

# Les alliages ferreux archéologiques : de l'élaboration à l'altération

## Quelques stratégies analytiques pour les études physico-chimiques

Philippe Dillmann, François Mirambet, Solenn Reguer et Maxime L'Héritier

### Résumé

À travers deux exemples liés aux matériaux ferreux, cet article montre comment peut se construire une stratégie analytique dans le domaine des matériaux du patrimoine depuis la question posée par l'archéologue, le conservateur ou le restaurateur jusqu'aux réponses apportées par l'analyse des résultats et les nouvelles problématiques qui peuvent en émerger. Ainsi, pour étudier l'apparition et la diffusion du procédé indirect de réduction du minerai de fer, il sera montré comment l'analyse chimique et structurale à l'échelle du micromètre des inclusions non métalliques piégées dans le matériau a permis de mettre en place un moyen de diagnostic efficace. Cette recherche a nécessité un passage par l'utilisation de techniques telle la microdiffraction du rayonnement synchrotron, et la mise en place d'une réflexion sur les processus métallurgiques anciens. Elle a ensuite débouché sur une méthode de diagnostic basée sur l'utilisation de moyens analytiques plus courants (microscopie électronique et spectrométrie EDS) pour l'étude statistique des matériaux ferreux. Cette méthode donne actuellement des résultats importants pour la compréhension de la diffusion des procédés dans le nord de l'Europe dans le courant du Moyen-Âge. De même, pour répondre aux problèmes de conservation liés à la présence de phases chlorurées, les études récentes couplant des techniques classiques (microscopies électroniques, spectroscopie Mössbauer) à l'usage de microfaisceaux synchrotrons ont contribué à éclairer de manière significative le rôle joué par les phases chlorurées dans les systèmes de corrosion. Les résultats obtenus vont ainsi permettre d'optimiser les traitements de restauration nécessaires à la sauvegarde des éléments en fer du patrimoine.

### Mots-clés

**Alliages ferreux, conservation, restauration, archéométrie, analyse physico-chimique.**

### Abstract

**Archaeological ferrous alloys: from elaboration to degradation. Analytical strategies for the physico-chemical characterisation**

This paper aims to present several topics and analytical methodologies linked to the study of ferrous heritage artefacts. The first example deals with the detection of appearance and diffusion of a new ironmaking process during the Middle-Age. The study is based on the evidencing of different behaviours of compounds initially present in the ore. To understand it, micro-diffraction and micro-fluorescence experiments under synchrotron radiation on slag inclusions entrapped in the metallic matrix were performed. Then in a second step, a corpus of about 200 artefacts was analysed. It is now possible to follow the indirect process and to distinguish it from more ancient ones by slag inclusion analyses. The second example is linked with the understanding of formation and behaviour of Cl-containing phases during corrosion processes of archaeological artefacts. This approach is fundamental for conservation and restoration purposes because the presence of Cl ions can cause the very fast destruction of an excavated object. Microbeam techniques as  $\mu$ Raman,  $\mu$ X ray diffraction and  $\mu$ X ray absorption spectrometry under synchrotron radiation were combined on archaeological artefacts on transverse sections of the corrosion system. The presence of specific phases at metal/oxide interfaces was detected. Moreover, reference akaganeite powders, one of the two phases identified in the archaeological layers, were studied by high resolution XRD to understand the way Cl is inserted in the structure. It is shown that a part is entrapped in tunnels formed by the crystallographic structure but an important other part is simply adsorbed on the powder grain surface and easily available for further corrosion reactions. These two studies show how an "archaeological material science" approach can be processed to solve specific question and topics linked to archaeology, history or conservation.

### Keywords

**Ferrous alloys, conservation, restoration, archaeometry, physico-chemical analyses.**

Ces dernières années, des efforts importants ont été engagés sur des thématiques de recherche concernant les alliages ferreux archéologiques. Ils ont porté à la fois sur l'étude des techniques anciennes d'élaboration et sur l'identification des processus de corrosion responsables de leur dégradation.

Ces études sont majoritairement motivées par le fait que les éléments en fer sont très largement représentés dans le domaine des matériaux du patrimoine. En effet, leur

association avec le carbone et éventuellement d'autres éléments (par exemple le phosphore pour les alliages les plus anciens) donne naissance à un grand nombre de matériaux plus ou moins alliés, possédant des propriétés physiques et mécaniques très variées, qui ont été utilisés dans de nombreux domaines. À titre d'exemple, ils entrent dans la composition de nombreux objets archéologiques, ethnologiques et d'art contemporain. En ce qui concerne le patrimoine bâti, ils sont présents dans un grand nombre

## Glossaire

Les termes suivis d'un astérisque\* dans le texte sont définis ci-dessous :

**Archéologie expérimentale** : domaine spécifique de l'archéologie qui consiste à effectuer des reconstitutions (fourneaux, techniques de construction, etc.) à partir des données de terrain de l'archéologie afin de vérifier certaines hypothèses en maîtrisant de nombreux paramètres (température, nature du minerai et des ajouts, etc.).

**Eutectique** : mélange de deux corps purs qui fond et se solidifie à température constante, contrairement aux mélanges habituels. Il se comporte en fait comme un corps pur du point de vue de la fusion.

**EXAFS** (pour « extended X ray absorption fine structure ») : technique d'absorption des rayons X qui permet de sonder la structure au niveau du seuil d'un élément (voir l'article de L. Bertrand *et al.* sur le rayonnement synchrotron dans ce volume, p. 112).

**$\mu$ Raman** ou microspectrométrie Raman : la spectroscopie Raman constitue, avec la spectroscopie infrarouge et la diffusion inélastique de neutrons, une des branches de la spectroscopie de vibration. Elle permet à ce titre la caractérisation d'échantillons et des applications en analyse qualitative ou quantitative.

**$\mu$ XRD** (pour « X ray micro-diffraction »), microdiffraction des rayons X (DRX) : diffraction des rayons X à l'aide d'un faisceau focalisé sur une surface de l'ordre du micromètre. Se pratique sur générateur X à anode tournante ou sous rayonnement synchrotron (voir l'article de L. Bertrand *et al.* sur le rayonnement synchrotron dans ce volume, p. 112).

**$\mu$ XRF** (pour « micro X ray fluorescence ») : fluorescence des rayons X à l'échelle du micromètre. Cette technique se pratique sur générateur X à anode tournante ou sous rayonnement synchrotron (voir l'article de L. Bertrand *et al.* sur le rayonnement synchrotron dans ce volume, p. 112).

**XANES** (pour « X ray absorption near edge structure ») : technique d'absorption des rayons X qui permet de sonder la structure au niveau du seuil d'un élément (voir l'article de L. Bertrand *et al.* sur le rayonnement synchrotron dans ce volume, p. 112).

**XAS** (pour « X ray absorption spectroscopy ») : terme générique regroupant les techniques de XANES\* et EXAFS\*.

d'édifices et en particulier dans les cathédrales, dans la statuaire monumentale et dans les ouvrages d'art. Et c'est assurément dans le domaine du patrimoine technique et industriel qu'on les rencontre le plus largement.

Cela explique que les chercheurs impliqués sur des thématiques patrimoniales en relation avec les matériaux ferreux soient fortement sollicités à la fois par des historiens pour résoudre des problèmes complexes liés à l'histoire de l'art et des techniques, et par des conservateurs ou des architectes pour améliorer la compréhension des processus de corrosion à très long terme et assurer la mise en place de procédés innovants permettant la conservation des matériaux métalliques.

Afin de répondre à l'ensemble de ces problématiques qui recouvrent des disciplines de recherche très variées, il est nécessaire de développer des stratégies analytiques mettant parfois en œuvre des techniques de pointe (microsonde nucléaire, techniques de caractérisation utilisant le rayonnement synchrotron). En effet, la spécificité de chaque problématique combinée au caractère hétérogène et composite (à différentes échelles) des matériaux ferreux archéologiques impose de les étudier à l'aide de techniques multi-échelles pour obtenir des informations élémentaires et structurales sur leurs phases constitutives. Afin d'illustrer cette démarche, nous présenterons deux exemples de travaux réalisés ces dernières années pour étudier d'une part l'apparition et la diffusion du procédé indirect de réduction du minerai de fer, et d'autre part les processus de dégradation des éléments ferreux en milieu chloré. Nous tenterons de montrer que la démarche analytique est toujours développée dans le

but de répondre à des problématiques patrimoniales précises. Celles-ci déterminent le choix des techniques de caractérisation employées, de la microscopie optique jusqu'à l'usage de grands instruments.

## Archéométrie

### La transition procédé direct/procédé indirect

L'une des problématiques importantes de l'histoire des techniques réside dans l'étude de l'apparition et de la diffusion du procédé indirect dans le courant du Moyen-Âge (voir encadré). Même si elles permettent d'obtenir quelques

### Une transition entre les procédés de réduction du minerai de fer au Moyen-Âge

Le premier procédé de réduction du minerai de fer (oxydes, oxyhydroxydes, sulfures et carbonates de fer, dans une gangue d'oxydes d'autres éléments), dénommé **procédé direct**, qui apparaît dès le II<sup>e</sup> millénaire av. J.-C. en Afrique notamment, utilise un bas fourneau. Le charbon de bois est l'agent réducteur des oxydes de fer. Cette réaction a lieu à relativement basse température pour le fer (de 1 100 à 1 300 °C environ), inférieure à la température de fusion du métal (fer pur : 1 536 °C) et qui ne permet pas de séparer la totalité des composés non réduits (les scories) du fer métallique. Le produit extrait du bas-fourneau est appelé loupe (ou éponge de fer). Il contient à la fois des inclusions de scories, de charbon de bois et du métal. Du fait de l'hétérogénéité des conditions thermodynamiques et cinétiques dans le bas-fourneau, le matériau métallique est fortement hétérogène du point de vue de sa structure et de sa composition, et ceci à différentes échelles. Ce procédé génère également un certain nombre de déchets caractéristiques (les scories denses) que l'on retrouve sur les sites archéologiques.

En Europe, dans le courant du Moyen-Âge, l'usage de l'énergie hydraulique se développe pour la mécanisation d'une partie de la chaîne opératoire sidérurgique. Il semble que les premières utilisations soient liées à celle du marteau hydraulique, destiné à compacter la loupe et à la transformer en barres. Progressivement, entre le XII<sup>e</sup> et le XVI<sup>e</sup> siècle, et en fonction des particularités régionales, va apparaître un procédé de réduction du minerai utilisant la force hydraulique pour la ventilation du fourneau. Dans la plupart des cas, ceci va provoquer une augmentation de la température, facilitant la diffusion du carbone dans le métal et rendant le matériau liquide. En fin d'opération de réduction, le produit métallique obtenu est de la fonte, contenant de relativement fortes quantités de carbone (> 2 % masse), ainsi que d'autres éléments tels que le silicium et le phosphore. De ce fait, ce matériau possède une température de fusion plus basse que le fer et les aciers. Il sort à l'état liquide de ce que l'on appelle alors le « haut-fourneau »<sup>(1)</sup> et peut donc être aisément utilisé pour la mise en forme de pièces par moulage. Il est cependant beaucoup moins ductile que les alliages ferreux à plus faible teneur en carbone et ne peut être mis en forme par forgeage. Pour obtenir du fer ou de l'acier, il est donc nécessaire d'enlever une partie du carbone de la fonte par oxydation à chaud dans un second foyer. Cette opération s'appelle l'affinage. Elle a lieu à une température inférieure à celle de la fusion du fer et des aciers jusque dans la seconde partie du XIX<sup>e</sup> siècle. C'est pourquoi, comme pour le procédé direct, le produit final contient un grand nombre d'impuretés sous forme inclusionnaire provenant de la phase d'affinage. Ce procédé en deux étapes, appelé « **procédé indirect** », génère des déchets qui peuvent également être tout à fait caractéristiques (scories vitreuses, laitier<sup>(2)</sup>, scories d'affinage...).

(1) La transition bas-fourneau/haut-fourneau s'est en fait effectuée progressivement et on peut noter l'existence d'un certain nombre de passages intermédiaires caractérisés par l'existence de fourneaux dans lesquels le métal pouvait être obtenu soit à l'état solide, soit à l'état liquide : fourneaux Stückhofen, Masshofen, Flosshofen.

(2) Laitier : scorie très peu chargée en fer (son nom est dû à son aspect à l'état liquide quand il sort du haut fourneau).

indices, les sources écrites restent limitées. Un programme de recherche interdisciplinaire en cours depuis quelques années s'est attaché à tracer la transition des procédés dans les objets ferreux eux-mêmes. Ceci a été rendu possible par un travail statistique réalisé sur un nombre élevé d'échantillons provenant d'un corpus représentatif de l'évolution des techniques. Le principe consiste à analyser les phases constitutives formées lors de la réduction du minerai, qui restent piégées dans la matrice métallique en fin d'opération. Si la composition dépend principalement du minerai initial, le partage de certains éléments entre le métal et la scorie ainsi que la nature de certaines phases sont directement corrélés aux conditions thermodynamiques, différentes pour les deux procédés.

### Méthodologie

La méthodologie est basée sur la compréhension du phénomène de formation des inclusions piégées dans les objets issus des deux procédés de réduction. Pour ce faire, un corpus de référence a été constitué en collaboration avec les archéologues. Il compte à ce jour environ deux cents objets issus de manière certaine de l'un ou l'autre des procédés et est complété par des objets obtenus grâce à l'archéologie expérimentale\*. Ce nombre important permet d'atteindre une dimension quasi statistique.

Plusieurs techniques analytiques ont alors été combinées pour appréhender composition et structure des inclusions, qui sont des particules de seconde phase d'une taille allant de quelques micromètres à quelques centaines de micromètres. Ces techniques couplent des examens effectués en microscopies optique et électronique à balayage (MEB) à des analyses par microdiffraction des rayons X ( $\mu\text{XRD}^*$ ) et microfluorescence X ( $\mu\text{XRF}^*$ ) réalisées sous rayonnement synchrotron focalisé.

Le comportement des éléments majeurs dans les deux filières techniques est maintenant bien cerné et peut être synthétisé comme dans la *figure 1*. La majorité des inclusions est composée d'un mélange multiphasé contenant principalement du fer, du silicium et de l'oxygène sous la forme de fayalite ( $\text{Fe}_2\text{SiO}_4$ ) et de wüstite  $\text{FeO}$  (thermiquement métastable mais présente à température ambiante du fait d'un refroidissement rapide). La *figure 2* montre un exemple de ce type d'inclusion. De plus, les oxydes d'aluminium, de calcium, de potassium et de magnésium qui peuvent être présents dans le minerai, les parois du four ou les ajouts ne sont réduits dans aucune des deux filières. Il s'ensuit que les éléments qui les composent se retrouvent dans les scories (et donc les inclusions) produites dans le cadre du procédé direct en proportion équivalente à celle du minerai (avec cependant un enrichissement dû au fait que les oxydes de fer sont réduits). À l'inverse, ils sont éliminés dans le laitier pour la filière indirecte et de ce fait, la fonte, élaborée à l'état liquide, ne contient pratiquement pas d'inclusions exogènes. Pour ce procédé, les inclusions sont formées de manière endogène lors de la phase d'affinage quasiment exclusivement à partir des éléments contenus dans la fonte. C'est la raison pour laquelle elles contiennent des quantités très faibles de ces éléments.

D'autre part, certains éléments se partagent entre le métal et la scorie, en fonction des conditions thermodynamiques et cinétiques locales dans les fourneaux et les foyers. C'est notamment le cas du phosphore pour les deux filières. Il se trouve de plus, pour la fonte, fortement

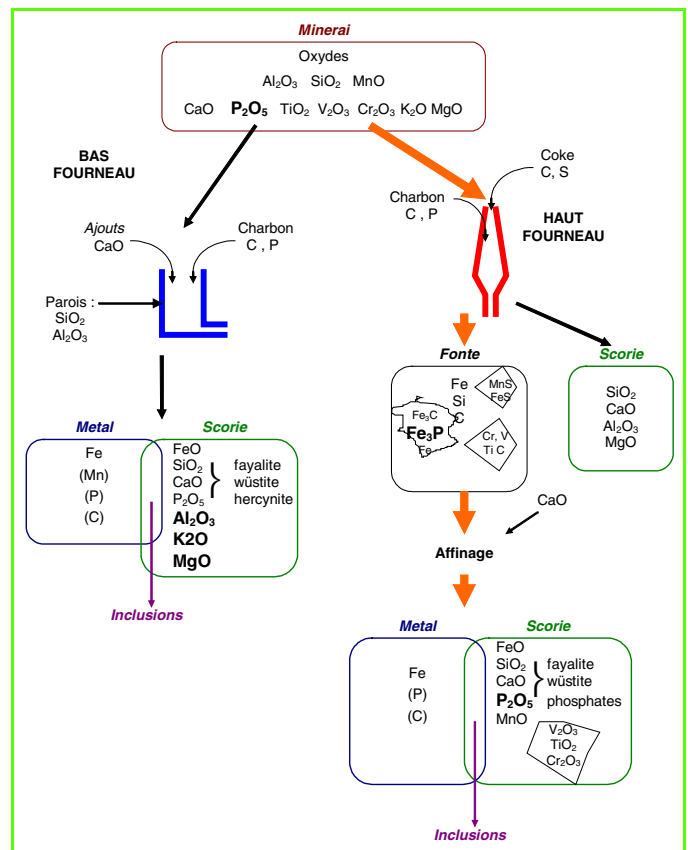


Figure 1 - Schéma simplifié du comportement des éléments majeurs pour les filières directe et indirecte.

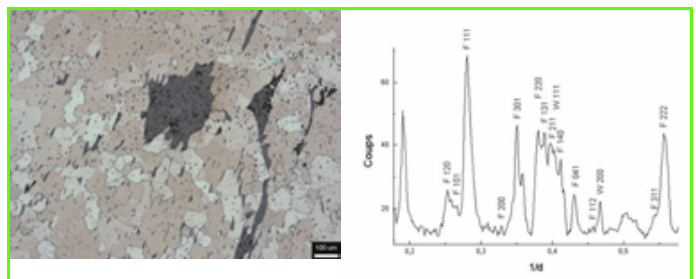


Figure 2 - À gauche : inclusions non métalliques dans un objet ancien ; À droite : diagramme de  $\mu\text{XRD}^*$  sous rayonnement synchrotron sur une inclusion fayalítico-wüstitique (F : fayalite, W : wüstite ; et les indices de Miller des plans réticulaires associés à chaque pic de diffraction sont indiqués à la suite des lettres). Taille du faisceau :  $15 \times 15 \mu\text{m}^2$ .

concentré dans des eutectiques\* phosphoreux. C'est l'oxydation de ces eutectiques lors de l'affinage qui va générer, pour le procédé indirect, des inclusions à des teneurs en phosphore impossibles à obtenir par le procédé direct. Ce phosphore se trouve sous la forme de phases spécifiques identifiées en partie par microdiffraction X (*figure 3*).

Fort de l'appréhension de ces comportements grâce à la mise en œuvre de méthodes telles que la  $\mu\text{XRD}$ , il est maintenant possible d'analyser l'ensemble des objets du corpus de référence, avec des méthodes simples telles que la spectrométrie dispersive en énergie (EDS) couplée au MEB, d'accès facile et permettant une approche statistique. Ceci a permis de mettre au point un diagramme multiparamétrique



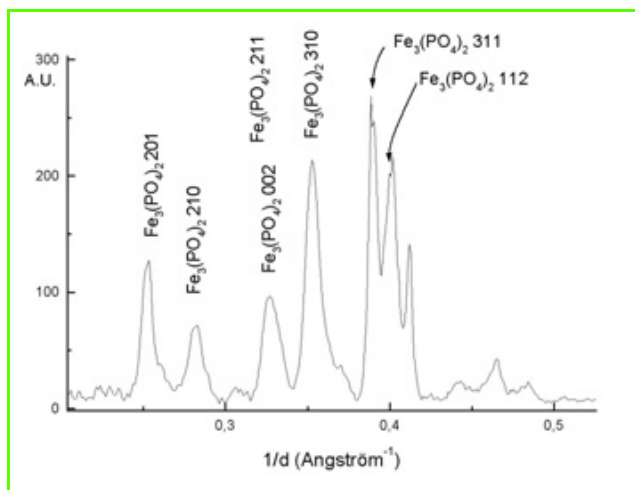


Figure 3 - Diagramme de  $\mu$ XRD sous rayonnement synchrotron obtenu sur une inclusion de phosphate de fer typique du procédé indirect.

qui distingue les deux procédés (figure 4) [1]. Ce diagramme peut maintenant être utilisé de manière systématique pour distinguer les procédés. Par exemple, la figure 4 donne les résultats de l'analyse de tirants et de fers provenant de l'Église Saint-Ouen à Rouen. Le procédé indirect y est associé sans ambiguïté aux objets des XVIII<sup>e</sup> et XIX<sup>e</sup> siècles. L'utilisation de ce diagramme fait maintenant partie d'une démarche systématique dans le cadres d'études générales sur la diffusion du procédé indirect et ce, dans différents projets en archéométrie et histoire des techniques.

## Déchloruration

### Problématique

Au cours de leur enfouissement, les objets archéologiques ferreux sont placés au contact d'un milieu pouvant contenir de nombreuses espèces chimiques. Parmi celles-ci, les chlorures jouent un rôle important puisqu'ils créent généralement des conditions favorables au développement de processus de corrosion. Au cours de ceux-ci, les cations métalliques libérés sont susceptibles de réagir avec les anions  $\text{Cl}^-$  du milieu, ce qui permet la formation, au sein des couches de corrosion, de phases à base de Fe(II) ou Fe(III) contenant du chlore dans leur structure cristalline.

Lorsque ces objets sont extraits de leur milieu d'enfouissement, des phénomènes de corrosion accélérée,

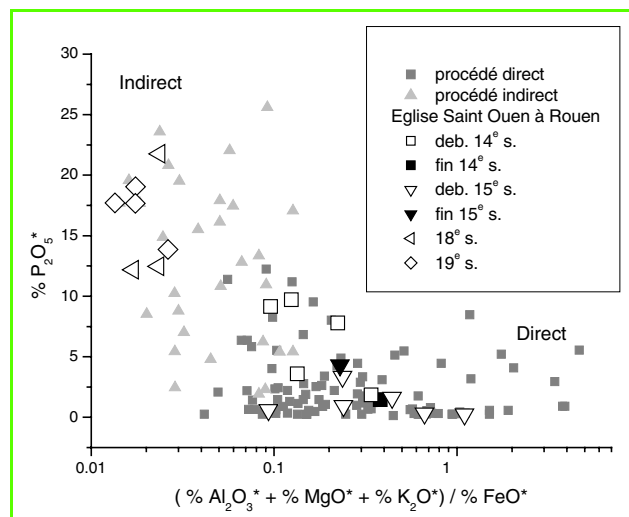


Figure 4 - Diagramme multiparamétrique distinguant les procédés direct et indirect.

Chaque point représente la composition moyenne pondérée de 50 inclusions d'un objet analysé. Les points grisés sont obtenus à partir d'un corpus de référence d'objets issus de manière certaine de l'un ou l'autre des procédés. Les autres points ont été obtenus en analysant des inclusions d'objets provenant de l'Église Saint-Ouen à Rouen [1].

conduisant à la dégradation rapide de nombreux vestiges du patrimoine archéologique, sont fréquemment observés.

Des travaux ont été développés pour tenter d'identifier la cause de ces dégradations et ont conclu que ces phases chlorées pouvaient réagir chimiquement, du fait de l'accroissement de la pression partielle d'oxygène associé à des mauvaises conditions de conservation et libérer leurs anions  $\text{Cl}^-$ , provoquant ainsi une augmentation des cinétiques de corrosion [2]. Pour résoudre ce problème, depuis plus de vingt ans, les objets ferreux issus de fouilles archéologiques sont placés dans des bains chimiques alcalins, à base de soude et de sulfite de sodium, afin d'extraire le chlore (« traitement de déchloruration ») présent au sein des produits de corrosion, permettant ainsi d'assurer la sauvegarde des objets ferreux archéologiques sur le long terme. Cependant, certains points concernant la nature des phases chlorées en présence, leur processus de formation et leur rôle exact dans les phénomènes de corrosion accélérée observés lors de leur exhumation font toujours l'objet de nombreuses controverses au sein de la communauté impliquée dans la conservation de ce patrimoine [2-3]. Aussi était-il important d'apporter des éléments de réponse sur l'ensemble de ces points, en particulier pour permettre une optimisation des traitements de conservation.

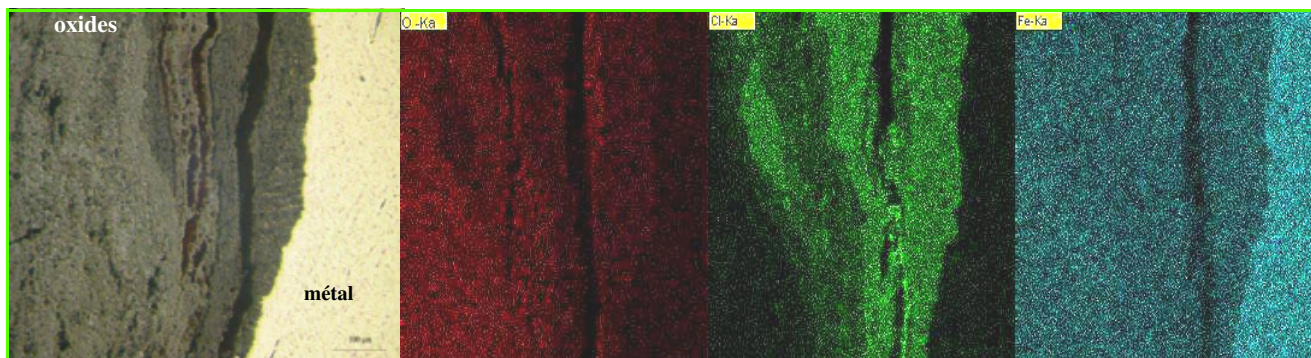


Figure 5 - Microscopie optique (à gauche) et cartographies X EDS-MEB respectivement pour les raies  $\text{K}\alpha$  de l'oxygène, du chlore et du fer obtenues sur une coupe transversale d'un échantillon contenant des phases chlorées [4].

Dans ce but, une stratégie analytique a été développée, consistant dans un premier temps à analyser les faciès de corrosion sur des objets archéologiques pour obtenir une identification précise des phases chlorées. Des hypothèses ont pu ainsi être proposées sur leur mécanisme de formation. Dans un second temps, sur ces mêmes phases préparées synthétiquement, un travail d'analyse structural a été mis en œuvre. Il avait pour finalité d'obtenir des informations sur la position du chlore au sein de la structure de ces phases et sur la possibilité de libérer ces anions, soit au cours des processus de corrosion observés post fouille, soit au cours des traitements en bains chimiques.

### Identifier et localiser les phases chlorurées et leurs mécanismes de formation

L'analyse d'échantillons issus d'objets archéologiques a permis de mettre en évidence que les phases chlorées pouvaient apparaître même pour des teneurs très faibles d'ions chlore dans le milieu environnant (de l'ordre de la dizaine de ppm). Les faciès caractérisés par MEB-EDS montrent clairement la présence exclusive de chlore à l'interface métal/produits de corrosion (figure 5). Par ailleurs, cette couche de produits de corrosion chlorés n'est jamais continue autour de l'objet.

L'utilisation de techniques de caractérisation spécifiques ( $\mu$ Raman\*,  $\mu$ XRD sur anode tournante et rayonnement synchrotron et  $\mu$ XAS\*) [4] a permis de révéler que les fortes teneurs en chlore étaient associées à la présence de deux phases : l'akaganéite ( $\beta$ -FeOOH, pouvant contenir jusqu'à 12 % masse de chlore), oxyhydroxyde de fer III couramment répertorié dans la littérature, et un hydroxychlorure ferreux ( $\beta$ -Fe<sub>2</sub>(OH)<sub>3</sub>Cl – contenant 20 % masse de chlore) dans lequel le fer est à la valence II [5]. Cette phase n'avait jamais été identifiée et ceci n'a été rendu possible que par la mise en œuvre couplée de techniques d'analyse structurale et élémentaire à l'échelle micrométrique [4, 6].

La précipitation discontinue de ces phases chlorées à l'interface métal/produits de corrosion implique nécessairement une accumulation du chlore lors du processus de corrosion dans des zones bien distinctes en fond de pores, près du métal. Or cette accumulation ne peut être expliquée que par un découplage des réactions anodiques et cathodiques au sein de la couche de produits de corrosion. Deux hypothèses peuvent alors être envisagées [7] :

- au cours de la réaction anodique, les électrons libérés se déplacent au sein du métal et participent à la réduction de l'oxygène dans une zone déconnectée de celle où se produit la réaction anodique ;
- une phase conductrice connectée au métal permet de transporter des électrons au sein de la couche. Ces électrons vont alors pouvoir participer à la réduction de l'oxygène au sein même des produits de corrosion.

La seconde hypothèse s'explique si par exemple un liseré de magnétite, présent dans les produits de corrosion, est connecté au métal. Ce type de liseré a couramment été observé dans les études des couches de produits de corrosion [8-10]. De plus, des expériences de remise en corrosion d'objets archéologiques dans des milieux avec traceurs <sup>18</sup>O et localisation de cet oxygène 18 sur coupe transversale de l'objet à l'aide de la microsonde nucléaire ont confirmé que la réaction cathodique, si elle était majoritairement localisée à l'interface métal/oxyde, pouvait, en présence de cette magnétite, être observée dans la couche de produits de corrosion [11].

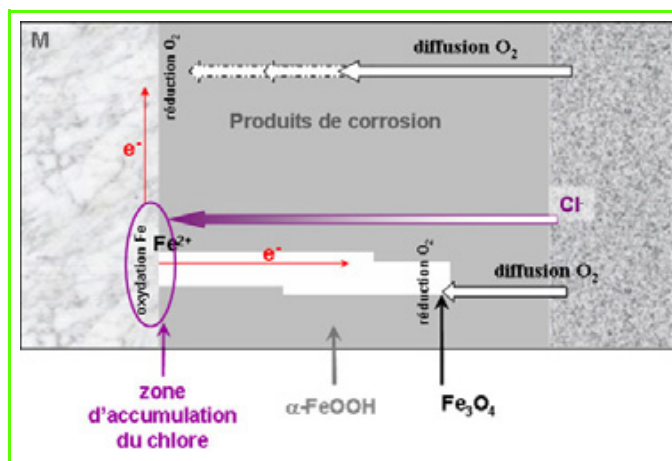


Figure 6 - Mécanismes d'accumulation du chlore à l'interface métal/produits de corrosion [7].

En libérant des électrons, l'oxydation du fer à l'interface métal/oxyde va conduire à générer à cette interface une accumulation d'ions Fe<sup>2+</sup>, dont l'hydrolyse en Fe(OH)<sub>2</sub> mène à une diminution de pH. Cela provoque donc à l'interface une accumulation de charges positives. Afin de préserver l'électroneutralité, une migration vers cette interface des ions chlorures, très mobiles et présents dans l'eau des pores, peut être envisagée. L'ensemble de ces mécanismes, décrit sur la figure 6, permet d'expliquer que la couche interfaciale chlorée n'est jamais continue sur les objets archéologiques. Au cours du temps, l'oxydation partielle des phases chlorées à base de Fe(II) provoque la formation de phases contenant des cations au degré d'oxydation III comme l'akaganéite.

### Étudier la structure des phases chlorées

Parmi l'ensemble des phases chlorées identifiées au sein des produits de corrosion, l'akaganéite  $\beta$ -FeOOH a souvent été considérée comme l'unique responsable des phénomènes de corrosion observés après exhumation. Des travaux antérieurs ont en effet suggéré que le chlore contenu dans la structure cristalline de ce composé pouvait être libéré en présence d'un électrolyte et de ce fait favoriser l'accélération des cinétiques de corrosion des objets [2]. La vérification de cette hypothèse est particulièrement importante pour évaluer l'action du traitement en bains chimiques permettant l'extraction du chlore lors des restaurations.

Afin de préciser ces points, une akaganéite de synthèse a été préparée par hydrolyse d'une solution de FeCl<sub>3</sub>. L'analyse par la méthode de Rietveld du diagramme de diffraction des rayons X (acquisitions en géométrie haute résolution effectuées à l'European synchrotron radiation facility (ESRF) sur la ligne D2AM) de la poudre confirme que  $\beta$ -FeOOH cristallise dans une structure dérivée de celle de la Hollandite, de type monoclinique et de groupe d'espace I 2/m [12-13] (figure 7). Cette structure génère des tunnels au sein desquels les atomes de chlore sont localisés. L'insertion d'atomes de chlore au sein de la structure nécessite l'addition d'atomes d'hydrogène afin de respecter la neutralité électrique au sein du composé. Ces H supplémentaires sont liés à certains oxygènes entourant les atomes de fer. Ces liaisons O-H sont dirigées vers l'intérieur des tunnels où sont localisés les atomes de chlore.

L'étude du caractère labile du chlore au sein de cette structure a été effectuée en procédant à des lavages

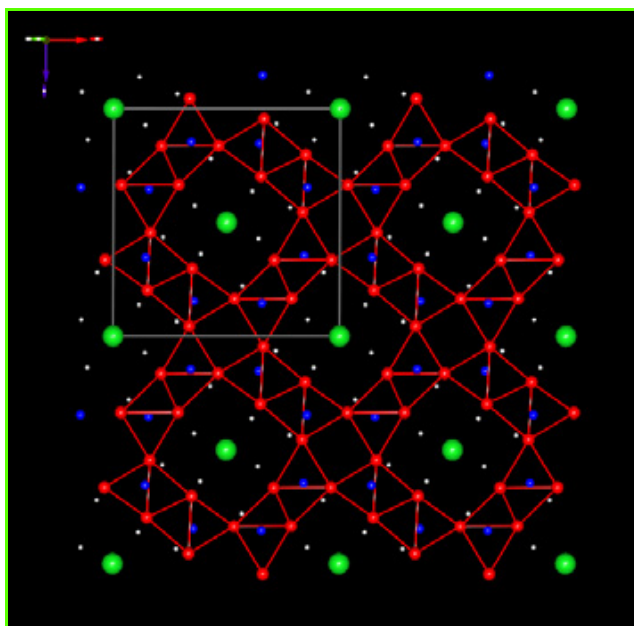


Figure 7 - Structure de l'akaganéite.

Les atomes de fer (bleu) sont insérés dans des octaèdres formés par six atomes d'oxygène (rouge) et/ou groupements hydroxyles. Ces octaèdres sont accolés entre eux par une arête pour former des chaînes parallèles à l'axe b. Ces doubles chaînes partagent des sommets d'octaèdres avec les doubles chaînes adjacentes. Les atomes d'hydrogène sont représentés en blanc, les chlore en vert.

successifs de la poudre de synthèse dans de l'eau déminéralisée. Des prélèvements de poudre effectués après les différents lavages ont été également étudiés par XRD haute résolution (figures 8 et 9). L'examen des différentes raies de diffraction sur les diagrammes montre que la variation de la teneur en chlore n'affecte que les paramètres a et c (perpendiculaires aux tunnels) et non le paramètre b (dans l'axe des tunnels).

Lors de l'étude par la méthode de Rietveld du diffractogramme de poudre de l'échantillon à 12 % de chlore (données EDS), le taux d'occupation de cet élément a été affiné. Les résultats obtenus montrent que cet échantillon contient uniquement 6,7 % de chlore dans la structure. La différence avec les données EDS indique que près de la moitié du chlore contenu dans la poudre est en fait adsorbé à la surface des cristallites. Une analyse similaire effectuée sur un échantillon traité (aka9) conduit à un taux d'atomes de chlore présent dans la structure de 5,8 %. Ce résultat proche de celui mesuré par EDS pour cette même poudre révèle que la totalité du chlore adsorbé a pu être éliminée au cours du lavage (figure 9).

Ces résultats mettent donc en évidence qu'une part importante des atomes de chlore susceptibles d'être libérés, soit lors du processus de corrosion soit au cours d'un traitement en bains, ne provient pas de la structure. De plus, il apparaît que le traitement a une influence relativement faible sur le processus d'extraction du chlore présent au sein de la structure de  $\beta$ -FeOOH puisqu'au cours de nos expérimentations, le taux de chlore de structure a diminué de moins d'un pourcent. Ces résultats sont en accord avec ceux obtenus par Ståhl *et al.* [13] qui ont montré, sur la base d'analyses thermogravimétriques, que la structure de l'akaganéite est stabilisée par la présence de chlore et que cette phase, une fois formée, n'a pas une action prépondérante sur les processus de corrosion observés après exhumation.

Ces données sont de première importance pour permettre l'optimisation des traitements de déchloration, puisqu'il a été montré que les anions  $\text{Cl}^-$  extraits lors des traitements en bains chimiques provenaient principalement de processus de désorption du chlore de surface. À l'inverse de l'akaganéite, le rôle joué dans les phénomènes de corrosion par la phase chlorée contenant du fer II identifiée dans le cadre de ces travaux doit être beaucoup plus important ; sa structure est actuellement en cours d'étude.

## Conclusion

À travers ces deux exemples de recherches développées sur des matériaux ferreux, il apparaît que la mise en œuvre de techniques d'analyse multi-échelles, de manière couplée, permet de répondre à des questions liées à l'histoire des techniques et à la préservation du patrimoine. Nous avons aussi voulu démontrer qu'une recherche efficace dans ce domaine ne peut se contenter de l'examen isolé de quelques objets et de leur description. Pour arriver à des résultats satisfaisants, elle doit au contraire être réalisée sur des corpus importants d'échantillons. Ces travaux de recherche témoignent également de la nécessité de développer et conforter une discipline à part entière : la science des

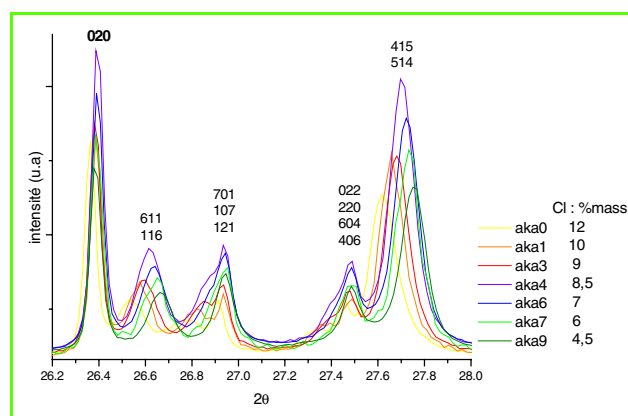


Figure 8 - Diffractogrammes acquis en géométrie haute résolution (ESRF - D2AM) des poudres d'akaganéite à différentes teneurs en chlore.

Domaine angulaire : 26-28°. Raie 020 : caractéristique du paramètre de maille b ; autres raies (plans h0l, hk0, 0kl, hkl) liées aux paramètres a, b et c.

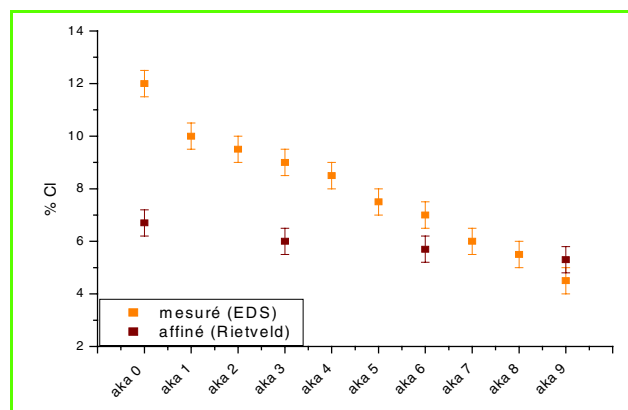


Figure 9 : Teneurs en chlore dosées par EDS et taux d'occupation de la structure déterminés par la méthode de Rietveld de différentes poudres d'akaganéite après lavages successifs (72 h/lavage).



matériaux du patrimoine, dont le pari actuel est de poser les problématiques et de tenter de les résoudre en convoquant les techniques adaptées et au besoin les grands instruments. L'une des tâches des praticiens de cette discipline est également de mettre en place un dialogue exigeant avec les spécialistes de l'archéologie, de l'histoire, de la conservation et de la restauration, afin de traduire leurs besoins spécifiques en problématiques de recherche sur les matériaux. Des échanges réguliers entre les spécialistes des sciences humaines et des sciences des matériaux permettent ainsi d'obtenir des résultats directement exploitables dans le cadre de la connaissance et de la préservation du patrimoine. Ainsi à ce jour, la diffusion du procédé indirect peut être étudiée parce qu'un travail important en amont a été réalisé. De même, il est maintenant envisageable d'optimiser les traitements de déchloration des objets archéologiques car une meilleure connaissance du comportement du chlore au sein des phases constitutives des produits de corrosion a été rendue possible. Ces démarches spécifiques pourront à l'avenir servir de modèle pour d'autres études (provenance des matériaux ferreux archéologiques, diagnostic de certaines formes de corrosion, etc.).

Enfin, précisons que ces études consacrées aux matériaux archéologiques, et notamment à leur dégradation à très long terme, donnent des informations précieuses concernant le comportement de systèmes complexes sur des durées multiséculaires. Actuellement, ces données, impossibles à atteindre autrement, sont intégrées dans les programmes de prévision du comportement de matériaux utilisés, par exemple, pour le stockage de très longue durée [14].

## Remerciements

Les auteurs remercient l'ensemble des archéologues ayant fourni les objets d'étude, et notamment Danielle Arribet-Derouin, Christophe Colliou et Armelle Querrien, ainsi que les spécialistes des différentes techniques analytiques : Ludovic Bellot-Gurlet, Pierre Chevallier, Jean Susini, Éric Dooryhee, Jean-Louis Hodeau, Pierre Lagarde et Pascal Berger. Ces études ont été en partie financées par l'Agence Nationale de la Recherche (projet ACEUR), le GdR ChimArt 2 du CNRS et le Programme national de recherche en conservation du Ministère de la Culture.

## Références

- [1] Dillmann P., L'héritier M., Slag inclusion analyses for studying ferrous alloys employed in French medieval buildings. Supply of materials and diffusion of smelting processes, *Journal of Archaeological Science*, **2007**, *34*, p. 1810.
- [2] Selwyn L.S., Sirois P.J., Argyropoulos V., The corrosion of excavated archaeological iron with details on weeping and akaganeite, *Studies in Conservation*, **1999**, *44*, p. 217.
- [3] Turgoose S., Post-excavation changes in iron antiquities, *Studies in Conservation*, **1982**, *27*, p. 97.
- [4] Reguer S., Dillmann P., Mirambet F., Susini J., Lagarde P., Studies of the corrosion mechanisms related to the presence of chlorine on the archaeological ferrous artefacts. Contribution of the local and structural characterisation, *Applied Physics A*, **2006**, *83*, p. 189.

- [5] Reguer S., Neff D., Bello-Gurlet L., Dillmann P., Deterioration of iron archaeological artefacts:  $\mu$ Raman investigation on chlorinated phases, *Journal of Raman Spectroscopy*, **2007**, *38*, p. 389.
- [6] Reguer S., Dillmann P., Mirambet F., Susini J., Contribution of the local and structural characterisation for studies of the corrosion mechanisms related to the presence of chlorine on the archaeological ferrous artefacts, *Corrosion of Metallic Heritage Artefacts: Investigation, Conservation and Prediction for Long Term Behaviour*, Vol. 48, P. Dillmann et al. (eds), Woodhead Publishing, **2007**.
- [7] Reguer S., Dillmann P., Mirambet F., Buried iron archaeological artefacts: corrosion mechanisms related to the presence of Cl-containing phases, *Corrosion Science*, **2007**, *49*, p. 2726.
- [8] Neff D., Dillmann P., Bellot-Gurlet L., Béranger G., Corrosion of iron archaeological artefacts in soil: characterisation of the corrosion system, *Corrosion Science*, **2005**, *47*, p. 515.
- [9] Neff D., Dillmann P., Decostes M., Beranger G., Corrosion of iron archaeological artefacts in soil: estimation of the average corrosion rates involving analytical techniques and thermodynamic calculations, *Corrosion Science*, **2006**, *48*, p. 2947.
- [10] Neff D., Vega E., Dillmann P., Bellot-Gurlet L., Descostes M., Béranger G., Contribution of iron archaeological artefacts to the estimation of average corrosion rates and the long term corrosion mechanisms of low carbon steel buried in soil, *Corrosion of Metallic Heritage Artefacts: Investigation, Conservation and Prediction for Long Term Behaviour*, P. Dillmann et al. (eds), Woodhead Publishing, **2007**.
- [11] Vega E., Berger P., Dillmann P., A study of transport phenomena in the corrosion products of ferrous archaeological artefacts using  $^{18}\text{O}$  tracing and nuclear microprobe analysis, *Nuclear Instruments and Methods B*, **2005**, *240*, p. 554.
- [12] Post J.E., Heaney P.J., Dreele R.B.V., Hanson J.C., Neutron and temperature resolved synchrotron X ray powder diffraction study of akaganeite, *American Mineralogist*, **2003**, *88*, p. 782.
- [13] Stahl K., Nielsen K., Jiang J., Lebeck B., Hanson J.C., Norby P., Lanshot J.V., On the akaganeite crystal structure, phase transformations and possible role in post-excavational corrosion of iron artifacts, *Corrosion Science*, **2003**, *45*, p. 2563.
- [14] Franco M.D., Gras J.-M., Moncouyoux J.-P., Les matériaux et le stockage des déchets nucléaires, *RGN*, mai-juin **1996**, *3*, p. 27.



P. Dillmann

### Philippe Dillmann

est chargé de recherche au Laboratoire Pierre Süe, CEA Saclay<sup>1</sup>.

### François Mirambet

est ingénieur de recherche au Ministère de la Culture, Laboratoire de Recherche des Monuments Historiques<sup>2</sup>.

### Solenn Reguer

est post-doctorante au synchrotron SOLEIL<sup>3</sup>.

### Maxime L'Héritier

est post-doctorant au Laboratoire Pierre Süe, CEA Saclay<sup>1</sup>.



F. Mirambet



S. Reguer



M. L'Héritier

<sup>1</sup> IRAMAT CNRS UMR5060 et Laboratoire Pierre Süe, CEA/CNRS UMR 9956, CEA Saclay, 91191 Gif-sur-Yvette Cedex.

Courriels : philippe.dillmann@cea.fr, maxime.lheritier@cea.fr

<sup>2</sup> LRMH, 29 rue de Paris, 77420 Champs-sur-Marne.

Courriel : francois.mirambet@culture.gouv.fr

<sup>3</sup> Synchrotron SOLEIL, Division expérience, ligne DIFFABS, L'Orme des Merisiers Saint-Aubin, BP 48, 91192 Gif-sur-Yvette Cedex. Courriel : solenn.reguer@synchrotron-soleil.fr