



**HAL**  
open science

## Long-term behaviour of iron in clay soils: a study of World War I remains by physico-chemical and electrochemical characterization

E. Pons, L. Uran, Suzanne Joiret, Anne Hugot-Le Goff, C. Lemaître, D. David

► **To cite this version:**

E. Pons, L. Uran, Suzanne Joiret, Anne Hugot-Le Goff, C. Lemaître, et al.. Long-term behaviour of iron in clay soils: a study of World War I remains by physico-chemical and electrochemical characterization. *Revue de Métallurgie*, 2003, 100 (2), pp.223-231. 10.1051/metal:2003141 . hal-04219552

**HAL Id: hal-04219552**

**<https://hal.sorbonne-universite.fr/hal-04219552>**

Submitted on 27 Sep 2023

**HAL** is a multi-disciplinary open access archive for the deposit and dissemination of scientific research documents, whether they are published or not. The documents may come from teaching and research institutions in France or abroad, or from public or private research centers.

L'archive ouverte pluridisciplinaire **HAL**, est destinée au dépôt et à la diffusion de documents scientifiques de niveau recherche, publiés ou non, émanant des établissements d'enseignement et de recherche français ou étrangers, des laboratoires publics ou privés.

# Corrosion à long terme du fer dans les sols argileux : étude physico-chimique et électrochimique de vestiges de 1914-1918

E. Pons\*, L. Uran\*, S. Joiret\*\*, A. Hugot-Le Goff\*\*, C. Lemaitre\*, D. David\*

\* Laboratoire Roberval (UMR CNRS 6066), Université de Technologie de Compiègne

\*\* Laboratoire de Physique des Liquides et Électrochimie (UPR CNRS 15), Université Paris 6, Paris

**Des vestiges de la Première Guerre Mondiale ont été étudiés afin de mieux comprendre les mécanismes de corrosion du fer dans les sols argileux. L'identification de leurs deux couches de corrosion par spectroscopie Raman a mis en évidence des oxy-hydroxydes et oxydes de fer. Des expériences électrochimiques ont confirmé la porosité de la couche externe, et le rôle protecteur de la couche interne. L'influence du milieu d'enfouissement sur la vitesse de corrosion a aussi été démontrée.**

## ■ INTRODUCTION

Cette étude fait partie du programme de l'Agence Nationale pour la Gestion des Déchets Radioactifs (ANDRA) sur le stockage des déchets de haute activité et à vie longue en couche géologique profonde.

Dans ce cadre, une collaboration avec l'Université de Technologie de Compiègne a été mise en place par l'ANDRA en 1995, pour traiter le thème « analogues archéologiques ». En effet, les objets archéologiques en fer retrouvés enfouis dans des sols à dominante argileuse, peuvent apporter leur contribution à la prévision du comportement à long terme des surconteneurs de déchets vitrifiés, ou des conteneurs de combustibles usés (option « aciers non ou faiblement alliés, fonte »), de par leur durée de vie comparable aux ordres de grandeur envisagés pour le stockage.

Manuscrit reçu le 18 décembre 2001, bon à publier le 25 juillet 2002.

© La Revue de Métallurgie 2003.

L'objectif est de parvenir à une meilleure compréhension des mécanismes de corrosion du fer en milieu argileux, par une double approche, la première étant la caractérisation physico-chimique des produits de corrosion d'analogues archéologiques, qui fait notamment appel à la spectroscopie Raman. La seconde voie consiste à mieux comprendre le rôle des différentes couches de corrosion mises en évidence, par le biais d'expérimentations électrochimiques.

Dans un premier temps, nous nous sommes intéressés à des vestiges de champ de bataille, prélevés dans les tranchées de 1914-1918 à Nouvron-Vingré (Aisne). Ces échantillons ont été sélectionnés pour l'aspect et la disposition identique de leurs couches de corrosion, ainsi que leur disponibilité. L'étude se poursuivra sur des objets gallo-romains.

## ■ OBJETS ÉTUDIÉS, TECHNIQUES DE PRÉLÈVEMENT ET DE PRÉPARATION

Les objets étudiés dans le présent article sont des vestiges de champ de bataille. Ils proviennent de la commune de Nouvron-Vingré, dans l'Aisne, plus particulièrement d'un site ayant abrité les tranchées du front de la première guerre mondiale. La composition du sol est régulièrement analysée car il s'agit d'une zone cultivée : il est à dominante argileuse (environ 20 % d'argile). Les prélèvements ont été effectués en dessous de la couche arable.

L'étude de la corrosion d'objets archéologiques nécessite la conservation des produits de corrosion, dans un état de moindre perturbation. Aussi, les prélèvements doivent porter sur l'ensemble constitué du métal archéologique résiduel et de ses couches de corrosion, mais également du milieu d'enfouissement environnant l'objet.

La technique, dans les sols argileux, est celle du prélèvement en motte, incluant l'objet et son environnement, après repérage au détecteur électromagnétique, ou affleurement de la face supérieure par les méthodes de fouilles classiques. La conservation des objets en motte jusqu'aux analyses permet de minimiser les transformations qu'ils pourraient subir. En effet, l'étude des produits de corrosion formés à long terme dans les sols nécessite d'éviter au maximum leur séjour à l'atmosphère. Il est en effet bien connu que la mise à l'air d'ob-

# Long-term behaviour of iron in clay soils : a study of World War I remains by physico-chemical and electrochemical characterization

E. Pons\*, L. Uran\*, S. Joiret\*\*, A. Hugot-Le Goff\*\*, C. Lemaitre\*, D. David\*

\* Laboratoire Roberval (UMR CNRS 6066), Université de Technologie de Compiègne

\*\* Laboratoire de Physique des Liquides et Électrochimie (UPR CNRS 15), Université Paris 6, Paris

*The study of iron archaeological objects is part of the French national program about nuclear waste deep repository. It is conducted by the ANDRA (French National Agency for Radioactive Waste Management), that studies the possibility of the disposal of long-lived and high level wastes (HLWs) in deep geological formations.*

*Iron archaeological analogues constitute a good way to contribute to the definition of the containers for HLWs (overpacks for vitrified wastes, or canisters for spent nuclear fuel). Indeed, the radioactivity of these wastes will last several thousand years. And archaeological analogues make the considered time scale accessible.*

*The objective of our work is to achieve a better understanding of iron corrosion phenomena in clay soils, by studying archaeological artefacts. The experimental issue is divided into two major parts :*

- a physico-chemical characterization of the objects,
- an electrochemical study of the properties of their corrosion layers.

*In the present study, we considered objects from a battlefield of World War I (Nouvion-Vingré, Aisne - France), chosen for the similar aspect of their corrosion layers, and their availability.*

*Visual and microscopic observations revealed that all these objects had two corrosion layers : an external layer, which appeared orange-brown, about 200  $\mu\text{m}$  to 1 mm thick, and, in contact with the metallic core, an internal layer, which was dark grey, and of the same thickness than the external one. A metallographic study, coupled with Energy Dispersive X-Ray Analysis, showed that the 1914-1918 remains were hypoeutectoid steels (low carbon content). They did not contain any alloy element which could modify their behaviour versus corrosion. The identification of the corrosion products by Raman spectroscopy highlighted iron oxides (magnetite  $\text{Fe}_3\text{O}_4$ , maghemite  $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ ) and oxy-hydroxides (goethite  $\alpha\text{-FeOOH}$ , akaganeite  $\beta\text{-FeOOH}$ , lepidocrocite  $\gamma\text{-FeOOH}$ ). The external layer was made out of oxy-hydroxides, mixed with crystals from the soil, while the presence of oxides was always associated with the internal corrosion layer (tables I and II).*

*Dynamic electrochemical measurements clearly illustrated a different behaviour between the two corrosion layers (fig. 1). Impedance spectroscopy was then applied to samples with two corrosion layers, so as to confirm the porosity of the external layer. We followed the evolution of the impedance plot at free corrosion potential ( $E_{\text{corr}}$ ) with time in two electrolytes of different conductivity (fig. 2). In a first time, the samples were immersed in a slightly conductive solution (Evian mineral water), and, afterwards, in a more conductive one (Evian mineral water with sodium chloride). The immersion in Evian with sodium chloride led to a rapid modification of the diagram. The capacitive component was removed in the first 24 hours, at the same time as the resistive component decreased ten times. This decrease was associated with the layer pores.*

*In the next stage, polarization tests were performed in Evian water to better understand the behaviour of the internal corrosion layer. An indicative corrosion current was defined (fig. 3). The measurements of this indicative current, for samples with the internal layer and for samples of metal, confirmed the protective role of the internal layer against corrosion (fig. 4). But the comparison between an indicative corrosion rate obtained in Evian water, and average corrosion rate of archaeological artefacts, listed in scientific literature, seemed to highlight a significant role of the burial environment, in the slowdown of corrosion. The contribution of each of these two hypotheses should be clarified.*

*This work revealed the interest of a combined approach between physico-chemical characterization and electrochemical techniques, to better understand corrosion of archaeological objects in clay soils. After this first stage devoted to the study of World War I objects, the next stage will concern Gallo-Roman iron, so as to link the evolution of the corrosion layers with the period of burial, and to compare with the long duration that interests the ANDRA for the prediction of long term corrosion behaviour in nuclear waste deep repository.*

TABLEAU I – Caractérisation physico-chimique de vestiges de 1914-1918 (1/2).

TABLE I – Physico-chemical characterization of World War I remains (1/2).

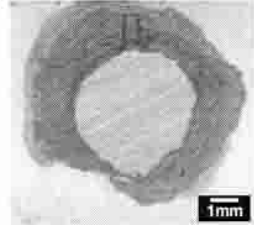
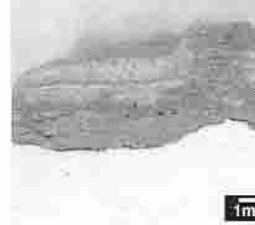
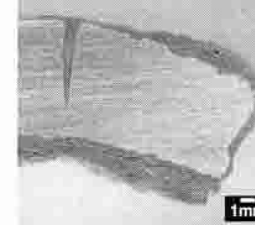
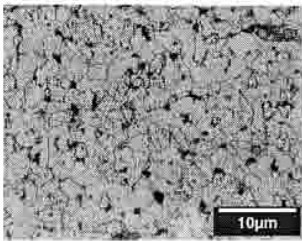

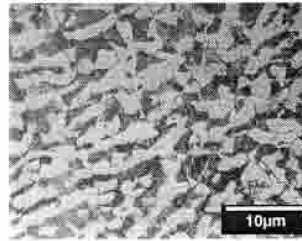
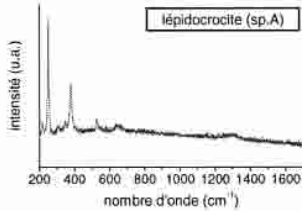
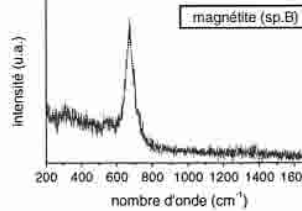
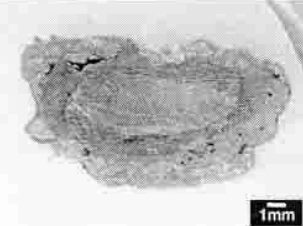
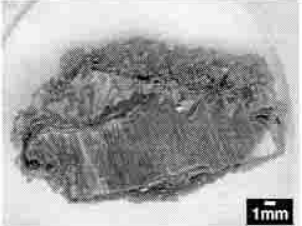
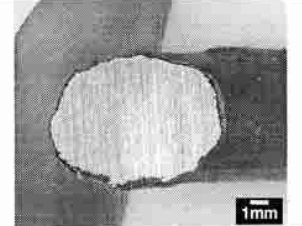
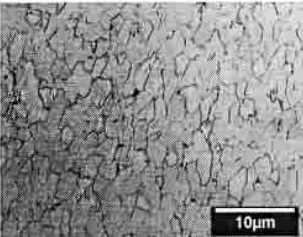
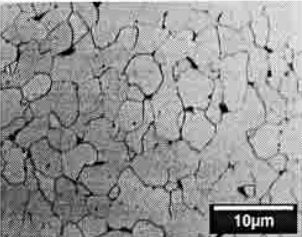
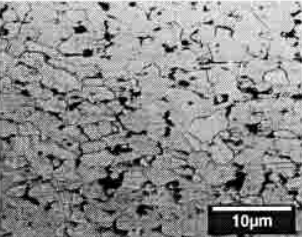
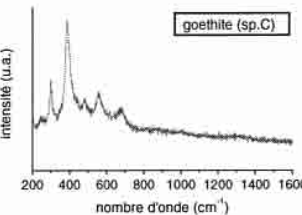
Objets	Identification	NV00_01	NV00_02	NV00_06
	Description	fil de fer	crapouillot (obus de mortier)	éclat d'obus
	Origine	Nouvron-Vingré, front de 1914-1918		
Caractérisation	1 - Observation			
	2 - Analyse EDS du noyau métallique résiduel	Fe majoritaire, faible teneur en C	Fe majoritaire, faible teneur en Mn, C inclusions d'alumine dues au procédé de fabrication ("aciers calmés"), ou à une contamination par les réfractaires du haut-fourneau inclusions de MnS (allongées) inclusions associées alumine + MnS	Fe majoritaire, faible teneur en Mn, C, Si, très faible teneur en S inclusions de MnS (allongées)
	3 - Etude métallographique (après attaque au nital 1 %)	 <ul style="list-style-type: none"><li>taille des grains : moins de 1 µm de côté à 2-3 µm de côté</li><li>2 phases en présence : ferrite α + perlite lamellaire (lamelles alternées de α et de Fe<sub>3</sub>C) qui s'est développée aux joints de grains de la ferrite</li><li>acier hypoeutectoïde, %C – 0.2 % (cf. atlas de métallographie (1))</li></ul>	 <ul style="list-style-type: none"><li>grains de 2-3 µm à 10 µm de côté</li><li>acier hypoeutectoïde, %C – 0.3 %</li><li>recuit après mise en forme : les grains de perlite sont équiaxes, tandis que les inclusions sont allongées (cf. forgeage)</li><li>localement, observation de la structure aciculaire de Widmanstätten (différences locales des conditions de recuit et de refroidissement)</li></ul>	 <ul style="list-style-type: none"><li>grains de 1 µm à 10 µm de côté</li><li>acier hypoeutectoïde, %C – 0.35 à 0.45 %</li></ul>
	4 - Identification des produits de corrosion par spectroscopie Raman	<ul style="list-style-type: none"><li>couche interne : goëthite α-FeOOH</li><li>couche externe : goëthite α-FeOOH, akaganéite β-FeOOH, lépidocrocite γ-FeOOH</li></ul>	<ul style="list-style-type: none"><li>couche interne : magnétite Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>, goëthite, lépidocrocite</li><li>couche externe : goëthite (?), lépidocrocite (cf. spectre A)</li></ul> 	<ul style="list-style-type: none"><li>couche interne : magnétite (cf. spectre B), maghémite γ-Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, goëthite</li><li>couche externe : goëthite (?)</li></ul> 

TABLEAU II – Caractérisation physico-chimique de vestiges de 1914-1918 (2/2).

TABLE II – Physico-chemical characterization of World War I remains (2/2).

Objets	Identification	NV00_19	NV00_20	NV00_30
	Description	éclat non identifié	éclat non identifié	fil de fer
	Origine	Nouvron-Vingré, front de 1914-1918		
Caractérisation	1 - Observation			
	2 - Analyse EDS du noyau métallique résiduel	Fe majoritaire, faible teneur en C, Si (polissage?), Cr inclusions de <b>MnS</b> + éventuellement <b>FeS</b> (beaucoup plus de S détecté que de Mn) inclusions d' <b>alumine</b>	Fe majoritaire, faible teneur en Mn, C, Si, P inclusions contenant Fe, Mn, Si, Ca, S, O une cartographie a montré que le chlore était un peu plus abondant sur 10-15 µm au contact direct du métal	Fe majoritaire, faible teneur en C, Si (polissage?), S, très faible teneur en Mn juxtaposition de zones "propres" et de zones riches en inclusions (MnS, Si...)
	3 - Etude métallographique (après attaque au nital 1 %)	 <ul style="list-style-type: none"> <li>grains de 1 µm à 7 µm de côté</li> <li><b>acier hypoeutectoïde, %C &lt; 0.1 %</b></li> </ul>	 <ul style="list-style-type: none"> <li>grains de 1 µm à 10 µm de côté</li> <li><b>acier hypoeutectoïde, %C &lt; 0.1 %</b></li> </ul>	 <ul style="list-style-type: none"> <li>grains de 1 µm à 10 µm de côté</li> <li><b>acier hypoeutectoïde, %C – 0.1 à 0.2 %</b></li> </ul>
	4 - Identification des produits de corrosion par spectroscopie Raman	<ul style="list-style-type: none"> <li>couche interne : magnétite, maghémite, goëthite</li> <li>couche externe : goëthite (?)</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>couche interne : maghémite, goëthite, lépidocrocite</li> <li>couche externe : goëthite (cf. spectre C)</li> </ul> 	<ul style="list-style-type: none"> <li>couche interne : magnétite, maghémite, goëthite, lépidocrocite</li> </ul>

jets archéologiques issus de fouilles entraîne des transformations irréversibles, conduisant parfois à leur destruction très rapide (reprises de corrosion).

Pour l'étude analytique, l'ensemble objet-environnement ou l'objet recouvert des produits de corrosion adhérents, est imprégné de résine, après lyophilisation ou échange eau-

acétone. Les échantillons obtenus après coupe transverse, subissent ensuite un polissage mécanique sur des disques abrasifs de carbure de silicium jusqu'au grade 1200. La préparation est alors terminée pour l'analyse en microscopie Raman, tandis qu'une finition à la pâte diamantée, suivie d'une attaque chimique au nital 1 %, est réalisée pour l'étude métallographique.

Pour l'étude électrochimique, les objets extraits de la motte sont brossés et rincés aux ultrasons pour ne conserver que les couches compactes et adhérentes. Des échantillons sont alors découpés aux dimensions de quelques centimètres de hauteur et d'environ un centimètre de largeur, et le métal est mis à nu à une extrémité, afin de pouvoir les suspendre par une pince crocodile. Toute la partie de l'échantillon qui sera plongée dans l'électrolyte est recouverte de vernis isolant (Lacomit Varnish, Agar Scientific LTD), à l'exception de la surface d'étude (1cm<sup>2</sup> environ).

## ■ CARACTÉRISATION PHYSICO-CHIMIQUE

L'observation des objets (visuelle et au microscope optique) a montré qu'ils comportaient deux couches de corrosion distinctes : une couche externe, de couleur brun-orangé, d'épaisseur allant de 200 µm à 1 mm et, au contact du métal, une couche gris foncé, d'épaisseur comparable à la précédente, mais plus compacte (couche interne). Seul l'objet NV00\_30 (fil de fer de diamètre 6 mm environ) est différent des cinq autres, car sa couche externe ne couvre pas toute sa surface, et sa couche interne est de plus faible épaisseur (< 50 µm).

Les *tableaux I et II* présentent les résultats issus des observations, de l'analyse EDS (Energy Dispersive X-Ray Analysis) du noyau métallique et de ses inclusions, ainsi que de la détermination par spectroscopie Raman des phases constitutives des couches de corrosion. L'appareillage Raman est constitué d'un spectromètre Raman Jobin-Yvon Horiba (LABRAM), la longueur d'onde du laser étant à 632.8 nm (rouge). Il est couplé à un détecteur CCD refroidi par air, et à un microscope Olympus. L'objectif utilisé (x 80) correspond à une surface analysée d'environ 1 µm<sup>2</sup> sur l'échantillon.

Les *tableaux I et II* donnent en dernière ligne les spectres Raman obtenus sur les objets de Nouvron-Vingré pour la magnétite, et pour deux variétés allotropiques de FeOOH, la goëthite  $\alpha$ -FeOOH et la lépidocrocite  $\gamma$ -FeOOH. Les nombres d'onde des principaux pics observés sont en bon accord avec les valeurs de la littérature (2-9). Le spectre Raman de la magnétite (obtenu sur la couche externe de l'objet NV00\_06) est caractérisé par un large pic centré sur 670 cm<sup>-1</sup>. Selon la littérature scientifique, la magnétite a une structure de type spinelle (O<sub>h</sub><sup>7</sup>) au-dessus de 119 K, ce qui donne lieu à cinq pics Raman : trois T<sub>2g</sub>, un E<sub>g</sub> et un A<sub>1g</sub>. Parmi les références bibliographiques citées, seuls deux auteurs s'accordent sur les cinq même pics à 300 (298), 320, 420, 560 (550), et 680 cm<sup>-1</sup> (676) (3 et 4 en italique). Les autres travaux soulèvent des différences au niveau des pics mineurs, mais tous s'accordent sur la signification du pic principal, situé entre 663 et 680 cm<sup>-1</sup>. Les travaux de De Faria et al. (2) ont montré que le spectre Raman évoluait de manière significative en fonction de la puissance du laser, de la température et de la morphologie de la surface (rugosité élevée ou non). Les conditions d'acquisition du spectre peuvent ainsi être la cause des différences observées.

Pour le spectre Raman de la goëthite (enregistré sur la couche externe de NV00\_20), les pics sont situés aux nombres d'onde suivants : 246, 300, 387, 481, 558 et

680 cm<sup>-1</sup>, ce qui est très proche des valeurs données par les autres auteurs (2, 6, 7, 8). Quant au spectre de la lépidocrocite (couche externe de NV00\_02), il présente des pics à 251, 377, 527 cm<sup>-1</sup>, un épaulement à 642 cm<sup>-1</sup> et un pic large de faible intensité autour de 1300 cm<sup>-1</sup>, valeurs également en bon accord avec les données bibliographiques (6-9).

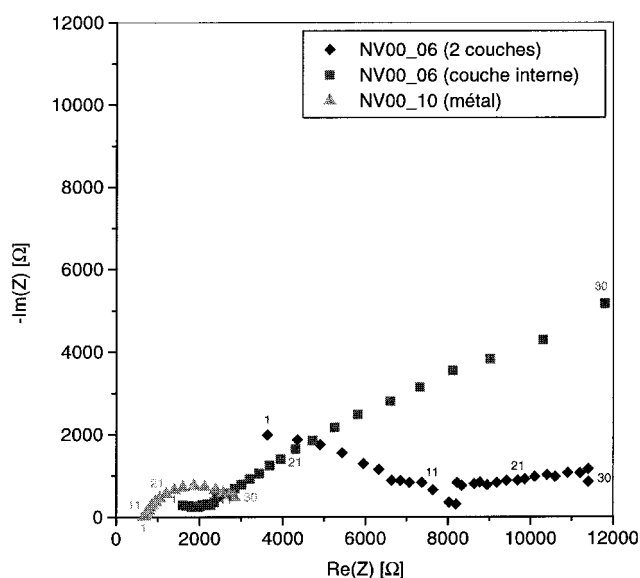
De manière synthétique, pour les différents objets analysés, les produits de corrosion mis en évidence sont les oxydes et les oxy-hydroxydes de fer (magnétite Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>, maghémite  $\gamma$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, goëthite  $\alpha$ -FeOOH, akaganéite  $\beta$ -FeOOH, lépidocrocite  $\gamma$ -FeOOH). La composition des couches de corrosion n'est pas identique selon les objets, mais la couche externe est toujours un mélange de plusieurs phases et de cristaux du sol, tels que quartz ou carbonates. Les oxydes, quand ils sont présents, sont associés aux produits de corrosion internes.

Cette relative homogénéité entre les différents objets en fait un corpus adapté aux expériences électrochimiques.

## ■ ÉTUDE ÉLECTROCHIMIQUE DES COUCHES DE CORROSION

### Mise en évidence d'un comportement spécifique de chacune des deux couches

Les premières expérimentations menées ont fait appel à la spectroscopie d'impédance électrochimique. Dans un premier temps, nous avons enregistré les diagrammes d'impédance au potentiel de corrosion libre (E<sub>corr</sub>), sur la



Nota : Les points 1, 11, 21 et 30 correspondent aux fréquences suivantes : 10<sup>4</sup> Hz, 10<sup>2</sup> Hz, 1 Hz et 1,58.10<sup>-2</sup> Hz (5 points/décade).

Figure 1 – Diagrammes d'impédance selon le nombre de couches de corrosion de l'échantillon.

Figure 1 – Impedance diagrams according to the number of corrosion layers of the sample.

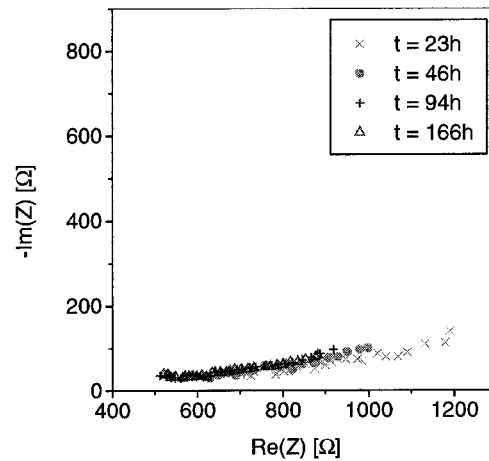
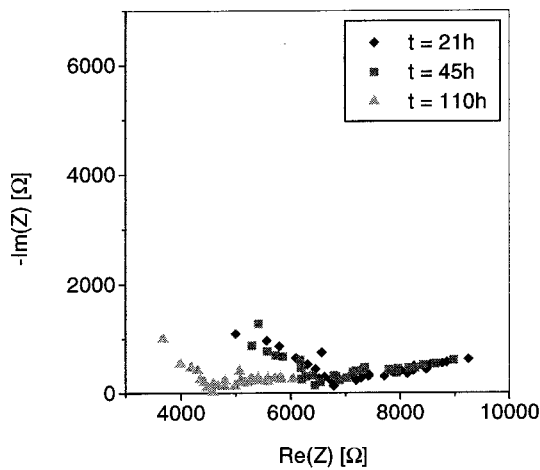
surface libre d'échantillons « bruts », c'est-à-dire avec les deux couches de corrosion identifiées par les méthodes de caractérisation physico-chimique. Dans un second temps, nous avons travaillé sur des échantillons avec leur seule couche interne, après élimination des produits de

corrosion externes par polissage manuel, et enfin, sur des échantillons de métal, débarrassé de tous ses produits de corrosion. Les diagrammes d'impédance caractéristiques de ces trois types d'échantillons sont présentés sur la figure 1.

a) dans l'eau d'Evian

b) dans Evian + NaCl 25 g/l

Représentation de Nyquist



Représentation de Bode

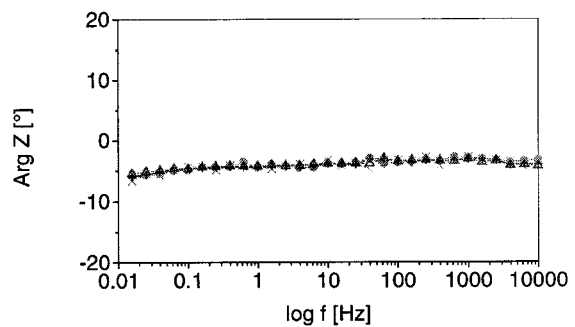
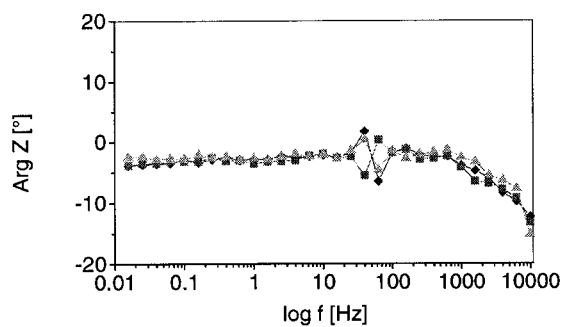
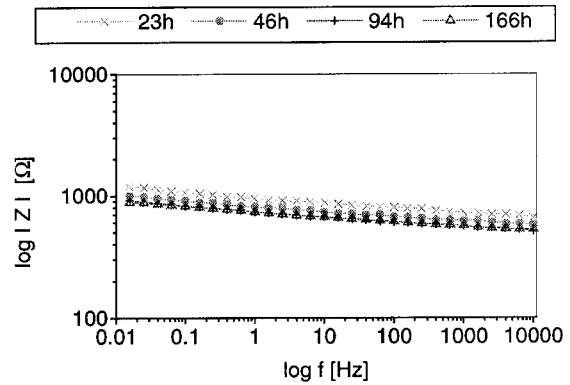
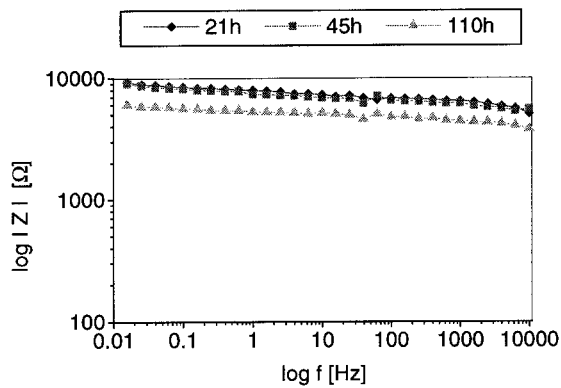


Figure 2 – Diagrammes d'impédance au potentiel de corrosion libre d'un échantillon à deux couches (objet NV00\_19).

Figure 2 – Impedance diagrams at free corrosion potential for a sample with two corrosion layers (object NV00\_19).

L'appareillage expérimental est un potentiostat Tacussel Z.EIT, couplé à un ordinateur Hewlett-Packard 9826. L'échantillon archéologique constitue l'électrode de travail. Nous utilisons une électrode au calomel saturé comme référence en potentiel, et une électrode auxiliaire en platine. Les diagrammes d'impédance sont enregistrés entre  $10^4$  et  $1,58 \cdot 10^{-2}$  Hz, l'amplitude de la perturbation sinusoïdale autour du potentiel libre étant de 12 mV. L'électrolyte est l'eau minérale d'Evian, choisie pour la constance de sa composition.

Sur le diagramme d'impédance correspondant à l'échantillon avec deux couches de corrosion, il est possible de distinguer trois boucles : une première à haute fréquence (points 1 à 5), une deuxième boucle correspondant aux fréquences intermédiaires, et une droite de diffusion aux plus basses fréquences. Ce résultat est cohérent avec le nombre d'interfaces du système étudié. La première est l'interface couche externe - électrolyte, la seconde est entre la couche interne et la couche externe, et la troisième entre le métal et la couche interne. L'échantillon avec sa seule couche interne a un diagramme d'impédance tout à fait différent. L'élimination de la couche externe a entraîné la disparition de la première boucle, tandis que la partie basse fréquence se rapproche des modèles de diffusion. Enfin, pour l'échantillon de métal, l'allure du diagramme est bien connue et peut être approchée par un demi-cercle centré sur l'axe des réels, représentation de l'impédance d'un circuit RC parallèle, en série avec une résistance  $R_0$ . Les valeurs de  $R_0$ ,  $R_1$  et  $C_1$  sont déduites du diagramme expérimental,  $R_0$  correspondant à la résistance de l'électrolyte,  $R_1$  à la résistance de transfert, et  $C_1$  à la capacité du système.

TABLEAU III – Paramètres du circuit électrique équivalent pour différents échantillons de métal.

TABLE III – Equivalent circuit parameters for different metal samples.

Echantillons	$R_0$ ( $\Omega$ )	$R_1$ ( $\Omega$ )	$C_1$ ( $\mu\text{F}$ )
NV00_10, Ech. A	656	2500	400
NV00_19, Ech. A	1700	1080	93
NV00_20, Ech. A	984	1852	215
NV00_20, Ech. B	1000	1880	134
NV00_30, Ech. A	1430	3760	67

Le tableau III donne les valeurs des paramètres  $R_0$ ,  $R_1$  et  $C_1$  obtenues pour les autres échantillons de métal dont le tracé du diagramme d'impédance a été effectué.

### Caractérisation de la couche externe

La seconde phase des expériences électrochimiques a concerné des échantillons comportant deux couches de corrosion, pour confirmer la porosité de la couche externe, hypothèse qui avait été émise par la caractérisation physico-chimique. Un suivi du diagramme d'impédance au potentiel

d'abandon a ainsi été effectué dans deux électrolytes distincts. Les échantillons ont été immergés successivement dans un électrolyte peu conducteur (eau d'Evian), puis dans une solution conductrice (eau d'Evian chargée à 25 g/l en NaCl, selon la norme ASTM de l'eau de mer).

L'immersion des échantillons dans l'eau d'Evian chargée en chlorure de sodium a conduit à une rapide modification du diagramme d'impédance (fig. 2). En moins de 24 h, la composante capacitive qui était présente dans l'eau d'Evian à haute fréquence a disparu, parallèlement à la diminution de la composante résistive d'un facteur 10. Les valeurs du module de l'impédance passent de 4 à 10 k $\Omega$  dans l'Evian à des valeurs comprises entre 0,5 à 1,2 k $\Omega$  dans l'Evian salée.

Ce résultat traduit un phénomène d'imprégnation de la couche externe. La présence de pores permet de rendre compte de la variation de résistance constatée.

### Caractérisation de la couche interne

Dans l'étape suivante, nous nous sommes consacrés à l'étude des propriétés de la couche interne vis-à-vis de la corrosion. Nous avons travaillé en parallèle sur des échantillons métal + couche interne (après élimination de la couche externe par polissage) et sur des échantillons de métal débarrassé de tous ses produits de corrosion. Après acquisition du diagramme d'impédance au potentiel d'abandon, nous avons tracé les courbes de polarisation cathodique puis anodique dans l'eau d'Evian. Les courbes ont été enregistrées en effectuant un balayage en potentiel à 0,1 mV.s<sup>-1</sup>, à partir du potentiel de corrosion libre jusqu'à  $E_{\text{corr}} \pm 200$  à 250 mV, suivi du balayage retour (en fait, on démarre 10 ou 20 mV au-dessus de  $E_{\text{corr}}$  pour la courbe cathodique et en dessous pour la courbe anodique).

Les courbes obtenues ne permettant pas en l'état d'effectuer une extrapolation de droites de Tafel, nous avons défini pour les comparer un indicateur du courant de corrosion (fig. 3).

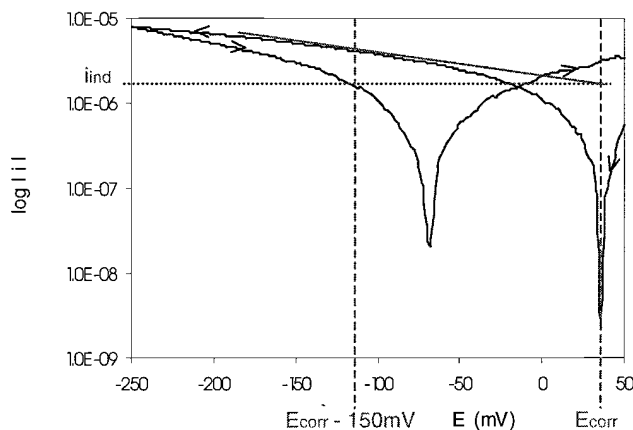


Figure 3 – Détermination de l'indicateur du courant de corrosion.  
Figure 3 – Determination of the indicative corrosion current.



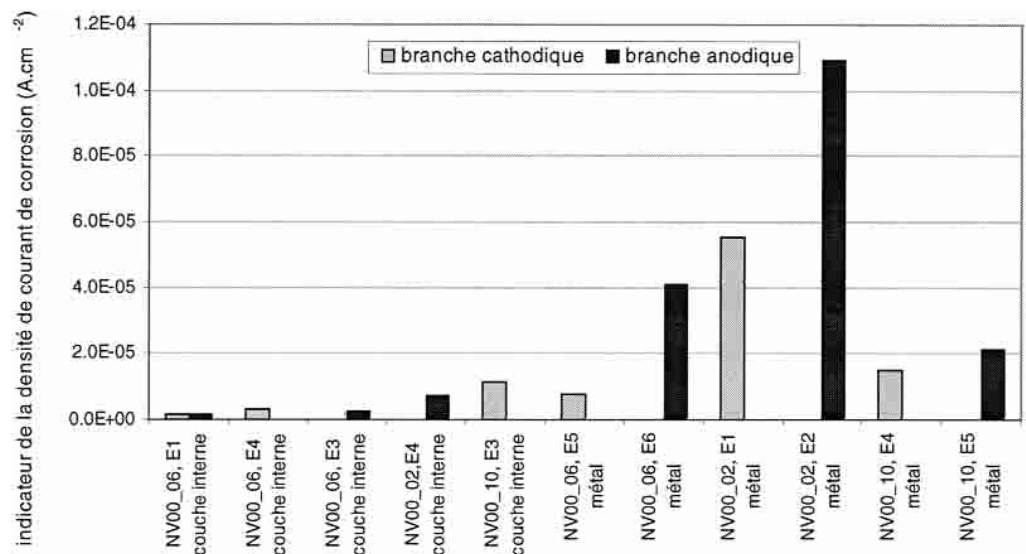


Figure 4 – Mesures de l'indicateur du courant de corrosion d'échantillons d'aciers de 1914-1918.

Figure 4 – Measurements of an indicative corrosion current for World War I steel samples.

Par définition,  $i_{ind}$  est l'intensité (ramenée au  $cm^2$ ) correspondant à l'intersection de la tangente à la courbe  $\log |i| = f(E)$ , à  $\pm 150$  mV du potentiel d'abandon, avec la verticale au potentiel d'abandon (droite  $E = E_{corr}$ ).

Les valeurs de l'indicateur du courant de corrosion, obtenues sur les différents échantillons pour lesquels nous avons tracé les courbes de polarisation, sont résumées sur la figure 4.

Pour un objet donné, l'indicateur du courant de corrosion est plus faible pour les échantillons métal + couche interne que pour les échantillons de métal seul : la couche interne de corrosion a donc un rôle limitatif sur le phénomène de corrosion.

De plus, à partir de l'indicateur obtenu sur les échantillons métal + couche interne, et de la loi de Faraday, il est possible d'obtenir une vitesse de corrosion indicative dans l'eau d'Evian, selon :

$$v_{ind}^{cor} = \frac{M}{\rho n_1 F} \times i_{ind} \quad [1]$$

où  $M$  est la masse atomique du métal,  $\rho$  sa masse volumique,  $n_1$  le nombre d'électrons perdus par chaque atome de métal et  $F$  le nombre de Faraday.

Numériquement, en prenant les valeurs minimale et maximale de  $i_{ind}$  pour les échantillons avec la couche interne de corrosion, on obtient l'encadrement suivant :

$$15 \mu\text{m/an} < v_{ind}^{cor} < 130 \mu\text{m/an} \quad [2]$$

Ces valeurs sont supérieures à celles de la vitesse de corrosion moyenne, estimée sur toute la durée d'enfouissement, publiées par d'autres auteurs (10, repris par 11 et 12). Mais, le rôle du milieu n'est pas négligeable, puisque nous travaillons dans un électrolyte tout à fait différent du sol dans lequel les objets ont été retrouvés. L'hypothèse suggérée est que le sol joue un rôle important dans le ralentissement de la

corrosion, en contrôlant l'accessibilité des oxydants. D'autre part, l'indicateur du courant de corrosion est un majorant du courant réel, par sa définition même, ce qui entraîne une sur-estimation de la vitesse instantanée calculée.

Une autre possibilité qui ne doit pas être négligée est que l'équilibre entre les couches de corrosion et l'eau d'Evian n'était pas encore atteint quand nous avons enregistré les courbes de polarisation.

## ■ CONCLUSION ET PERSPECTIVES

L'étude des vestiges de 1914-1918, par caractérisation physico-chimique et électrochimique, a permis de mettre en évidence le rôle protecteur des couches de corrosion, et de l'attribuer plus particulièrement à la couche interne. Les méthodes de caractérisation employées, et particulièrement la spectroscopie Raman, ont prouvé que la couche externe, de couleur brun-orangé, était constituée d'oxy-hydroxydes de fer, mélangés à des cristaux du sol, tandis que la présence d'oxydes était toujours associée à la couche interne, de couleur gris foncé. Les méthodes électrochimiques (voltamétrie et spectroscopie d'impédance électrochimique) ont clairement mis en évidence un comportement spécifique de chacune des deux couches de corrosion. Appliquée à la couche de corrosion externe dans deux électrolytes de conductivité différente, la spectroscopie d'impédance a permis de confirmer sa porosité. Des courbes de polarisation ont ensuite été réalisées pour mieux comprendre le comportement de la couche interne de corrosion. Un indicateur du courant de corrosion a été défini. Les mesures de cet indicateur, pour des échantillons métal + couche interne et pour des échantillons de métal seul, ont confirmé le rôle protecteur de la couche interne. Mais l'estimation d'une vitesse de corrosion indicative dans l'eau d'Evian, tendrait à associer le ralentissement de la corrosion à la nature du milieu d'enfouissement. La contribution de chacune des deux hypothèses reste à préciser. L'étude sera étendue à des échantillons de fer gallo-romain, afin de relier l'évolution des

couches de corrosion au paramètre temps, et de fournir ainsi une base comparative pour le comportement à long-terme des conteneurs ou surconteneurs de déchets radioactifs de haute activité et à vie longue.

## Remerciements

Les auteurs tiennent à remercier M. Jean-Luc Pamart, responsable de l'association Soissonnais 14-18, qui a grandement contribué aux prélèvements de vestiges de la Première Guerre Mondiale. L'objectif de cette association est de préserver la mémoire des soldats de 14-18, en inventoriant les témoignages qu'ils ont laissés dans la région du Soissonnais, particulièrement.

## bibliographie

- (1) POKORNY (J.) – Album de métallographie. IRSID - Les Cahiers du Cessid, ed. Berger-Levrault, Nancy (1971).
- (2) DE FARIA (D.L.A.), VENANCIO SILVA (S.), DE OLIVEIRA (M.T.) – Raman microspectrometry of some iron oxides and oxyhydroxides. **J. of Raman Spectroscopy**, 28 (1997), p. 873-878.
- (3) VERBLE (J.L.) – Temperature-dependent light-scattering studies of the Verwey transition and electronic disorder in magnetite. **Physical Review B**, 9, No. 12 (June 1974), p. 5236-5248.
- (4) HART (T.R.), ADAMS (S.B.), TEMPKIN (H.) – Extrait de « Proceedings of the 3rd International Conference on Light Scattering in Solids », ed. M. Balkanski, R. Leite, S. Porto, Flammarion, Paris (1976), p. 254-258.
- (5) BOUCHERIT (N.), HUGOT-LE GOFF (A.), JOIRET (S.) – Raman studies of corrosion films grown on Fe and Fe-6Mo in pitting conditions. **Corros. Sci.**, 32, No. 5-6 (1991), p. 497-507.
- (6) THIERRY (D.), PERSSON (D.), LEYGRAF (C.), BOUCHERIT (N.), HUGOT-LE GOFF (A.) – Raman spectroscopy and XPS investigations of anodic corrosion films formed on Fe-Mo alloys in alkaline solutions. **Corros. Sci.**, 32, No. 3 (1991), p. 273-284.
- (7) OHTSUKA (T.), KUBO (K.), SATO (N.) – Raman spectroscopy of thin corrosion films on iron at 100 to 150°C in air. **Corrosion**, 42, No. 8 (Aug. 1986), p. 476-481.
- (8) THIBEAU (R.J.), BROWN (C.W.), HEIDERSBACH (R.H.) – Raman spectra of possible corrosion products of iron. **Applied Spectroscopy**, 32, No. 6 (Nov.-Dec. 1978), p. 532-535.
- (9) DÜNNWALD (J.), OTTO (A.) – An investigation of phase transitions in rust layers using Raman spectroscopy. **Corros. Sci.**, 29, No. 9 (1989), p. 1167-1176.
- (10) JOHNSON (A.B.), FRANCIS (B.) – Durability of metals from archaeological objects, metal meteorites and native metals, U.S. Department of Energy (1980).
- (11) MILLER (B.), CHAPMAN (N.) – Postcards from the past : archaeological and industrial analogs for deep repository materials. **Radwaste Magazine**, 2, No. 1 (1995), p. 32-42.
- (12) DE FRANCO (M.), GRAS (J.M.), MONCOUYOUX (J.P.) – Les matériaux et le stockage des déchets nucléaires. **RGN (Revue Générale Nucléaire)**, n° 3 (1996), p. 27-33.