruments tels que les sources de lumière synchrotron, fait également partie des savoir-faire développés par la communauté en ce domaine.

Références

- [1] Dillmann P., Watkinson D., Angelini E., Adriens A., *Corrosion and Conservation of Cultural Heritage Metallic Artefacts*, Woodhead Publishing, 2013.
- [2] L'Hostis V., Dillmann P., Chitty W.-J., Millard A., Faquin R., Du Palais des Papes en Avignon au château d'eau Perret à Saclay, *L'Act. Chim.*, 2007, 312-313, p. 17.
- [3] Feron D., Crusset D., Gras J.M., Corrosion issues in the French high-level nuclear waste program, reprinted from Proceedings of the Corrosion/2008 Research topical symposium, *Corrosion*, 2009, 65, p. 213.
- [4] Gin S., Neff D., Dillmann P., Verney-Caron A., Les analogues naturels et archéologiques, outils privilégiés pour la prédiction du comportement à long terme des matériaux, M. Balasse, D. Philippe (eds), *Regards croisés : quand les sciences archéologiques rencontrent l'innovation*, Éditions des Archives Contemporaines, 2017, p. 73.
- [5] Clanfield A., Cattant F., Crusset D., Feron D., Corrosion issues in nuclear industry today, *Mater. Today*, 2008, 11, p. 32.
- [6] Leroy S., L'Héritier M., Delqué-Kolic E., Dumoulin J.-P., Moreau C., Dillmann P., Consolidation or initial design? Radiocarbon dating of ancient iron alloys sheds light on the reinforcements of French gothic cathedrals, *J. Archaeol. Sci.*, 2015, 53, p. 190.
- [7] Hoerlé S., Mazaudier F., Dillmann P., Santarini G., Advances in understanding atmospheric corrosion of iron. II - Mechanistic modelling of wet-dry cycles, *Corros. Sci.*, 2004, 46, p. 1431.
- [8] Monnier J., Neff D., Reguer S., Dillmann P., Bellot-Guret L., Leroy E., Foy E., Legrand L., Guillot I., A corrosion study of the ferrous medieval reinforcement of the Amiens cathedral: phase characterisation and localisation by various microprobes techniques, *Corros. Sci.*, 2010, 52, p. 695.
- [9] Bouchar M., Foy E., Neff D., Dillmann P., The complex corrosion system of a medieval iron rebar from the Bourges' Cathedral: characterization and reactivity studies, *Corros. Sci.*, 2013, 76, p. 361.
- [10] Stratmann M., Streckel H., On the atmospheric corrosion of metals which are covered with thin electrolyte layers - II. Experimental results, *Corros. Sci.*, 1990, 30, p. 697.
- [11] Antony H., Perrin S., Dillmann P., Legrand L., Chaussé A., Electrochemical study of indoor atmospheric corrosion layers formed on ancient iron artefacts, *Electrochim. Acta*, 2007, 52, p. 7754.
- [12] Kashima K., Hara S., Kishikawa H., Miyuki H., Evaluation of protective ability of rust layers on weathering steels by potential measurement, *Corrosion Engineering*, 2001, 49, p. 25.
- [13] Dillmann P., Mazaudier F., Hoerle S., Advances in understanding atmospheric corrosion of iron. I - Rust characterisation of ancient ferrous artefacts exposed to indoor atmospheric corrosion, *Corros. Sci.*, 2004, 46, p. 1401.
- [14] Dillmann P., From Soissons to Beauvais: the use of iron in some French cathedrals, J. Hósek, H. Cleere, L. Mihok (eds), *The Archaeometallurgy of Iron - Recent Developments in Archaeological and Scientific Research*, 2011, p. 173.
- [15] Monnier J., Guillot I., Legrand L., Dillmann P., Reactivity studies of atmospheric corrosion of heritage iron artefacts, P. Dillmann et al. (eds), *Corrosion and Conservation of Cultural Heritage Metallic Artefacts*, Woodhead Publishing, 2013, p. 285.
- [16] Matthiesen H., Gregory D., Jensen P., Sørensen B., Environmental monitoring at Nydam, a waterlogged site with weapon sacrifices from the Danish Iron age. I: A comparison of methods used and results from undisturbed conditions, *Journal of Wetland Archaeology*, 2004, 4, p. 55.
- [17] Matthiesen H., In situ measurement of soil pH, *J. Archaeol. Sci.*, 2004, 31, p. 1373.
- [18] Saheb M., Descostes M., Neff D., Matthiesen H., Michelin A., Dillmann P., Iron corrosion in an anoxic soil: comparison between thermodynamic modelling and ferrous archaeological artefacts characterised along with the local in situ geochemical conditions, *Appl. Geochem.*, 2010, 25, p. 1937.
- [19] Saheb M., Neff D., Demory J., Foy E., Dillmann P., Characterisation of corrosion layers formed on ferrous archaeological artefacts buried in anoxic media, *Corros. Eng. Sci. Tech.*, 2010, 45, p. 381.
- [20] Schlegel M.L., Bataillon C., Brucker F., Blanc C., Pret D., Foy E., Chorro M., Corrosion of metal iron in contact with anoxic clay at 90 °C: characterization of the corrosion products after two years of interaction, *Appl. Geochem.*, 2014, 51, p. 1.
- [21] Han J., Young D., Colijn H., Tripathi A., Nešić S., Chemistry and structure of the passive film on mild steel in CO_2 corrosion environments, *Ind. Eng. Chem. Res.*, 2009, 48, p. 6296.
- [22] Leon Y., Saheb M., Drouet E., Neff D., Foy E., Leroy E., Dynes J.J., Dillmann P., Interfacial layer on archaeological mild steel corroded in carbonated anoxic environments studied with coupled micro and nano probes, *Corros. Sci.*, 2014, 88, p. 23.
- [23] Bataillon C., Bouchon F., Chainais-Hillairet C., Desgranges C., Hoarau E., Martin F., Perrin S., Tupin M., Talandier J., Corrosion modelling of iron based alloy in nuclear waste repository, *Electrochim. Acta*, 2010, 55, p. 4451.
- [24] Dillmann P., Gin S., Neff D., Gentaz L., Rebiscol D., Effect of natural and synthetic iron corrosion products on silicate glass alteration processes, *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 2016, 172, p. 287.



D. Neff

Delphine Neff est docteure-ingénieure au CEA et Philippe Dillmann (auteur correspondant), directeur de recherche au CNRS, NIMBE, CEA-CNRS, Université Paris-Saclay*.



P. Dillmann

* LAPA-IRAMAT, NIMBE, CEA-CNRS, Université Paris-Saclay, CEA Saclay, F91191 Gif-sur-Yvette.
Courriels : delphine.neff@cea.fr ; philippe.dillmann@cea.fr