



HAL
open science

Déchloruration des objets archéologiques ferreux par le processus de stabilisation subcritique. Caractérisations physico-chimiques des systèmes transformés

Marine Bayle

► **To cite this version:**

Marine Bayle. Déchloruration des objets archéologiques ferreux par le processus de stabilisation subcritique. Caractérisations physico-chimiques des systèmes transformés. Chimie-Physique [physics.chem-ph]. Université Pierre et Marie Curie - Paris VI, 2015. Français. NNT : 2015PA066656 . tel-01366638

HAL Id: tel-01366638

<https://theses.hal.science/tel-01366638>

Submitted on 15 Sep 2016

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.



UNIVERSITE PIERRE ET MARIE CURIE PARIS VI

Ecole Doctorale 397

THESE

par

Marine BAYLE

Présentée en vue de l'obtention du grade de

Docteur en Physique et Chimie des Matériaux

**Déchloruration des objets archéologiques ferreux par le
processus de stabilisation subcritique**

Caractérisations physico-chimiques des systèmes transformés

Soutenance prévue le 8 octobre 2015, devant la commission d'examen :

Hazemann Jean-Louis	Rapporteur
Mirambet François	Rapporteur
Bellot-Gurlet Ludovic	Examineur
Bertholon Régis	Examineur
Gonzalez-Pereyra Nestor	Examineur
Neff Delphine	Directrice de thèse
De Viviés Philippe	Co-encadrant de thèse

Sommaire

Sommaire

Introduction générale	8
------------------------------------	---

Chapitre 1 : Contexte et état de l'art	12
---	----

1. Contexte	12
1. Phénomènes de corrosion des objets archéologiques en fer	12
i. Réactivités des phases de produits de corrosion en conditions ambiantes	12
ii. Occurrence et formation des phases chlorurées	15
1. Profil de corrosion sous-marin	15
2. Profil de corrosion terrestre	16
2. Problématique du chlore dans le domaine de la conservation des objets archéologiques en fer ...	18
i. Mécanismes de dégradation des couches chlorurées	18
ii. Akaganéite	20
iii. Déchloruration des objets archéologiques en fer par les techniques traditionnelles	22
2. Procédé de stabilisation subcritique des objets archéologiques en fer	24
1. Principe	24
i. Description des conditions subcritiques	24
ii. Propriétés des fluides en conditions hydrothermales	24
2. La déchloruration en conditions subcritiques	28
i. Apport de la stabilisation subcritique	28
ii. Description des paramètres du traitement	29
1. pH et solution alcaline	29
2. Température	30
3. Pression	31
4. Débit de solution	31

3. Transformations physico-chimiques induites lors des traitements de déchloruration par bain chimique	33
1. Conditions ambiantes	33
i. Bilan des transformations de phases	33
1. Hydroxychlorure de fer II	33
2. Oxyhydroxydes de fer	35
3. Carbonates et sulfures de fer	37
ii. Transformations physiques des couches de produits de corrosion	38
2. Conditions subcritiques	39
i. Nature des transformations de phases	39
ii. Intégrité des objets traités	40
4. Système Fe-H ₂ O en conditions de pression-température	43
1. En atmosphère/sous vide	43
2. En solution	45
5. Problématique	49

Chapitre 2 : Méthodologie, Corpus et techniques expérimentales	54
1. Méthodologie	55
2. Corpus.....	58
1. Objets archéologiques.....	58
i. Site archéologique sous-marin : Les Saintes-Maries-de-la-Mer.....	58
ii. Site subaquatique : Arles-Rhône-3.....	59
iii. Site terrestre : Le Castellet	61
2. Systèmes modèles	62
3. Préparation des échantillons.....	62
3. Protocoles de traitement subcritique	64
1. Prototype A-CORROS®	64
i. Description.....	64
ii. Protocole	65
2. Cellule en système fermé	67
4. Techniques d'analyses expérimentales.....	69
1. Techniques de microscopie et analyse élémentaire	69
i. Microscope optique.....	69
ii. Microscopie électronique à balayage et analyse par spectroscopie à dispersion en énergie	69
2. Analyses structurales avant et après traitement	70
i. Spectroscopie Raman	70
ii. Diffraction des rayons X.....	71
1. Générateur X à anode tournante	72
2. Ligne de lumière DiffAbs (synchrotron SOLEIL).....	73
3. Analyses structurales avec suivi in-situ par spectroscopie d'absorption des rayons X.....	77
4. Analyses des propriétés physiques	78
i. Porosimétrie à intrusion de mercure	78
ii. Analyses texturales par adsorption-désorption BET	79

Chapitre 3 : Résultats	84
1. Etude de cas : transformation de profils de produits de corrosion archéologiques.....	84
1. Profils de type Fe II.....	85
i. Profil sous-marin en sortie de fouilles.....	85
1. Observations générales macroscopiques.....	85
2. Suivi du traitement de déchloruration.....	86
3. Profil de produits de corrosion avant traitement.....	87
4. Profil de produits de corrosion après traitement.....	89
5. Bilan comparatif.....	90
ii. Profil subaquatique en conditions désaérées.....	91
1. Observations générales macroscopiques.....	91
2. Profil de produits de corrosion avant traitement.....	93
3. Profil de produits de corrosion après traitement.....	95
4. Bilan comparatif.....	98
2. Profil de type Fe III.....	99
i. Profil terrestre.....	99
1. Observations générales macroscopiques.....	99
2. Profil de produits de corrosion avant traitement.....	101
3. Profil de produits de corrosion après traitement.....	103
4. Bilan comparatif.....	105
ii. Profil sous-marin avec stockage en conditions ambiantes non régulées.....	106
1. Observations générales macroscopiques.....	106
2. Profil de produits de corrosion avant traitement.....	107
3. Profil de produits de corrosion après traitement.....	109
4. Bilan comparatif.....	111
iii. Fragments isolés de couches de produits de corrosion.....	113
1. Transformations de phases de produits de corrosion.....	113
2. Evolution des paramètres physiques du mélange.....	115
3. Bilan.....	116
2. Etude des systèmes modèles.....	118
1. Description des systèmes sélectionnés et objectifs.....	118
2. Transformations des phases de synthèse en conditions subcritiques.....	118

i.	Nature chimique des transformations de phases	118
ii.	Evolutions des caractéristiques morphologiques et physiques	120
1.	Phases d'oxydes de fer synthétiques	121
2.	Phases d'oxyhydroxydes de fer synthétiques	122
3.	Transformation de l'akaganéite archéologique en conditions subcritiques	126
ii.	Morphologie et composition élémentaire	126
iii.	Transformations physiques	127
4.	Caractéristiques structurales et tailles de cristallites des phases issues de la transformation	129
i.	Phases néoformées à l'issue du traitement subcritique	130
ii.	Phases d'oxyhydroxydes de fer non transformées	131
5.	Bilan des transformations	132
3.	Transformation de l'akaganéite : influence des conditions expérimentales	134
1.	Transformation de l'akaganéite de synthèse	134
i.	Suivi in-situ de la transformation	134
1.	Transformation à 180°C.....	134
2.	Influence de la montée en température	136
1.	Description de l'expérience	136
2.	Suivi in-situ	137
3.	Analyses après traitement des phases formées.....	139
ii.	Influence de la durée de traitement sur la phase formée.....	140
iii.	Bilan	141
2.	Transformation de l'akaganéite archéologique	142
i.	Description du système	142
ii.	Evolution quantitative globale	143
iii.	Analyses locales de la coupe transversale.....	143
1.	Nature et distribution des phases	143
2.	Répartition en composition élémentaire	146
3.	Interface de transformation	147
iv.	Morphologies de transformation de l'akaganéite archéologique	148
v.	Evolution structurale des phases à l'échelle micrométrique	152
1.	Evolution structurale de l'akaganéite archéologique.....	152
2.	Evolution de l'hématite formée	153
vi.	Bilan	154

Chapitre 4 : Discussion	158
1. Bilan des transformations de phases en conditions de traitement subcritique	159
1. Influence du degré d'oxydation des phases d'origine sur la nature de la transformation	160
i. Systèmes archéologiques	160
ii. Systèmes modèles	162
2. Réactivités des phases en conditions de traitement subcritique.....	163
i. Influence de la température de traitement	164
ii. Influence de la surface spécifique sur les cinétiques de transformation de phases.....	165
iii. Influence de la morphologie de la phase	169
2. Mécanismes de transformation de l'akaganéite.....	171
3. Evolution des faciès des systèmes modèles et archéologiques lors des transformations de phases.	178
1. Morphologie des particules à l'issue du traitement subcritique	178
2. Influence de la porosité locale d'un système	179
3. Evolution des couches de produits de corrosion du fer archéologique.....	182
i. Front de dissolution.....	182
ii. Porosité et hétérogénéité de distribution de phases.....	184
4. Apport de la stabilisation en conditions subcritiques	188
1. Identification des paramètres majeurs	188
2. Traitement des objets sous-marins de « type Fell »	188
3. Traitement des objets chlorurés de « types Fe III »	190
Conclusion	192
Références	196
Liste des figures	204
Liste des tableaux	212
Annexe 1 : Structure des échantillons d'akaganéite	216
Annexe 2 : Bilan des traitements subcritiques	218
Annexe 3 : Affinements de Rietveld	219

Introduction générale

La découverte de nouveaux sites archéologiques met au jour un grand nombre d'objets ferreux issus du mobilier archéologique. Mais, de la fouille au musée, le patrimoine métallique ferreux est soumis à de nombreuses transformations. Parmi les types d'objets qu'il est possible de retrouver, le matériel archéologique ferreux fait partie d'une famille de matériaux particulièrement sensibles. Pendant des siècles, ce mobilier archéologique est resté enfoui dans un environnement stable et a subi progressivement les méfaits du temps. Les conditions de température, de teneur en oxygène mais aussi la présence de sels marins ont influencé l'évolution des objets ferreux dans leur environnement archéologique.

Lors de la mise au jour, un changement brutal des conditions environnementales peut avoir des répercussions irréversibles. En effet, lors de la remise à l'air des objets au moment de la fouille, des transformations physico-chimiques peuvent rapidement avoir lieu au sein des couches de produits de corrosion. Si aucune intervention n'est effectuée, des transformations macroscopiques néfastes pour l'objet sont observées.

Les recherches préalables menées sur les causes de dégradation des couches de produits de corrosion des objets archéologiques en fer lors de leur remise à l'air ont montré que certaines phases formées en contexte archéologique sont très réactives au contact de l'atmosphère et en présence de chlore.

Afin de limiter ces importantes transformations, des traitements de stabilisation sont effectués. Le développement des techniques de stabilisation adossé à des techniques de caractérisations fines des matériaux du patrimoine permet aujourd'hui de mieux comprendre les processus de transformation impliqués lors des traitements de stabilisation.

Dans le cadre de la conservation du patrimoine métallique ferreux issu de différents contextes archéologiques, des études sont aujourd'hui menées au sein de la société A-CORROS Expertise et du Laboratoire Archéomatériaux et Prédiction de l'Altération (CEA Saclay) afin de limiter ces transformations. Un traitement particulier basé sur les techniques de stabilisation par bain chimique, a été mis au point par le Centre de Conservation de Clemson (USA) et est aujourd'hui en cours de développement par la société A-CORROS Expertise. Ce traitement qui utilise les propriétés de transport des fluides en conditions de pression et de température est au centre de cette étude. Celle-ci est consacrée à la description des phénomènes physico-chimiques de transformation présents au sein des couches de produits de corrosion pendant le traitement de stabilisation subcritique.

Ce manuscrit présente l'ensemble des expérimentations et réflexions menées autour de ce projet. Il est divisé en quatre chapitres.

Le chapitre 1 est dédié à la revue d'état de l'art sur les processus engendrés de transformation de faciès de corrosion au cours de traitement de stabilisation. Des précisions concernant la description du traitement subcritique ainsi que de l'impact de ces conditions sur les propriétés physiques de la solution sont également apportées. Au regard de ces données bibliographiques, la problématique est énoncée.

Ensuite, le corpus d'objets sélectionnés ainsi que la méthodologie employée dans le cadre de la description des faciès de corrosion, est décrite au chapitre 2.

Le troisième chapitre, présente quant à lui les résultats obtenus en deux parties. La première présente plusieurs études de cas de transformations de faciès de corrosion archéologiques en fonction de l'environnement d'enfouissement d'origine des objets considérés et des paramètres du traitement subcritique. La seconde est consacrée à la description des mécanismes de transformations physico-chimiques des phases présentes dans les couches de produits de corrosion archéologiques avec une approche paramétrique à partir de systèmes modèles.

Enfin, le chapitre 4 permet de faire le bilan des résultats obtenus et de les discuter afin de proposer des hypothèses de mécanismes de transformation des phases d'intérêt. Cette discussion aboutit à des propositions en vue d'améliorer les processus de stabilisation du mobilier archéologique ferreux, avant de conclure sur l'ensemble de cette étude.

Chapitre 1 :

Contexte et état de l'art

Chapitre 1 : Contexte et état de l'art

1. Contexte

1. Phénomènes de corrosion des objets archéologiques en fer

Les caractéristiques physico-chimiques de l'environnement dont est issue le mobilier archéologique ferreux influencent les mécanismes de corrosion ainsi que la nature des phases formées. De nombreuses recherches, dans le cadre de la conservation du patrimoine mais aussi celui de la compréhension des processus de corrosion du fer, ont permis de mettre en évidence la corrélation des phases formées avec les paramètres du milieu comme la teneur en oxygène, la composition du milieu en présence (chlore, carbonates), le potentiel, le pH ou encore d'organismes vivants dans le cadre de la corrosion bactérienne.

i. Réactivités des phases de produits de corrosion en conditions ambiantes

Plusieurs auteurs ont étudié la formation des produits de corrosion du fer en milieu aqueux dans le cadre de la conservation des objets archéologiques. Le Tableau 1 regroupe une sélection de composés souvent mis en évidence dans les couches de produits de corrosion du fer archéologique et certaines de leurs caractéristiques (degré d'oxydation, densité) [1, 2].

Tableau 1 : Certains composés issus de la corrosion du fer, données obtenues à partir de [1-4].

Phase	Formule	Degré d'oxydation	Densité (g.cm ⁻³)
Hématite	$\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$	III	5,18 - 5,30
Maghémite	$\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$	III	4,87 - 4,9
Magnétite	Fe_3O_4	II/III	5,17 - 5,19
Goethite	$\alpha\text{-FeOOH}$	III	4,30
Akaganéite	$\beta\text{-FeO}_{1-x}(\text{OH})_{1+x}\text{Cl}_x$	III	3,56
Lépidocrocite	$\gamma\text{-FeOOH}$	III	3
Ferrihydrite	$\text{FeOOH}, n\text{H}_2\text{O}$	III	3,8
Hydroxychlorure de fer	$\beta\text{-Fe}_2(\text{OH})_3\text{Cl}$	II	-
hibbingite	$\gamma\text{-Fe}_2(\text{OH})_3\text{Cl}$	II	3,04
Rouilles vertes (Cl ⁻)	$\text{Fe}^{\text{II}}_3\text{Fe}^{\text{III}}(\text{OH})_8\text{Cl}.n\text{H}_2\text{O}$	II/III	-
Rouilles vertes (SO ₄ ²⁻)	$\text{Fe}^{\text{II}}_4\text{Fe}^{\text{III}}_2(\text{OH})_8\text{SO}_4.n\text{H}_2\text{O}$	II/III	-
Sidérite	FeCO_3	II	3,93 - 3,96
Chukanovite	$\text{Fe}(\text{OH})_2\text{CO}_3$	II	3,60
Pyrite	FeS_2	II	4,8 - 5
Mackinawite	FeS	II	4,17
Greigite	Fe_3S_4	II/III	4,05 - 4,08

Selon la nature du milieu de corrosion, des phases d'oxydes, d'oxyhydroxydes peuvent se former. Cependant, en milieu carbonaté, anoxique des phases de carbonates de fer et sulfures de fer peuvent être issues des processus de corrosion.

Concernant les phases de types oxydes, hydroxydes et oxyhydroxydes de fer, Misawa et al. ont établi à partir de la phase d'hydroxyde de fer II, un schéma réactionnel permettant d'identifier les processus de formation

des produits d'oxydation du fer selon le pH, le taux d'oxygène dissous ainsi que les espèces présentes au sein du milieu [2]. Kergourlay, dans le cadre de l'étude des phénomènes de déchloruration de couches de produits de corrosion par bain chimique en conditions ambiantes effectue une revue des mécanismes de formation de phases en milieu chlorurée à partir des données de Refait et al., Genin et al. ainsi que Rémazeilles et al. [5-10]. La Figure 1 reprend le schéma obtenu par Kergourlay à partir des rapports de concentrations suivants : $R = \frac{[Fe^{2+}]}{[OH^-]}$ et $R' = \frac{[Cl^-]}{[OH^-]}$ [3, 11].

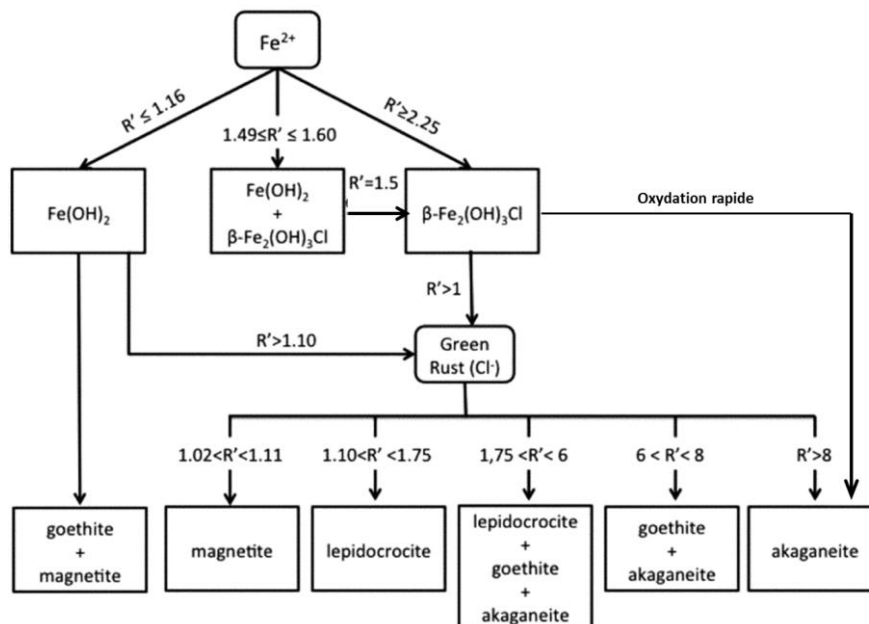


Figure 1 : Schéma de l'apparition des phases lors des processus d'oxydation du fer en milieu chloruré obtenu par Kergourlay [3], avec $R=R'/2$ et $[NaOH] = 0,4 \text{ mol.L}^{-1}$, d'après [11].

Ces phases de différents degrés d'oxydation présentent donc des réactivités variables et peuvent se réduire ou s'oxyder par des transformations solide-solide ou par dissolution-précipitation selon les conditions auxquelles elles sont exposées. Mais, d'autres paramètres gouvernent également leur réactivité et peuvent dépendre de leurs conditions de formation [1]. En effet, la forme mais aussi les tailles de particules et leur porosité sont des paramètres qui affectent leur surface spécifique et donc leur réactivité. Le Tableau 2 présente certains ordres de grandeurs de surfaces spécifiques mesurées par adsorption d'azote sur des phases d'oxydes et d'oxyhydroxydes de fer de synthèse et/ou naturelles. De façon générale, on note que ces phases présentent des gammes de valeurs de surfaces spécifiques très étendues, de l'ordre de quelques $\text{m}^2.\text{g}^{-1}$ à $700 \text{ m}^2.\text{g}^{-1}$. De plus, une différence de gammes de surface spécifique est observée pour les phases de schwermannite ($\text{Fe}_8\text{O}_8(\text{OH})_6\text{SO}_4$) et ferrihydrite ($\text{FeOOH}, n\text{H}_2\text{O}$) selon l'origine de la phase, formée en milieu naturel ou synthétisée en laboratoire. Par ailleurs, la phase d'oxyhydroxyde de fer chlorurée, akaganeite, peut présenter des valeurs de surfaces spécifiques très différentes selon la morphologie des particules. Les grains d'akaganeite peuvent croître sous formes somatoïdes et en baguettes [12, 13]. Rimmer rappelle que différentes formes de particules d'akaganeite peuvent être observées au sein des objets archéologiques

selon les conditions de pH [14]. Des particules somatoïdales peuvent présenter des surfaces spécifiques de l'ordre de quelques dizaines de $\text{m}^2.\text{g}^{-1}$ alors des morphologies en baguettes peuvent atteindre $150 \text{ m}^2.\text{g}^{-1}$ (Tableau 2).

Tableau 2 : Ordres de grandeur des surfaces spécifiques de certaines phases de produits d'oxydes et d'oxyhydroxydes de fer de différentes origines, d'après [1]

Phases	Surface spécifique ($\text{m}^2.\text{g}^{-1}$)
Goethite	8-200
Lépidocrocite	15-260
Akaganéite	20-60 (particules somatoïdales) 100-150 (particules baguettes)
Schwertmannite	240-320 (synthèse) 125-225 (naturelle)
ferrihydrite	100-700 (synthèse) 200-400 (naturelle)
hématite	5-100
magnétite	Jusqu'à 100
maghémite	8-130

La morphologie des particules mais aussi la cristallinité de la phase ont une influence sur sa réactivité. Atkinson et al. comparent le taux de transformation de l'akaganéite et montrent que la morphologie en baguettes présente une stabilité plus grande que celle précipitée en forme somatoïdale [15]. En ce sens, Thickett observe également des différences en comparant les transitions thermiques de phases naturelle et synthétique d'akaganéite [16]. Il montre qu'un pic endothermique est obtenu à 300°C dans le cas de l'akaganéite naturelle, alors que la température de 280°C est obtenue avec la phase de synthèse. Cependant, il tend à discuter ce résultat en précisant l'impact majeur de paramètres comme les différents teneurs en chlore ou la qualité d'adsorption de la phase selon les conditions de sa formation [16].

A nouveau, selon les conditions de synthèses et de formation, la cristallinité peut également influencer la transformation. Schwertmann compare plusieurs phases de goethite présentant des degrés de cristallinité variables ainsi que des surfaces spécifiques différentes. Une phase de faible cristallinité et de faible surface spécifique se transforme plus facilement en conditions fixées par rapport à une phase bien cristallisée et de faible surface spécifique [1, 17, 18]. Enfin, Navrotsky et al. comparent le comportement thermodynamique, en conditions ambiantes, de certains oxydes de fer (hématite, maghémite) et oxyhydroxydes de fer (akaganéite, lépidocrocite, goethite) et montrent la dépendance entre l'augmentation de l'enthalpie libre de formation et celle de la surface spécifique pour chacune de phases [19].

Au sein de profils de produits de corrosion archéologiques, les phases formées présentent donc des caractéristiques propres. Mais, la distribution des phases au sein de profils de produits de corrosion est également une des caractéristiques propres à l'objet et à l'environnement dans lequel celui-ci s'est corrodé. Afin d'étudier au mieux les couches de corrosion du fer archéologique, la notion de profil de corrosion est

présentée. Les profils étudiés soit en coupe transversale soit par abrasion progressive des couches font l'objet d'une méthodologie multiéchelle présentées plus particulièrement au Chapitre 2.1 [20-22]. Grâce à cette méthodologie, les systèmes de corrosion formés sur les objets archéologiques ont été décrits et ont permis de mettre en évidence la présence de phases chlorurées spécifiques selon l'origine archéologique et les conditions de stockage des objets à l'issue de la fouille.

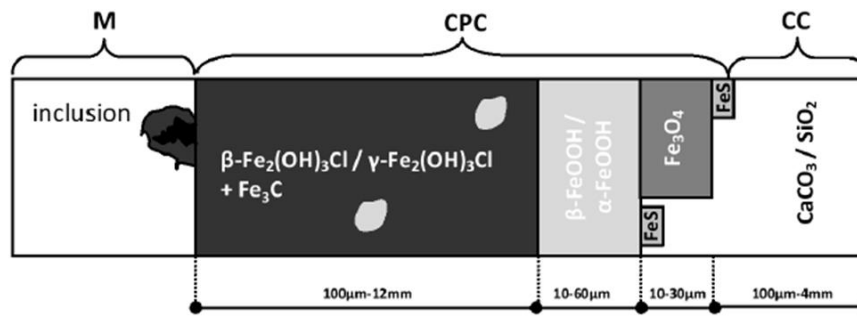
ii. Occurrence et formation des phases chlorurées

Certains types de milieux archéologiques permettent la formation de phases chlorurées de produits de corrosion. Les objets corrodés en milieu marin ainsi que les objets terrestres présentent des caractéristiques chimiques favorables à la formation de phases chlorurées. Les faciès de corrosion décrits par différents auteurs sont résumés ci-après.

1. Profil de corrosion sous-marin

Les profils de produits de corrosion des objets corrodés en milieu sous-marin ont tout d'abord été étudiés par North et Pearson, [23, 24]. Ceux-ci mettent en évidence de phases d'oxyhydroxydes de fer et des phases chlorurées de type oxychlorure de fer et chlorure ferrique hydraté. North montre alors que les couches de produits de corrosion peuvent se former en milieu marin dans des conditions de pH acides favorisant la précipitation de phases de fer II. Des teneurs en chlore comprises entre 18 et 33% sont mises en évidence et correspondent à la phase d'hydroxychlorure de fer $\beta\text{-Fe}_2(\text{OH})_3\text{Cl}$ [24]. Mais, d'autres analyses ont montré par la suite que certains objets issus de fouilles sous-marines sont constituées de phases de fer III (goethite, llépidocrocite et la phase chlorurée akaganéite, $\beta\text{-FeO}_{1-x}(\text{OH})_{1+x}\text{Cl}_x$ notamment) soulevant ainsi la question de la formation de ce type de phase en milieu sous-marin ou après la mise au jour de l'objet [25].

Plus récemment, l'analyse en coupe transversale d'objets issus de fouilles sous-marines notamment du site archéologique des Saintes-Maries-de-la-Mer dans le sud de la France a permis d'établir un profil type d'objets corrodés en milieu chloruré et anoxique [26, 27]. Les différents auteurs montrent par analyses par spectroscopie Raman et diffraction des rayons X la présence de trois zones. En externe, une couche de concrétion présente des éléments provenant du milieu extérieur comme la calcite (CaCO_3) et le quartz (SiO_2). Ensuite, en interne, la couche de produits de corrosion présente deux zones de porosité et densité variables. 90 à 95% de la couche est dense et est composée d'hydroxychlorures de fer $\beta\text{-Fe}_2(\text{OH})_3\text{Cl}$ et $\gamma\text{-Fe}_2(\text{OH})_3\text{Cl}$, contenant du chlore à des teneurs massiques comprises entre 18 et 22%. Au sein de cette couche dense mais également au contact de la couche de concrétion, Kergourlay identifie un fin liseré d'akaganéite à des teneurs massiques en chlore entre 8% et 12% et de goethite. A l'interface de la couche de concrétion, un fin liseré de magnétite de quelques dizaines de microns, Fe_3O_4 est identifiée ainsi que des sulfures de fer très localement. Enfin, des inclusions (Si, Ca, Al) provenant du métal et un carbure de fer, Fe_3C , cémentite sont présents dans la couche de produits denses [3].



M : métal ; CPC: couche de produits de corrosion ; CC: couche de concrétion

Figure 2 : Schéma du système de corrosion formé en milieu marin, proposé par Kergourlay, d'après [3].

La phase prépondérante des profils issus de fouilles sous-marines est la phase d'hydroxychlorure de fer II qui semble former une couche dense sur l'intégralité du profil de corrosion. La présence dans les zones externes de phases de fer III comme l'akaganéite interroge sur le moment de leurs formations pouvant être due à une oxydation d'une partie de la phase d'hydroxychlorure de fer II [2, 27].

Enfin, certains contextes archéologiques sous-marins sont favorables à la précipitation de phases de sulfures de fer. La Figure 2 présente la possibilité d'observer ce type de phases en externe des couches de produits de corrosion du fait de teneurs en soufre localisées au contact des zones de concrétions. Le contact des objets avec d'autres types de matériaux comme le bois conduit également à ce type de produits de corrosion. En effet, le bois au contact en se dégradant consomme l'oxygène présent et favorise le développement de bactéries sulfato-réductrices [28]. La formation de phases de sulfures de fer est un problème du point de vue de la conservation du mobilier archéologique, l'acidification des couches de produits de corrosion et du bois au contact accélère les processus de précipitation de sulfures de fer et l'hydrolyse de la cellulose [29].

2. Profil de corrosion terrestre

Les objets issus de fouilles terrestres ont montré des teneurs en chlore non négligeables au sein de leurs produits de corrosion. La description des systèmes de corrosion en coupe transversale des objets archéologiques a mis en évidence que les chlorurées sont particulièrement positionnées à l'interface de la couche de produits de corrosion avec le noyau métallique [30]. Neff et al. décrivent des profils présentant une phase chlorurée de degré III d'oxydation du fer, l'akaganéite mais également une phase de fer II plus souvent mise en évidence au sein de profils sous-marins, l'hydroxychlorure de fer II [30].

Par la suite, les mécanismes de formation des phases chlorurées au sein des profils terrestres ont fait l'objet de recherches menées par Reguer et al. [31, 32]. Les objets étudiés par Reguer proviennent majoritairement du site archéologique de Glinet, ancienne forge sidérurgique datée du 16^{ème} siècle. Ces systèmes de corrosion, également étudiés par Vega au cours de précédentes études [22] se sont formés d'abord dans des

conditions oxydantes. La précipitation de goethite, $\alpha\text{-FeOOH}$ a alors été favorisée dans ces conditions. Par la suite, l'appauvrissement en oxygène de la couche de produits denses et les conditions particulières du site de Glinet ont permis la précipitation de phases de carbonates de fer comme la sidérite FeCO_3 et la chukanovite $\text{Fe}(\text{OH})_2\text{CO}_3$. Ces objets ayant fait l'objets de nombreuses études [21, 22, 33] présentent donc des profils anoxiques carbonatés avec la présence de phases chlorurées en interne des couches de produits de corrosion.

Un classement des typologies correspondant à la nature des phases chlorurées en présence et à leur distribution au sein de la couche de produits de corrosion est alors proposé par Reguer et rappelé sur la Figure 3 [31].

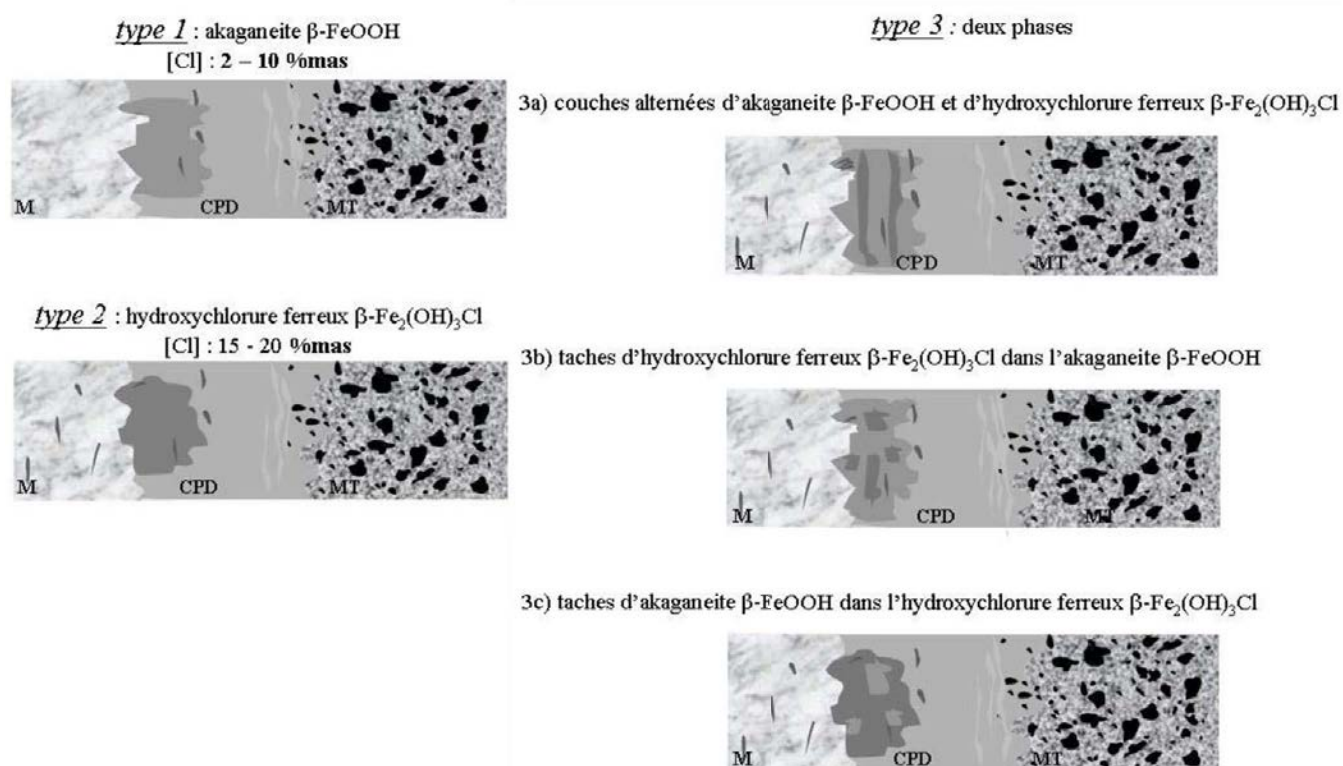


Figure 3 : Typologie des systèmes de corrosion formés en milieu terrestre et présentant des phases chlorées, d'après [31].

Reguer confirme la présence de deux types de phases de produits de corrosion chlorurées à l'interface avec le noyau métallique. Par des processus de diffusion, le chlore contenu dans le milieu archéologique (entre 4 et 20 ppm) pourtant présents à de faibles teneurs, s'accumule au contact du noyau métallique et permet la précipitation d'hydroxychlorure de fer II dans le cas d'une couche de produits denses très appauvrie en oxygène (type 2, Figure 3) [31]. Ensuite, deux phases chlorurées de degrés d'oxydation du fer II et III peuvent également être présentes de façon simultanée et former ainsi des profils mixtes (profil 3, Figure 3). La présence de fissures traversant ou non l'intégralité de la couche de produits denses et notamment la couche de $\beta\text{-Fe}_2(\text{OH})_3\text{Cl}$ a pu conduire à l'oxydation partielle de la phase de fer II précipitant ainsi l'akaganeite soit en îlots soit de façon parallèle au noyau métallique de l'objet [31]. Enfin, la transformation intégrale de la

phase d'hydroxychlorure de fer II a pu conduire à la formation d'akaganéite seule au sein du système de corrosion (profil 1, Figure 3).

Ces systèmes de corrosion complexes sont liés à la nature chimique du milieu archéologique dans lequel les objets se sont corrodés. La présence de chlore au sein de phases solides de produits de corrosion présentant des réactivités différentes au contact de l'atmosphère et pour des teneurs en humidité relative variables, est un facteur aggravant pour la conservation de ce type d'objet. Le paragraphe suivant expose la problématique dans le domaine de la conservation-restauration du mobilier archéologique ferreux, liées à la présence de chlore au sein des systèmes de corrosion.

2. Problématique du chlore dans le domaine de la conservation des objets archéologiques en fer

La présence de phases chlorurées au sein des couches de produits de corrosion du fer pose des problèmes d'altération majeurs du mobilier archéologique. Ces phases réactives au sein des profils de corrosion formées tout particulièrement en milieu sous-marin, se transforment au contact de l'atmosphère et induisent des variations majeures de l'objet à l'échelle macroscopique dans des délais de temps variant de plusieurs mois à quelques jours selon le contexte de fouille et le stockage post-fouilles de l'objet. La description des mécanismes de transformations des couches de produits de corrosion ayant été de nombreuses fois abordée, la partie ci-après résume un ensemble de données obtenues par différents auteurs.

i. Mécanismes de dégradation des couches chlorurées

Lorsque les objets sont retrouvés et sortis de leur milieu d'origine dans lequel ils se sont corrodés, parfois pendant plusieurs siècles, ceux-ci sont exposés aux conditions atmosphériques si aucune mesure particulière de stockage n'est mise en place. Dès lors, les objets peuvent subir des dégradations majeures notamment dans le cas d'objets contenant des phases chlorurées. Plusieurs auteurs ont montré ces dégradations physiques, afin d'illustrer les phénomènes observés. Par exemple, l'équipe du Centre de Conservation de Clemson a fait l'expérience de laisser un objet corrodé en milieu marin, au contact de l'atmosphère. La Figure 4 présente les différents stades observés [34]. Les processus de transformation en jeu dans les mécanismes de dégradation et décrits dans la thèse de Kergourlay sont rappelés ci-après [3].

Comme il est rappelé dans la partie précédente, la phase majoritaire des objets issus de fouilles sous-marines est la phase d'hydroxychlorure de fer II, $\beta\text{Fe}_2\text{-(OH)}_3\text{Cl}$. La présence d'ions chlorures influence les mécanismes physico-chimiques de reprise de corrosion une fois l'objet au contact d'une atmosphère oxydante. Après quelques semaines d'exposition à l'air, celui-ci montre des signes de corrosion active avec l'apparition du phénomène de « weeping » où des gouttelettes acides (pH compris entre 2 et 3), chargées en

chlorures, se forment en surface des objets, [35-37]. Les recherches montrent que ces gouttelettes sont chargées en sels $\text{FeCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ aux bonnes propriétés hygroscopiques. Une fois ces gouttelettes formées, la précipitation d'oxyhydroxydes de fer avec en particulier la formation d'akaganéite, $\beta\text{-FeO}_{1-x}(\text{OH})_{1+x}\text{Cl}_x$ est favorisée suite à des processus d'hydrolyse et d'oxydation décrits par Selwyn [37]. La précipitation de phases d'oxyhydroxydes de fer III de volume plus important que les phases de fer II formée en milieu archéologique, crée des fissures et des changements de couleurs observables sur le rivet présenté sur la Figure 4.



Figure 4 : Dégradation d'un rivet du sous-marin H.L. Hunley, mis au jour en 2001 et exposé à l'air, d'après [34].

En présence d'une teneur en ions Fe^{2+} et en chlore suffisante, entre 2 et 4 mol.L^{-1} , d'un pH acide (pH 2) la formation d'akaganéite suite à l'exposition de l'objet à une atmosphère oxydante est montrée par différents auteurs [4, 38]. Par ailleurs, Thickett et al. fait le lien entre la précipitation d'akaganéite et la teneur en oxygène consommée [16]. En exposant des objets à une teneur en humidité relative de 50%, celui-ci montre les risques encourus par les objets archéologiques alors que la consommation d'oxygène augmente dans le temps, prouvant ainsi la présence de processus d'oxydation au sein des couches de produits de corrosion du fer [16].

Dans le cas des objets archéologiques terrestres, il est rappelé précédemment que les phases chlorurées, $\beta\text{-Fe}_2(\text{OH})_3\text{Cl}$ et $\beta\text{-FeO}_{1-x}(\text{OH})_{1+x}\text{Cl}_x$ sont présentes dans les couches de produits de corrosion [31]. Lors de la mise au jour de ce type d'objets, les modifications des teneurs en oxygène et en humidité relative déstabilisent les couches de produits de corrosion ce qui entraîne une dissolution des phases réactives, notamment la phase d'hydroxychlorure de fer II. Avec la diffusion de l'oxygène à travers la couche de produits de corrosion par les fissures et la porosité de l'objet, l'akaganéite précipite et détériore l'objet. Suite à la libération du chlore piégé au sein de l'akaganéite, des reprises de corrosion sont également constatées et peuvent également expliquer l'augmentation de la consommation de dioxygène au cours d'un stockage en conditions non contrôlées [31]. Dans le cas des objets terrestres, l'accumulation particulière du chlore à l'interface avec le noyau métallique lors des processus de corrosion a entraîné la formation des phases chlorurées réactives au cœur de l'objet. Leur transformation produit des fracturations et des

d'adsorption de certains éléments du milieu extérieur [48]. Dans le cadre de la conservation du patrimoine, le chlore est l'élément d'intérêt. Une fois précipitée, l'akaganéite, aux bonnes propriétés hygroscopiques peut alors libérer des ions chlorures dans la porosité des couches corrodées activant ainsi les mécanismes de reprise de corrosion rappelés au paragraphe précédent. Afin de mieux comprendre le rôle de l'akaganéite dans la détérioration du mobilier archéologique ferreux, Reguer localise le chlore plus précisément dans la structure cristalline la phase présentée sur la Figure 6 [47]. Elle met alors en évidence la présence d'une teneur en chlore adsorbé en surface de la phase d'akaganéite.

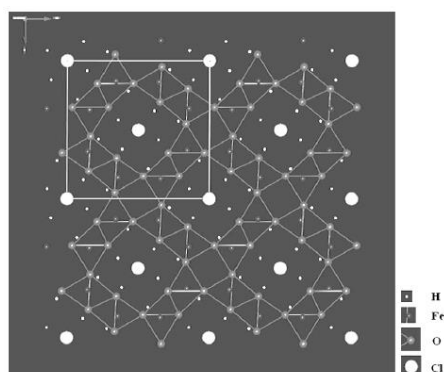


Figure 6 : Structure cristallographique de l'akaganéite, d'après [47].

En réalisant des lavages successifs à l'eau déminéralisée, Reguer et al. obtiennent différents échantillons présentant des teneurs en chlore variables. L'étude par analyses EXAFS des signaux de l'akaganéite au seuil K du chlore permet de montrer que l'amplitude du signal EXAFS décroît avec l'augmentation de la teneur en chlore. Ainsi, les lavages successifs de la phase permettent dans un premier temps de retirer le chlore adsorbé sur la structure cristalline de la phase [47].

Ensuite, l'étude montre une dépendance entre le taux de chlore et l'évolution des paramètres de maille cristalline. Tout d'abord affinée dans le système monoclinique de symétrie $I2/m$, l'akaganéite synthétique est ensuite affinée avec un système quadratique de plus haute symétrie, $I4/m$. L'annexe 1 présente une revue des caractéristiques structurales de la phase d'akaganéite. Dans ces conditions, les affinements de Rietveld obtenus par Reguer sur les diagrammes de diffraction X d'échantillons d'akaganéite synthétique présentent une meilleure correspondance [31, 47]. Il est montré que les paramètres de mailles a et b augmentent avec la teneur en chlore. En revanche, le paramètre de maille c reste inchangé. Ces variations sont attribuées à l'occupation du chlore dans la structure jusqu'à une teneur massique de 6%(m). Au-delà de cette concentration, le chlore est adsorbé. Certaines valeurs de teneurs en chlore peuvent pourtant être inférieures à 6%(m). Ceci peut s'expliquer par la présence de groupes OH^- au sein de la structure de l'akaganéite à la place des ions chlorure échangés lors du lavage [47].

Les questions de la stabilité de la phase d'akaganéite ont été soulevées en conservation. La phase nécessite la présence de chlore de structure pour être stabilisée. D'un point de vue structural, les résultats obtenus

par Stahl et al. et Reguer et al. montrent que l'akaganéite lavée de son chlore adsorbé peut être suffisamment stable au sein des couches de produits de corrosion. Pourtant, ses bonnes propriétés hygroscopiques perturbent sa stabilité. En faisant varier les teneurs d'humidité relative d'échantillons d'akaganéite plus ou moins lavée de leur chlore adsorbé, Watkinson montre qu'une faible teneur de chlore minimise les risques de reprise de corrosion mais ne permet pas d'éviter tout risque pour l'objet [49, 50].

iii. Déchloration des objets archéologiques en fer par les techniques traditionnelles

Afin d'éviter les phénomènes de dégradation macroscopiques des objets archéologiques suite à leur sortie de fouilles, des techniques de traitement consistent à stabiliser les phases de produits de corrosion. Les scientifiques de la conservation – restauration du patrimoine métallique ferreux ont développé un ensemble de processus. Lors d'une stabilisation, plusieurs objectifs doivent être atteints et sont rappelés par Gonzalez et al. [51]. En effet, un traitement de stabilisation doit permettre de retirer les chlorures et stabiliser l'objet dans son intégralité sans affecter l'intégrité des objets. Selon le type d'objets, les traitements doivent également permettre de conserver les matériaux parfois en contact des objets métalliques. Enfin, les traitements doivent pouvoir être applicables rapidement.

Pour cela, différentes techniques ont été testées et sont aujourd'hui, pour certaines, très largement utilisées dans le domaine de la conservation. Afin d'éviter tout phénomène de corrosion tout en stabilisant les couches de produits de corrosion chlorurées, les paramètres de pH, oxygénation et température sont ajustés pour de meilleurs résultats.

Tout d'abord, les objets peuvent être immergés dans des bains chimiques en conditions alcalines [32, 39, 52, 53]. Un pH compris entre 12 et 13 permet notamment de s'affranchir des phénomènes de corrosion du noyau métallique des objets en se plaçant dans la zone de passivation du fer [52]. Des solutions d'hydroxyde de sodium à température ambiante sont couramment employées [54, 55]. L'intérêt principal de ce type de solvant est d'utiliser des solutions contenant des ions à forte mobilité comme les ions hydroxydes, permettant de compenser par diffusion les ions chlorures présents dans les couches de produits de corrosion [32, 52, 56]. Ces traitements, notamment en bain de soude, sont parfois effectués en conditions désaérées afin d'éviter les phénomènes de corrosion induits par la présence de dioxygène [54, 57]. La réduction des produits de corrosion est ainsi favorisée. En ce sens, afin de travailler en conditions plus réductrices, des bains de sulfite alcalins sont également utilisés mais peuvent parfois poser problème en formant des résidus sur les objets archéologiques traités [14, 56].

D'autre part, afin d'accélérer les processus d'extraction des chlorures présents au sein des couches de produits de corrosion, des techniques électrochimiques en bains alcalins ou en traitement local sont souvent mises en place [58-60].

La température des bains chimiques est parfois augmentée à des valeurs comprises entre 50°C et 80°C afin d'accélérer les cinétiques de diffusion des espèces chimiques, mais, la plupart du temps, les traitements par bain chimique sont effectués à température ambiante pour des raisons de mise en œuvre et de reproductibilité. Enfin, des traitements en conditions désaérées par courant et plasma d'hydrogène ont également été mis en place [56]. Ceux-ci, effectués à des températures montant jusqu'à 800°C pour les courants et 450°C pour les plasmas d'hydrogène ont également pour but de réduire les couches de produits de corrosion [61, 62]. Cependant, ces types de traitements ont montré que la stabilisation des phases de corrosion n'est pas réalisée sur l'intégralité de la couche de produits de corrosion. Seules les couches extérieures sont réduites [62]. De plus, les températures élevées de ces traitements peuvent représenter des risques et provoquer des transformations physiques de l'objet [52, 63].

Enfin, cette dernière décennie, en couplant les effets de certains paramètres utilisés dans le cadre des processus de stabilisation en bain alcalin, le procédé de stabilisation subcritique a vu le jour et fait l'objet des recherches présentées ci-après [51].

2. Procédé de stabilisation subcritique des objets archéologiques en fer

Le procédé de stabilisation en conditions subcritiques a été conçu à partir des traitements classiques de déchloruration en bain chimique présentés au paragraphe précédent. Sa particularité réside dans l'utilisation des propriétés spécifiques des fluides en conditions de hautes pression-température. Le principe de la technique ainsi que les conditions utilisées sont décrits ci-après.

1. Principe

i. Description des conditions subcritiques

La stabilisation subcritique est réalisée dans un milieu liquide en conditions hydrothermales. La solution alcaline est pressurisée et chauffée au-delà de 1 bar et 100°C respectivement [64]. Dans ces conditions, en deçà du point critique de l'eau, atteint pour une température de 373,95°C et une pression de 220,6 bars, la solution peut être à l'état gazeux ou liquide. Dans le cadre de la stabilisation du patrimoine archéologique ferreux, il ne s'agit pas de dépasser le point critique mais de conserver un état liquide favorable au processus de diffusion mis en évidence en conditions ambiantes dans le cadre de la déchloruration [3, 51]. Le diagramme de phase de l'eau présenté sur la Figure 7 permet de visualiser les différents domaines décrits ainsi que les conditions favorables à la stabilisation des objets archéologiques en fer.

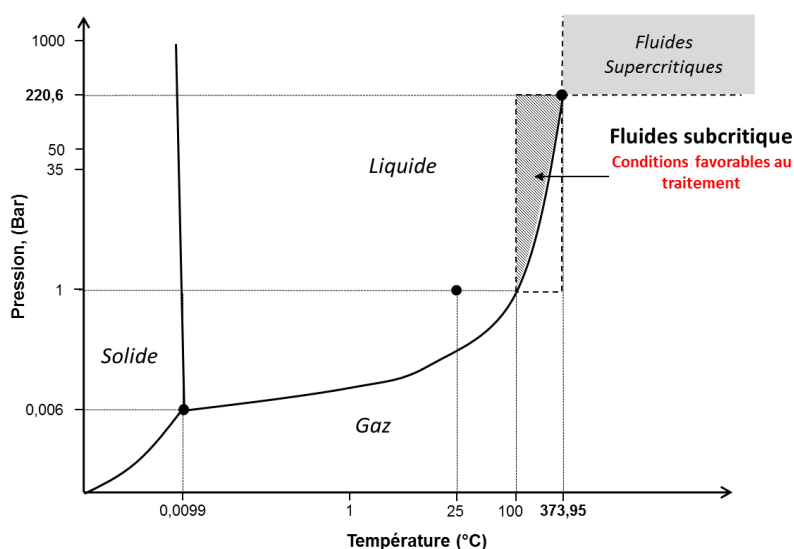


Figure 7 : Diagramme de phases schématisé de l'eau pure, d'après Webbook chimie NIST [65].

Malgré l'utilisation d'une solution alcaline dans le cadre du processus de traitement, les propriétés du milieu décrites ci-après sont assimilées à celles de l'eau pure pour des conditions hydrothermales douces.

ii. Propriétés des fluides en conditions hydrothermales

La modification des conditions de pression et température d'un fluide influence ses propriétés physiques ainsi que la chimie des espèces en solution [66, 67]. L'augmentation de la température et de la pression a

pour effet de modifier tout particulièrement trois caractéristiques des fluides décrites ci-après : la constante diélectrique, la viscosité ainsi que le produit ionique de l'eau [64, 68]. Chacun de ces paramètres a un impact sur le comportement du fluide et des espèces en solution. La constante diélectrique de l'eau évolue avec l'augmentation de la pression et de la température. Uemastu et al. a étudié la variation de la constante diélectrique de l'eau à différentes pressions et températures [69]. Le graphique de la Figure 8a, issu de cette étude, permet de visualiser l'effet de ces deux paramètres sur la valeur de constante diélectrique de l'eau.

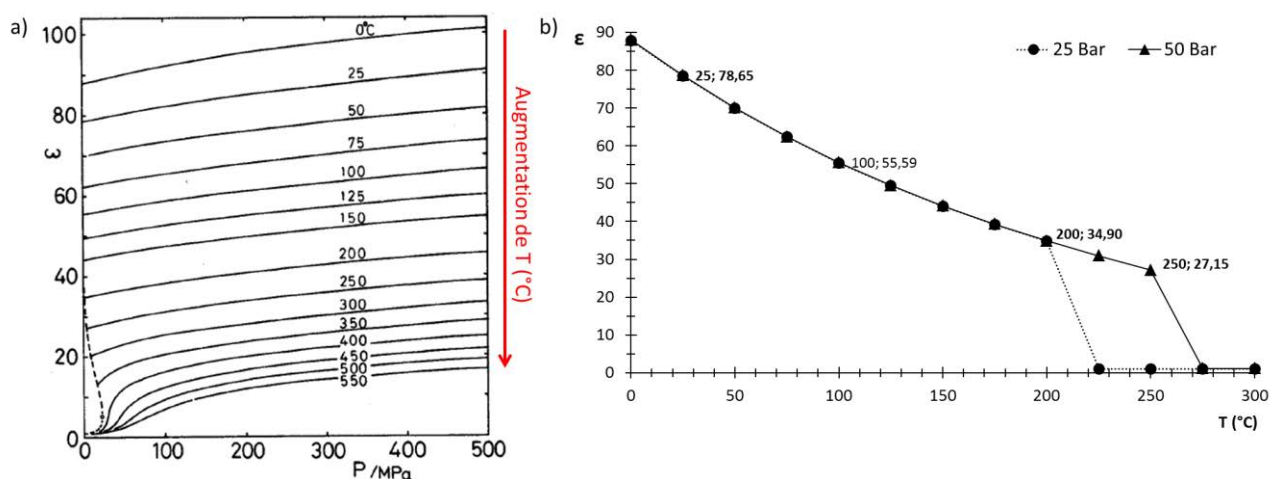


Figure 8 : Variation de la constante diélectrique de l'eau pure, a) selon des variations de pression et de température, b) dans les conditions proches des conditions subcritiques, d'après [69].

La Figure 8a permet de mettre en évidence que la température permet de diminuer considérablement la valeur de constante diélectrique à une pression fixée. L'augmentation de pression en revanche augmente très faiblement la valeur de constante diélectrique. Mais, dans les conditions de pressions appliquées dans le cadre du traitement de déchloruration subcritique, les pressions restent inférieures à 50 bars et cette variation par rapport à la pression atmosphérique est négligeable. Les données obtenues par Uemastu et al. et correspondant aux conditions particulières du processus subcritique sont présentées sur la Figure 8b. L'augmentation de température de 25 à 250°C a pour effet de diminuer la valeur de constante diélectrique de 78,65 à 27,15 respectivement favorisant ainsi la formation de complexes de faible charge électrostatique en solution [64].

La viscosité et la densité sont également des paramètres majeurs modifiés par les variations de pression et de température. La Figure 9 présente leur évolution avec l'augmentation de température pour deux valeurs de pression déterminées, 25 et 1000 bars. Le tracé des courbes a été obtenu à partir des données du Webbook de Chimie du NIST [65]. Au-delà de 373,95°C, le point critique est dépassé et l'état supercritique est identifié par des courbes en pointillés (Figure 9). D'une part, la densité de l'eau diminue avec l'augmentation de température et augmente avec la pression. A 25 bars, une diminution de 13% de la valeur de densité est notée entre les températures de 25°C et 200°C (Figure 9a). D'autre part, une modification de la pression dans la gamme de pression considérée n'a que peu d'impact sur la valeur de viscosité. En

revanche, une augmentation de la température de 25 à 200°C permet de diminuer la valeur de viscosité de l'eau d'environ 85% entraînant une plus grande mobilité des espèces ioniques [64] (Figure 9b).

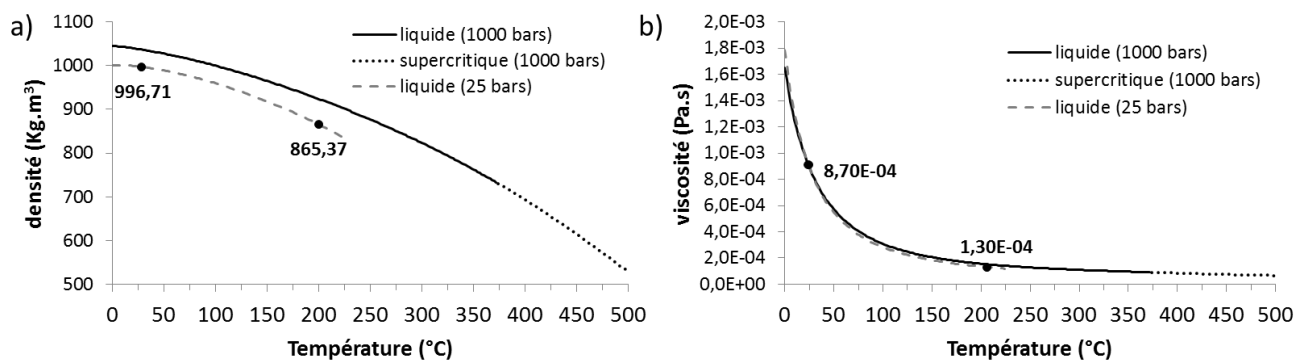


Figure 9 : Caractéristiques physiques de l'eau pure en fonction de la température et à pression fixée, a) variation de la densité, b) variation de la viscosité, d'après Webbook chimie NIST [65].

Enfin, le produit ionique de l'eau est soumis à des modifications influençant ainsi la formation et le comportement des espèces ioniques. La Figure 10a présente l'évolution du produit ionique de l'eau avec l'augmentation de température [64]. Le graphique de la Figure 10b, tracé à partir des données NIST permet d'observer l'évolution du pH de l'eau pure et d'une solution de NaOH concentrée à 0.5%(m) avec l'augmentation de température dans la gamme considérée pour le processus subcritique. Avec l'augmentation de la température, le produit ionique de l'eau est augmenté. L'échelle d'acidité (pKe) est alors réduite et la dissociation de l'eau est favorisée [64]. A 200°C, le pH maximal est alors de 10,3 et la neutralité est fixée à 5,2. Dans les conditions alcalines de traitement, la valeur théorique de pH est de 9,4 pour une température de 200°C.

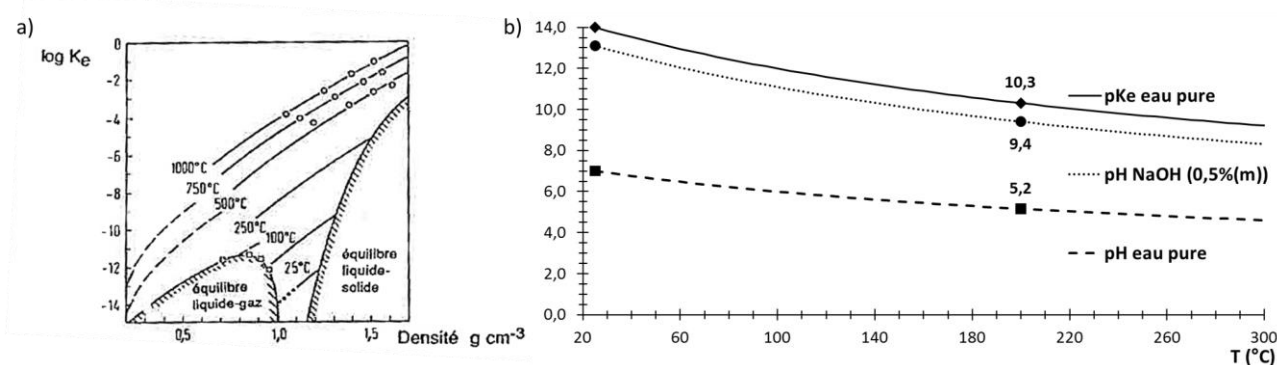


Figure 10 : a) Evolution du produit ionique de l'eau en fonction de la densité et à différentes températures d'après [64], b) pKe, pH de l'eau pure et pH d'une solution de NaOH (0,5%(m)) en fonction de la température, d'après webbook chimie NIST [65].

L'effet combiné de la diminution de la constante diélectrique, de la viscosité de l'eau et de l'échelle d'acidité de l'eau avec l'augmentation des conditions de température de traitement influencent la formation des espèces ioniques et leurs transports dans la solution [64, 68]. Pour les trois paramètres décrits ci-dessus, la variation de pression n'a pas ou peu d'effets. Jolivet précise que pour ces gammes de températures, en conditions hydrothermales douces, la variation de pression de l'ordre de quelques dizaines de bars

n'influence pas les transformations. En revanche, la température permet de modifier les propriétés physico-chimiques du solvant. Les interactions électrostatiques sont favorisées ainsi que la formation de liaisons hydrogènes. Mais, pour les gammes de températures et de pressions utilisées dans le cadre des fluides hydrothermaux, ces variations restent limitées.

La présence d'oxygène dans les solutions de traitement par bain chimique alcalin a souvent été posée [52, 70, 71]. Il est alors important d'identifier l'impact des conditions de la solution de traitement sur l'aération de la solution. Avec l'augmentation de la température, la solubilité du dioxygène dissous est réduite alors que la pression a tendance à augmenter sa valeur. Geng et al. modélise la solubilité de l'oxygène dans l'eau et dans des solutions de NaCl [72]. Les résultats de cette modélisation, présentés sur la Figure 11, montrent que pour de petites variations de pression (< 100 bars) et pour des températures comprises entre 25 et 200°C, la teneur en dioxygène dissous est faiblement modifiée [72].

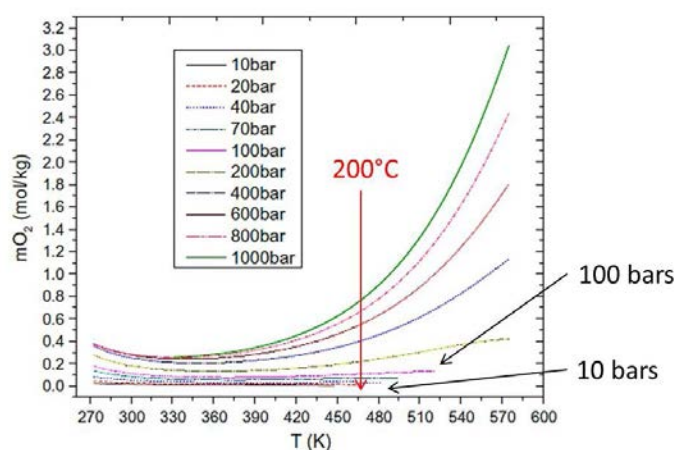


Figure 11 : Variation de la solubilité d'O2 dissous dans l'eau pure en fonction de la température et de la pression, modélisée par Geng et al. [72].

Enfin, il a été montré que les traitements de stabilisation en bains chimiques sont fondés sur des processus de diffusion des espèces chimiques au sein des couches de produits de corrosion [52, 73]. Récemment, Kergourlay établie des valeurs de coefficients de diffusion des ions Cl⁻ lors de traitements de stabilisation en bain chimique alcalin en conditions ambiantes [3]. Il obtient expérimentalement des valeurs de coefficients de diffusion comprises entre 1.10^{-13} et $1.10^{-12} \text{ m}^2.\text{s}^{-1}$, ce qui est cohérent avec les données précédemment obtenues sur des objets en fonte ou lors de la diffusion de Cl⁻ au sein de bétons [56]. L'augmentation de la température a pour effet de favoriser les phénomènes de diffusion. Concernant les espèces OH⁻ et Cl⁻, Näsänen et al. suggèrent que les constantes de diffusion peuvent subir une augmentation d'environ 9% à 180°C et 50 bars par rapport aux valeurs ambiantes [74].

2. La déchloruration en conditions subcritiques

La déchloruration subcritique utilise les propriétés particulières de l'eau en conditions de pression et température décrites dans la partie précédente.

Les recherches menées ces dernières années au Centre de Conservation de Clemson en partenariat avec l'Université de Clemson ont permis de mettre au point un protocole d'extraction de chlorures en conditions subcritiques. Comme décrit précédemment, les conditions du traitement correspondent à des conditions de pression et température peu élevées assimilées aux conditions hydrothermales. Le vocabulaire employé dans le cadre de la conservation-restauration du patrimoine est subcritique. Pour plus de clarté, nous conservons cette dénomination pour la suite des paragraphes.

Les intérêts de l'utilisation de ce type de procédé pour la conservation du patrimoine archéologique ainsi que les paramètres choisis lors de ces précédentes études sont présentés ci-après et confrontés à différents résultats obtenus dans des conditions similaires mais applicables à d'autres domaines d'études.

i. Apport de la stabilisation subcritique

Le processus de stabilisation en conditions subcritiques a été conçu en priorité afin d'accélérer les traitements de déchloruration des objets ferreux issus de fouilles archéologiques. Dans ce cadre, les différentes études menées sur le sujet ont permis de comparer différents traitements par suivi de l'extraction des chlorures en solution au cours du temps. La Figure 12, extraite des travaux de Näsänen et al., met en regard les courbes de concentration cumulée en chlorures dans la solution au cours de différents traitements appliqués sur un même type d'objets : traitement subcritique en solution alcaline, bains alcalins à température et pression ambiantes avec et sans polarisation [75].

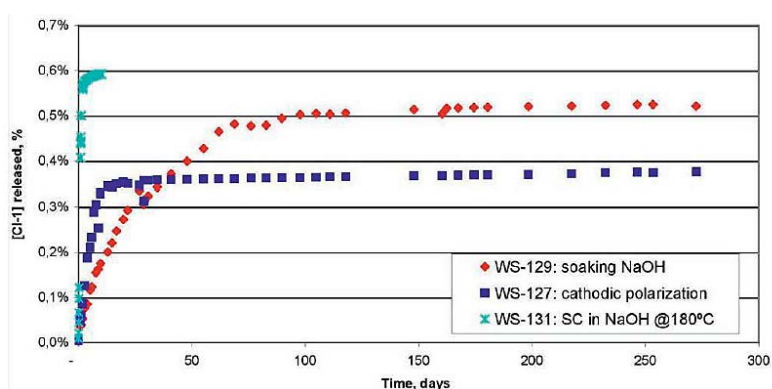


Figure 12 : Comparaison de l'extraction des chlorures par bain chimique (NaOH) avec et sans polarisation avec le traitement de stabilisation subcritique, obtenues par Näsänen et al. [75].

Il a été clairement démontré que quel que soit le type d'objet traité, le traitement subcritique permet non seulement d'accélérer la stabilisation mais également d'atteindre des taux de chlorures en solution plus élevés qu'avec les techniques traditionnelles de stabilisation par bains chimiques [51, 75].

Les résultats obtenus lors des précédentes études sur la mise en place du traitement innovant de déchloruration du patrimoine archéologique ferreux sont très prometteurs quant à la conservation de ce type d'objets. Un gain de temps de traitement incontestable est à noter. Les paramètres de traitement appliqués au cours de ces dernières années ont été testés afin d'évaluer leur impact sur l'efficacité du processus de déchloruration et d'établir un protocole reproductible pour chacun des objets. Enfin, l'étude des objets d'un point de vue de la conservation a permis de valider le processus de stabilisation dans le cadre de la sauvegarde du patrimoine métallique ferreux. Ces données bibliographiques sont résumées et présentées dans la suite de cette partie.

ii. Description des paramètres du traitement

Un ensemble de paramètres a été testé pour optimiser les vitesses d'extraction de chlorures au cours du processus subcritique et afin d'évaluer leur impact sur l'efficacité du traitement de déchloruration. La nature de la solution alcaline, le pH mais également la température, la pression, le débit de solution sont des paramètres testés lors des précédentes études [34, 51, 76]. Pour cela, de nombreux suivis de la concentration en chlorure de la solution au cours du traitement ont été effectués et comparés. Dans de nombreux cas, l'évaluation du traitement a été effectuée par quantification du chlore résiduel contenu dans les échantillons et obtenu par dosage potentiométrique et digestion acide. L'exposition d'objets traités à des environnements favorables à la reprise de corrosion (taux importants d'humidité relative) a également été effectuée [53, 57].

1. *pH et solution alcaline*

Les traitements de stabilisation en bains chimiques sont effectués en solution alcaline pour plusieurs raisons exposées précédemment. En conditions de stabilisation subcritiques, la nécessité de travailler en conditions de pH alcalin a été montrée par Drews et al. [77]. En effet, des rivets provenant de fouilles sous-marines ont été traités par Drews et al. à 180°C pendant quatre heures. Deux ont été plongés dans de l'eau déminéralisée et deux dans une solution d'hydroxyde de sodium concentrée à 0,5%(m). Deux constats ont été faits. Premièrement, la digestion acide des fragments traités a montré que contrairement aux objets plongés en solution alcaline (pH 13), un taux de chlore résiduel élevé a été mesuré dans le cas de l'utilisation d'eau déminéralisée. De plus, les tests de stockage en conditions humides à l'issue des deux processus appliqués ont conduit à la reprise de corrosion uniquement pour les objets plongés dans l'eau déminéralisée [77].

Les traitements de stabilisation en conditions ambiantes sont généralement appliqués avec une concentration de NaOH à 2%(m) [53, 56]. La concentration de la solution de traitement utilisée pour le processus subcritique a été testée par de Viviés et al. [34]. Pour des concentrations de 0,5%(m) et 0,75%(m), l'efficacité de déchloruration est inchangée pour une température de 130°C et une pression de 50 bars. Les

tests de traitements subcritiques effectués avec une concentration de 0,5%(m) en NaOH ont systématiquement été plus efficaces et performants que les essais de traitements en bains de NaOH en conditions ambiantes et deux fois plus concentrés [78].

2. *Température*

La température est l'un des facteurs les plus importants dans le processus de traitement subcritique. Il a été montré précédemment que la température a de nombreux effets sur les propriétés physico-chimiques des solvants en conditions hydrothermales.

Dans le cadre de la conservation du patrimoine métallique ferreux, l'augmentation de température permet d'améliorer les processus d'extraction des chlorures lors des techniques traditionnelles de stabilisation par bain chimique. En effet, en conditions de pression atmosphérique, la stabilisation en bain alcalin a été réalisée par Kergourlay et al. sur deux barres de fer issues d'un même corpus dans une solution NaOH concentrée à $0,25 \text{ mol.L}^{-1}$ pendant 39 jours, l'une conservée à température ambiante et l'autre soumise à une température de 50°C [26]. Le tracé des courbes de déchloruration a montré que l'extraction des ions Cl^- est plus rapide et efficace à plus haute température plus particulièrement dans les premiers jours de bains chimiques [26]. Ces résultats se sont également confirmés par la suite. Guilminot et al. montre que pour un même type d'objets soumis à une stabilisation, 60% des chlorures sont extraits à température ambiante, contre 75% lors du traitement à 50°C dans les premiers jours de traitement (10% du temps total de stabilisation) [53]. L'ensemble de ces observations a montré qu'augmenter la température des bains de traitement alcalins accélère les processus de stabilisation. Mais, la comparaison avec la technique des bains électrochimiques avec polarisation montre que l'augmentation de température de quelques dizaines de degrés ne permet pas de dépasser l'efficacité des traitements de polarisation à température ambiante [53]. De plus l'augmentation de la température lors des traitements effectués sous polarisation ne modifie pas l'efficacité du traitement lui-même [53]. La température semble donc avoir majoritairement un effet sur les processus de diffusion des Cl^- au sein des couches de produits de corrosion [52, 53]. Enfin, une étude conduite par Rimmer et al. compare l'efficacité des traitements de déchloruration en conditions plus réductrices en solution de sulfite alcalin à température ambiante et à 60°C et en solution de NaOH désaérée [79]. Les résultats obtenus montrent que les traitements en conditions ambiantes sont tout à fait comparables. Le traitement à 60°C permet d'accélérer le processus de déchloruration sans extraire plus de chlorures qu'avec les techniques à température ambiante. Deux semaines ont été suffisantes pour extraire l'intégralité des chlorures du corpus d'objets traités à 60°C alors que 96 jours de bain à température ambiante ont été nécessaires pour le corpus d'objets considéré [79].

En conditions subcritiques, Drews et al. présente les résultats de traitement de déchloruration appliqués sur un ensemble de rivets à plusieurs températures [77]. Pour les trois températures appliquées (130°C , 180°C

et 230°C), le traitement est stoppé lorsque la concentration en chlorures en sortie de l'autoclave est inférieure à 20 ppm.

La quantification du chlore résiduelle à l'issue des trois traitements a permis de conclure sur le fait que quelle que soit la température, le traitement est efficace car le taux de chlore au sein des objets est inférieur à la limite de détection de 100 ppm par titrage potentiométrique. La différence semble résider plus particulièrement dans les vitesses d'extraction des chlorures. La température a vraisemblablement un effet sur la cinétique des traitements. A 230°C, le traitement est complet après 0,4 jour alors qu'à 180°C et 130°C, ceux-ci sont considérés terminés après respectivement 0,85 et 1,14 jours [77].

3. Pression

L'un des paramètres déterminant dans la mise en place du protocole de traitement est la pression appliquée. Dans des conditions hydrothermales douces, Jolivet explique que la variation de pression de quelques dizaines de bars n'influence pas les propriétés physico-chimiques du fluide [64]. D'un point de vue de la déchloruration en conditions subcritiques, l'équipe du centre de Conservation de Clemson réalise l'expérience de soumettre un rivet à une pression de 40 bars sans chauffer. L'extraction du chlore est alors comparée tout d'abord à celle de deux autres objets placés dans les mêmes conditions de pression et chauffés à la température de 180°C. Enfin, un dernier échantillon est simplement traité en conditions ambiantes de pression température. Les résultats montrent que l'extraction des chlorures est dépendante de la température de traitement. Aucune différence n'est observée entre l'échantillon pressurisé et celui placé à pression atmosphérique pour une température de traitement ambiante [51, 77].

4. Débit de solution

Les systèmes de traitement pour la stabilisation d'objets archéologiques fonctionnent en circulation de solution continue. Selon le type de test et la nature de l'objet étudié, plusieurs volumes d'enceintes ont été utilisés. Des comparaisons sur l'efficacité d'extraction des chlorures ont été obtenues avec plusieurs débits. Les résultats ont montré qu'un débit de solution assez fort permettant un renouvellement rapide de la solution permet d'évacuer rapidement des chlorures issus des couches de produits de corrosion. Le taux de chlorures extrait au cours du temps est directement lié au débit de solution appliqué et au volume de l'enceinte de traitement [51, 77]. Si ces tests permettent de vérifier qu'un renouvellement rapide de solution permet d'évacuer plus rapidement les chlorures extraits, ceux-ci ne permettent pas de renseigner sur le moment où le chlore est évacué des couches de produits de corrosion et donc si le choix du débit de solution a un réel effet sur la déchloruration des objets.

L'ensemble des tests effectués par le Centre de Conservation de Clemson a permis d'établir un protocole type permettant d'optimiser les cinétiques de traitement tout en s'adaptant aux contraintes techniques de coût en énergie et de retraitement des solutions alcalines chargées en chlorures. Le paramètre

prépondérant, la température, est fixée à 180°C. La pression de travail est fixée entre 25 et 35 bars en considérant les performances de l'équipement et afin de conserver un milieu en phase liquide à 180°C avec une marge de sécurité supérieure à une dizaine de bars. Enfin, la concentration en hydroxyde de sodium de la solution a été fixée à 0,5%(m) afin d'atteindre un pH suffisamment élevé pour rester dans la zone de passivation du fer mais aussi afin de faciliter le retraitement des solutions de stabilisation.

3. Transformations physico-chimiques induites lors des traitements de déchloruration par bain chimique

Les traitements de déchloruration des objets métalliques ferreux issus du patrimoine culturel ont été établis à partir des nombreuses considérations physico-chimiques permettant de protéger le métal tout en assurant une diffusion des espèces chlorurées vers l'extérieur des couches de produits de corrosion [51-53, 71]. Leur efficacité a longtemps été établie à partir du tracé des courbes d'extraction des chlorures au cours du temps et de la quantification du chlore résiduel au sein des objets traités. De façon générale, de nombreux tests de stockage en conditions favorables à la reprise de corrosion ont également couramment été effectués [54, 80].

Certaines études sont par ailleurs consacrées à la description et à la compréhension des transformations de phases induites par les traitements de stabilisation au sein des couches de produits de corrosion. Tout d'abord, les transformations de phases mises en évidence lors de traitement de stabilisation par bain chimique en conditions ambiantes sont présentées. Ensuite, lors de la mise au point de la technique subcritique, plusieurs analyses de phases ont été menées au Centre de Conservation de Clemson, les résultats sont présentés ci-après.

1. Conditions ambiantes

Dans la majorité des cas, les objets soumis aux traitements par bains chimiques alcalins sont issus de fouilles sous-marines et terrestres en raison de la présence de phases chlorurées présentant un risque important pour la conservation du mobilier archéologique. Le bilan des transformations de phases observées dans ce contexte est énoncé ci-après selon la nature des produits de corrosion.

i. Bilan des transformations de phases

1. *Hydroxychlorure de fer II*

Comme il a été décrit précédemment, les objets issus de fouilles sous-marines sont très majoritairement composés d'hydroxychlorure de fer II. Sa transformation en bains chimiques alcalins lors de la stabilisation d'objets archéologiques en fer en conditions ambiantes a été notamment étudiée par Kergourlay [3]. Selon la nature de la solution (aérée ou désaérée), les étapes réactionnelles identifiées sont différentes mais la phase majoritairement formée lors du traitement est la magnétite, Fe_3O_4 .

En solution alcaline désaérée, la transformation de la phase de $\beta\text{-Fe}_2(\text{OH})_3\text{Cl}$ en magnétite Fe_3O_4 est réalisée par l'intermédiaire de $\text{Fe}(\text{OH})_2$ du fait de son domaine de stabilité thermodynamique dans la gamme de pH supérieure à 7,5. Lorsque la solution de traitement n'est pas désaérée, la dissolution de $\beta\text{-Fe}_2(\text{OH})_3\text{Cl}$ conduit à la formation de $\text{Fe}(\text{OH})_2$, de magnétite, Fe_3O_4 , mais également de goéthite $\alpha\text{-FeOOH}$ et de rouilles vertes

chlorurées $[\text{Fe}_3^{\text{II}}\text{Fe}^{\text{III}}(\text{OH})_8]^+[\text{Cl}\cdot n\text{H}_2\text{O}]^-$ de façon localisée au sein de la couche de produits de corrosion. Ces différences de transformation de phases sont liées à la teneur locale en oxygène dissous présent dans la solution porale des couches de produits de corrosion lors du traitement et n'ont été constatées que pour des traitements en solution aérées. La présence de goéthite en externe des couches de produits de corrosion traitées a été attribuée à la présence d'oxygène pouvant oxyder les ions Fe^{2+} issus de la dissolution de $\beta\text{-Fe}_2(\text{OH})_3\text{Cl}$ ou de $\text{Fe}(\text{OH})_2$.

Les diagrammes E-pH obtenus à 25°C par Kergourlay et présentés dans la Figure 13 permettent d'illustrer les transformations de la phase de $\beta\text{-Fe}_2(\text{OH})_3\text{Cl}$ lors de la stabilisation en solution alcaline en conditions de solution désaérée ou non [3].

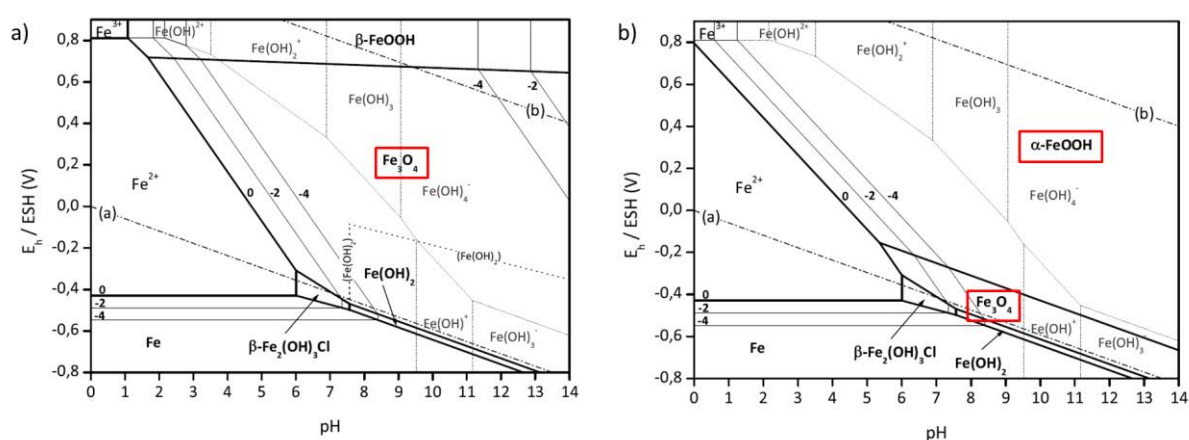


Figure 13 : Diagrammes E-pH du fer en milieu chloruré et à 25°C, activités : $a(\text{Cl}^-) = 0,35$ et différentes activités de Fe^{2+} , a) milieu désaéré : en présence de Fe_3O_4 , b) milieu aéré : en présence de Fe_3O_4 et $\alpha\text{-FeOOH}$, d'après [3].

En s'appuyant sur les données thermodynamiques du système Fe-H₂O en conditions ambiantes, Kergourlay propose ensuite un bilan des schémas réactionnels de la phase d'hydroxychlorure de fer II lors de bains alcalins de déchloruration à température ambiante et en conditions désaérées ou non [3]. La Figure 14 extraite de la thèse de Kergourlay montre également l'importance de l'étape de rinçage dans les processus de transformation de phases [3].

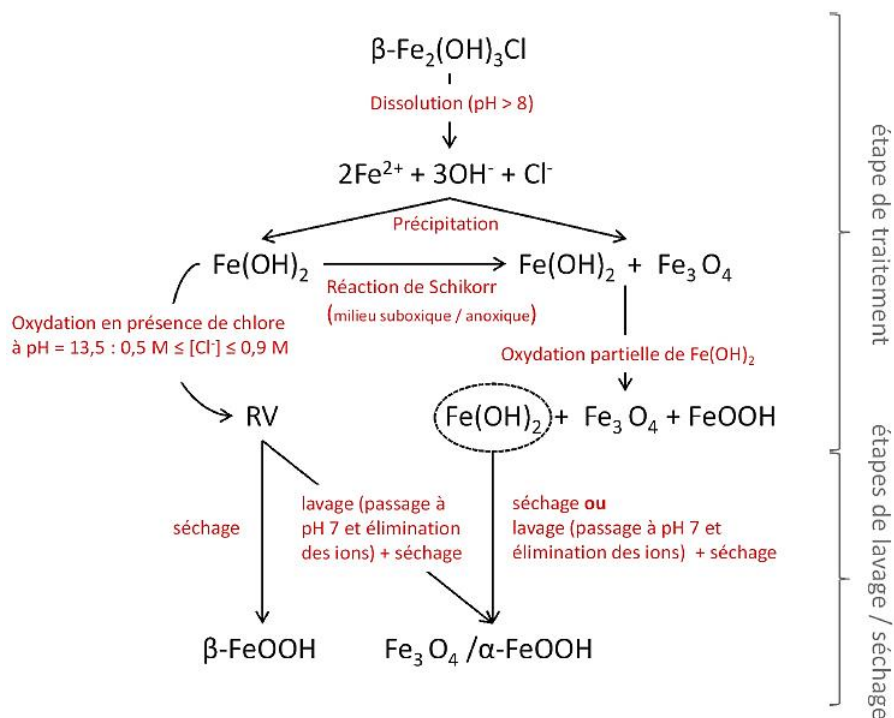


Figure 14 : Schématisation du processus de transformation de $\beta\text{Fe}_2(\text{OH})_3\text{Cl}$ lors du traitement par bain chimique alcalin aéré et désaéré puis lors des étapes de rinçage et séchage, d'après [3].

En conditions ambiantes, la précipitation d'akaganéite (notée $\beta\text{-FeOOH}$) dans le schéma de la Figure 14 est rendu possible du fait de la quantité de chlorures piégés au sein des porosités de la couche de produits de corrosion. Refait et al. montre également l'importance de la quantité de chlore en solution sur la précipitation d'akaganéite ou de goethite à température ambiante à partir de la dissolution de la phase de $\beta\text{-Fe}_2(\text{OH})_3\text{Cl}$ [4]. Pour cela, le rinçage des couches de produits de corrosion est primordial. L'évacuation des chlorures piégés au sein de la porosité des couches transformées permet d'éviter la reprise des phénomènes de corrosion [3].

La phase d'hydroxychlorure de fer II est parfois présente au sein des profils de produits de corrosion des objets issus de fouilles terrestres comme il a été décrit précédemment. Peu de résultats concernent cependant la transformation de la phase d'hydroxychlorure de fer II au cours du traitement de stabilisation au sein de ce type faciès de corrosion. Il a été montré précédemment que la phase d'hydroxychlorure de fer II peut être observée dans les produits de corrosion issus de fouilles terrestres et localisée à l'interface avec le noyau métallique [31]. La transformation de ce type de phase est abordée dans le paragraphe suivant.

2. Oxyhydroxydes de fer

Dans le cas des phases d'oxyhydroxydes de fer III, avec notamment la phase d'akaganéite, au taux de chlore variable, $\beta\text{-FeO}_{1-x}(\text{OH})_{1+x}\text{Cl}_x$, leur stabilisation est plus difficile en conditions de bains chimiques notamment à cause de leur plus faible solubilité et de paramètres physiques, présentés plus en amont, propres à chacune des phases [1, 26, 81]. Comme montrés sur les diagrammes potentiel – pH obtenus en conditions alcalines et

à température ambiante, les phases de type oxyhydroxydes de fer III, notamment la goethite présentent une certaine stabilité thermodynamique en conditions alcalines (Figure 13b). Les courbes de solubilité proposées par Cornell et Schwertmann à températures ambiantes montrent tout d'abord que des pH alcalins ($\text{pH} > 10$) et acides ($\text{pH} < 4$) favorisent la dissolution. De plus, parmi les phases présentées sur la Figure 15 la goethite est la plus stable contrairement à la phase de lépidocrocite, plus soluble dans les mêmes conditions [1]. La Figure 15a permet de montrer que quel que soit le pH considéré, l'ordre de stabilité des phases est conservé. Les courbes de dissolution de phases d'oxydes et d'oxyhydroxydes de fer, tracées en milieu HCl à 25°C, sont rappelées par Cornell et présentées sur la Figure 15b. En comparant les courbes obtenues pour la lépidocrocite, l'akaganéite et la goethite, il est montré que la lépidocrocite se dissout plus rapidement que l'akaganéite puis que la goethite pour des conditions fixées [1].

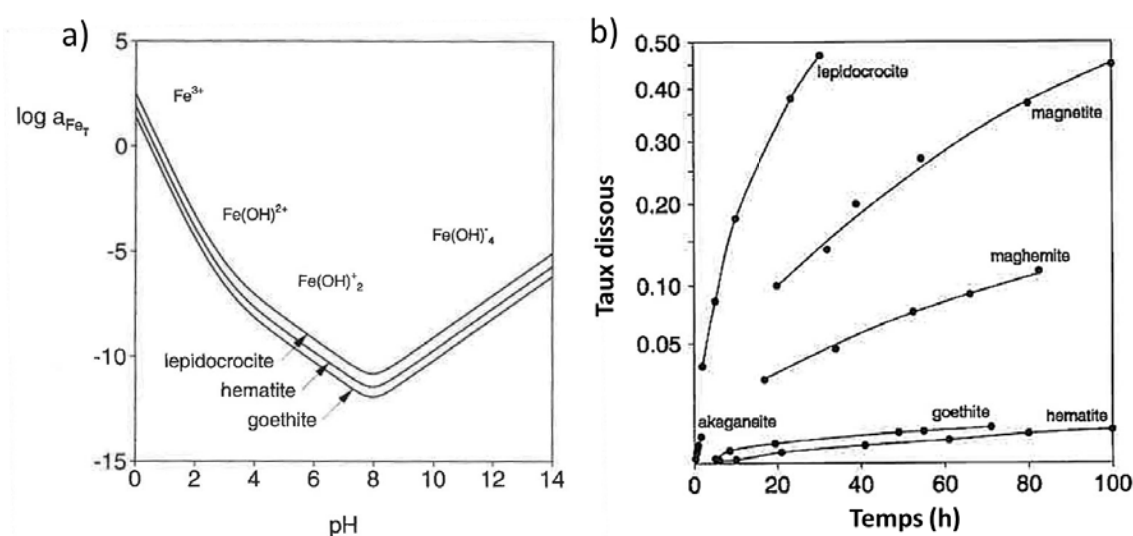


Figure 15 : a) courbes de solubilités en fonction du pH à 25°C, b) taux de dissolution en fonction du temps à 25°C, milieu HCl, Données obtenues d'après Cornell sur un ensemble d'oxydes et d'oxyhydroxydes de fer [1].

Kergourlay et al. étudient la transformation de profils de produits de corrosion issus de fouilles sous-marines et stockés à l'air pendant deux ans après la fouille, lors du traitement en bain NaOH pendant 39 jours. Ils mettent alors en évidence que la phase d'akaganéite formée au cours du stockage de l'objet sans contrôle des conditions, se transforme progressivement en oxyhydroxydes de fer III goethite, $\alpha\text{-FeOOH}$ [26]. Les analyses montrent que l'akaganéite n'est pas intégralement transformée après 39 jours en conditions ambiantes mais que le processus est accéléré à 50°C (du fait d'une extraction de chlorures 15% supérieure aux conditions ambiantes) [26]. Mais, la teneur en chlore mesurée par analyses EDS confirme une déchloruration partielle de la phase encore présente, diminuant la teneur massique moyenne de la couche de 4 à 2%(m). De la même façon, Rimmer et al., comparent la nature des phases chlorurées présentes à l'issue du traitement par bain NaOH sur des profils terrestres. Les auteurs montrent que la phase d'akaganéite, présente plus particulièrement en externe des couches de produits de corrosion, contient des teneurs de 2 à 7%(m) en chlore avant traitement [70]. A l'issue du traitement en conditions désaérées soit

en solution alcaline NaOH ou en solution de sulfite alcalin, l'akaganéite semble s'être partiellement transformée en goethite. Certaines zones contiennent encore la phase d'akaganéite mais sa composition a été modifiée par le traitement avec une baisse du taux de chlore. Les objets traités, stockés ensuite à l'air n'ont pas montré de reprises de corrosion au sein des couches de produits de corrosion [70]. La variation du taux de chlore de l'akaganéite a un effet sur sa transformation et sa stabilité. L'étude menée par Reguer et al. sur l'évolution de la structure cristalline de l'akaganéite en fonction de son taux de chlore et rappelée dans les parties précédentes rejoint les résultats obtenus par Rimmer et al. mais également Bland et al [43, 70, 82]. Selon ces derniers, qui étudient une phase d'akaganéite naturelle formée sur des météorites, une plus forte teneur en chlore de l'akaganéite ralentit la transformation de la phase en goethite et/ou maghémite selon les conditions [43]. Ils affirment également que la présence de chlore est indispensable à la stabilité de la phase [43]. Thickett, dans sa thèse, montre par ailleurs que l'augmentation de la teneur en humidité relative favorise la transformation de l'akaganéite en goethite en favorisant potentiellement la libération des chlorures de la phase au cours de la transformation [16].

Selon une autre étude, la présence de Fe(II) contribue à la transformation de la phase d'akaganéite en goethite et hématite. Lu et al. montrent qu'en l'absence de Fe(II) en solution, aucune transformation n'est observée après 8 heures alors qu'en présence de Fe(II), la phase d'hématite est détectée après 1 heure [83]. Il montre ainsi son effet catalyseur dans les processus de dissolution précipitation des phases d'oxyhydroxydes de fer. L'étude permet également de confirmer les différences de réactivités entre plusieurs oxyhydroxydes de fer, la goethite étant le plus stable, puis l'akaganéite et la lépidocrocite. Enfin, Guilminot et al. montre que des objets issus de fouilles archéologiques sous-marines stockés à l'air sont plus difficilement stabilisés en bain chimique alcalin (NaOH) à température ambiante et suggère d'effectuer des traitements d'électrolyses afin de faciliter l'extraction des chlorures pour ce type d'objets [53].

Ces résultats semblent donc montrer la difficulté à stabiliser les phases de type oxyhydroxydes de fer III notamment l'akaganéite. L'augmentation de la teneur en chlore et l'absence de fer en solution sont des paramètres limitants dans la transformation. Au vu de ces remarques, l'utilisation de la température peut alors être une solution efficace à la transformation complète de la phase d'akaganéite évitant ainsi les potentielles reprises de corrosion induites par une phase partiellement déchlorurée.

3. Carbonates et sulfures de fer

L'étude de l'évolution de carbonates de fer lors de bains chimiques alcalins dans le cadre de la stabilisation d'objets archéologiques n'a pas directement fait l'objet d'études. Ces phases sont par ailleurs présentes dans certains types de profils de produits de corrosion formés en milieux anoxiques [22, 33]. De la même façon, il est rappelé précédemment que certains sulfures de fer peuvent être présents au sein des couches de corrosion. Le comportement de ces phases en conditions de pH alcalin n'est pas directement abordé dans le

cadre de la conservation du mobilier archéologique ferreux. En revanche, le tracé de diagramme potentiel – pH par Chivot permet d’obtenir une première approche des transformations possibles dans les conditions d’un traitement en conditions alcalines [40]. Que ce soit dans le système Fe-CO₂-H₂O ou Fe-S-H₂O, la goethite α -FeOOH est la phase qui présente le domaine de stabilité le plus grand pour des conditions plus oxydantes. En pH basiques, la magnétite présente un domaine de stabilité plus marqué dans des conditions réductrices [40].

ii. Transformations physiques des couches de produits de corrosion

La transformation des produits de corrosion d’objets ferreux formés en milieu archéologique lors des différents processus de stabilisation implique des modifications physiques et morphologiques des couches quelle que soit l’origine archéologique. Selwyn mentionne une augmentation de porosité et explique ce phénomène par la dissolution d’espèces organiques et inorganiques en milieu alcalin [52]. Les phases de produits de corrosion et notamment les phases d’oxyhydroxydes de fer présentes au sein des couches traitées se réduisent en magnétite Fe₃O₄. Le volume molaire de la magnétite étant inférieur à celui des oxyhydroxydes couramment mis en évidence dans les couches de produits de corrosion (goethite, akaganéite et lépidocrocite), sa précipitation augmente le volume poral de la couche traitée posant ainsi la question de l’intégrité des objets issus du traitement [1, 52]. L’étude morphologique des couches de produits de corrosion traitées en bains chimiques alcalins, effectuée par microscopies optique et électronique à balayage à plusieurs reprises, montre une augmentation de la porosité dans les zones traitées [3, 70]. Cette variation de porosité contribue à faciliter le retrait des chlorures de la couche de produits de corrosion en créant un réseau de pores. La porosité nécessaire à la pénétration de solution est progressivement augmentée et l’évacuation des ions Cl⁻ est favorisée [52]. Selwyn note que les objets issus de fouilles sous-marines non séchés, contenant a priori selon Remazeilles et al. une forte quantité de β -Fe₂(OH)₃Cl peuvent être moins soumis à une variation de porosité du fait d’une plus faible différence de densité et de volume molaire [27, 52]. Kergourlay note cependant l’augmentation de porosité et l’apparition de fissures au cours du traitement de déchloruration en conditions ambiantes. Rimmer par ailleurs soulève le problème de zones d’avancées de corrosion difficilement atteintes par la solution au cours du traitement en raison des épaisseurs de couches de produits de corrosion mais également de la morphologie locale du noyau métallique [70].

2. Conditions subcritiques

i. Nature des transformations de phases

Un ensemble d'analyses de phases de produits de corrosion localement en surface des objets traités ont mis en évidence la présence de produits stables de type oxydes de fer, magnétite et hématite à l'issue du traitement [74-76, 84, 85].

Certains objets traités en conditions subcritiques ont été analysés localement par spectrométrie Raman ou spectroscopie Mössbauer avant et après traitement subcritique [34, 76, 84]. Le Tableau 3 présente une revue des échantillons traités et ayant fait l'objet d'une étude en composition de phases majoritairement présentes en surface.

Tableau 3 : Revue des transformations de phases obtenues sur des objets issus de fouilles sous-marines et traités en conditions subcritiques, d'après [34, 74, 76, 84].

type objet	Milieu archéologique	Stockage avant traitement	traitement subcritique	analyses	composition			
					avant	après		
					surface	externe	interne	
boulon avec écrou en fer (HL-3378) (1864)	sous-marin	en eau 3 ans, Tamb	T = 180°C P = 50 bars NaOH (0,5%(m)) 5,1-8,2 jours	Spectroscopie Raman		Magnétite Hématite		[84]
clou en fer (WL-479) (médiéval)	terrestre	à l'air 18 mois	T = 180°C P = 50 bars NaOH (0,5%(m)) 12,9 jours	Spectroscopie Raman	Goethite Lépidocrocite Hématite	Hématite Goethite magnétite	Hématite Goethite Magnétite	[84]
Clou en fer (WS-575) (médiéval)	terrestre	24h NaOH (0,5%(m)), Tamb	T = 180°C P = 50 bars NaOH (0,5%(m)) 3 jours	Spectroscopie Raman	Goethite Lépidocrocite hématite	Hématite Goethite magnétite	Hématite Goethite magnétite	[84]
Copeaux de fer (1864)	sous-marin	à l'air	T = 130°C P = 50 bar NaOH (0,5%(m))- 0,75%(m)) 54-74 heures	Spectroscopie Mössbauer	Magnétite 15,6-17,1 %(m) Goethite 31,9-32,6 %(m) Lépidocrocite 12,5-12,8 %(m) Akaganéite 38,5-39,0 %(m)	Magnétite 25,6-29,1 %(m) Goethite 45,2-49,6 %(m) Hématite 24,8-25,7 %(m)		[34]
Fragment d'obus en fer (1861)	sous-marin	en eau de mer	10,3 jours	Diffraction X Spectroscopie Mössbauer	Graphite Magnétite Maghémite Quartz Fe ₃ P	Graphite Magnétite Fe ₃ P		[76]
Outils	terrestre	Séchés puis bain 72h NaOH (0,5%(m))	T = 180°C P = 470 bar NaOH (0,5%(m)) 8 jours	Spectroscopie Raman	Akaganéite Lépidocrocite Goethite	Hématite Magnétite Goethite		[74]

Les résultats obtenus par le Centre de Conservation de Clemson tendent à montrer que certaines phases sont transformées par le processus comme la lépidocrocite et l'akaganéite et d'autres apparaissent comme l'hématite. Certaines semblent stables, la goethite est détectée avant et après certains des traitements appliqués. La phase de magnétite a souvent été mise en évidence après traitement et Gonzalez et al. montre que le taux de cette phase est parfois augmenté par le traitement [76].

Afin de mieux comprendre les transformations, Drews et al. ont analysé par spectrométrie Mössbauer un ensemble de phases de synthèse pures avant et après traitement en conditions subcritiques [86]. Le Tableau 4 résume les transformations observées.

Tableau 4 : Nature des transformations de phases obtenues par Drews et al. en conditions subcritiques sur des phases de synthèse, d'après [86].

Phases avant traitement		Après traitement 180°C, 52 bars, NaOH 0,5%(m)	
Hématite	$\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$	$\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$	75h
Maghémite	$\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$	$\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$	76h
Magnétite	Fe_3O_4	$\text{Fe}_3\text{O}_4 + 22\%(m) \alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$	76h
Goethite	$\alpha\text{-FeOOH}$	$\alpha\text{-FeOOH} + 5\%(m) \alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$	75h
Akaganéite	$\beta\text{-FeO}_{1-x}(\text{OH})_{1+x}\text{Cl}_x$	$54\%(m) \alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3 + 46\%(m) \alpha\text{-FeOOH}$	24h
Lépidocrocite	$\gamma\text{-FeOOH}$	$32\%(m) \alpha\text{-FeOOH} + 68\%(m) \alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$	29h

Drews et al. mettent alors en évidence que les phases présentes à l'issue du traitement sont la goethite, l'hématite et la magnétite. Les phases d'akaganéite, de lépidocrocite et de goethite étant soit complètement soit partiellement transformées [86].

Ces analyses tendent alors à montrer que de nouvelles phases sont issues du processus subcritique alors que certaines semblent être transformées notamment la phase chlorurée d'akaganéite.

ii. Intégrité des objets traités

Des radiographies d'échantillons ont été obtenues par Gonzalez et al. avant et après traitement par la technique de déchloruration subcritique et ont permis d'effectuer un contrôle sur l'intégrité des objets soumis au processus. La Figure 16 présente des radiographies d'objets issus de fouilles sous-marines stockés dans la soude au préalable et terrestres, avant et après traitement en conditions subcritiques [84]. Tout d'abord, deux types d'objets ont été traités avant nettoyage. Les radiographies présentées ci-après mais aussi les nombreux tests effectués par l'équipe de recherche du Clemson Conservation Center ont montré que du point de vue de l'efficacité de déchloruration par rapport aux techniques traditionnelles, ces objets peuvent être traités sans nettoyage préalable [75, 84].

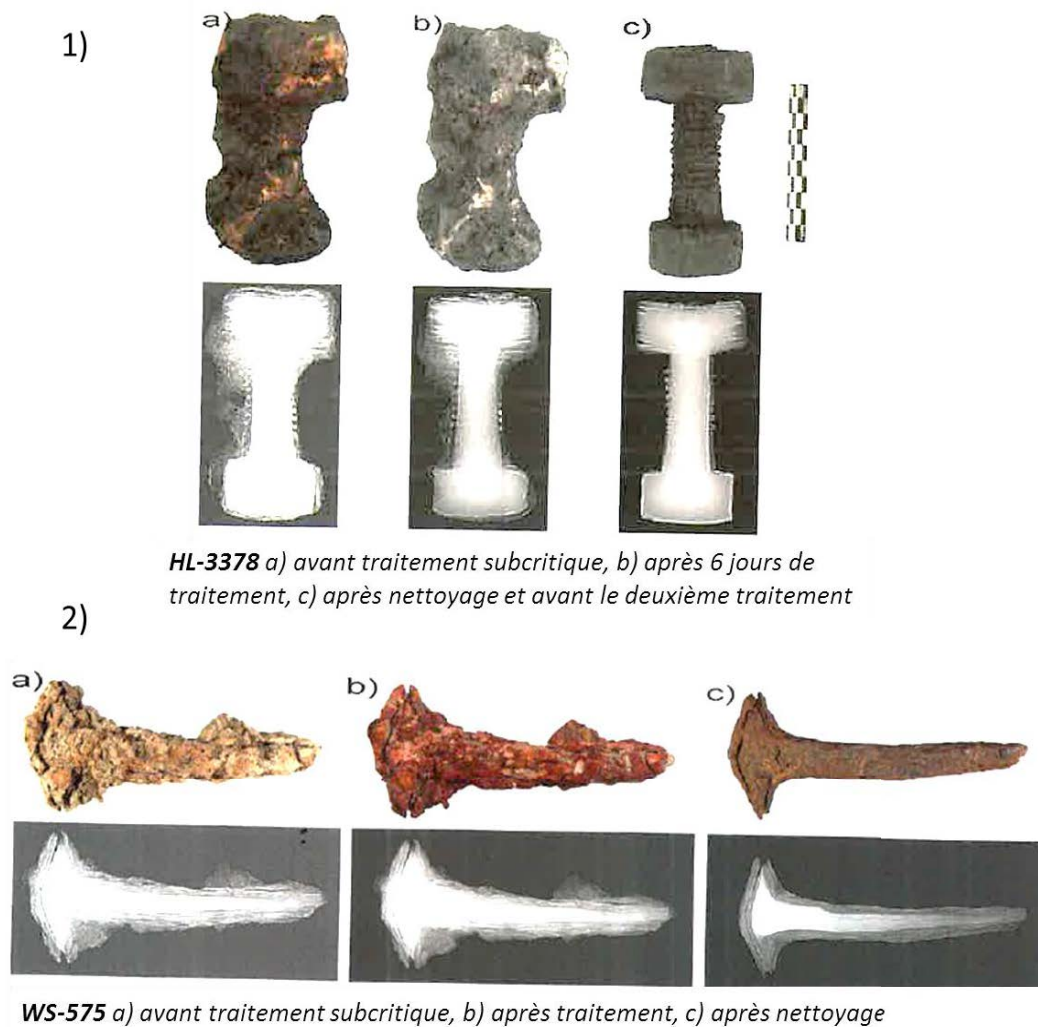


Figure 16 : Radiographies d'objets avant et après traitement en conditions subcritiques et après nettoyage obtenues par Gonzalez et al., 1) objets sous-marins (H.L. Hunley), 2) objets terrestres, d'après [84].

Ensuite, les radiographies permettent de mettre en évidence que les objets traités ne présentent pas de fissures ou de craquelures supplémentaires. Le noyau métallique, en clair sur les radiographies, semble intact à l'issue du traitement. Par ailleurs, des modifications de couleurs de surface sont à noter. Il semble que l'échantillon issu de fouilles sous-marines présente une coloration de surface noire alors que les échantillons issus de milieux archéologiques terrestres ont une coloration à dominante rouge-orangée (Figure 16) suite au traitement [84]. Ces modifications de couleurs confortent quant à la présence de transformations de phases propres à la nature des produits de corrosion d'origine lors du traitement de stabilisation.

Näsänen et al. soulève la question de la fragilisation des objets suite à la transformation de phases au cours du processus de traitement subcritique [74]. Comme dans le cas d'objets traités en bain chimique alcalin à température ambiante, les couches de produits de corrosion peuvent présenter des fragilisations. Selon la

nature et l'origine archéologique du patrimoine métallique ferreux traité, ceux-ci peuvent être consolidés [74].

Enfin, comme dans le cas des stabilisations à température ambiante, la question du rinçage est importante du fait de la présence de Cl^- dans la solution de traitement et dans les porosités des objets. L'équipe de recherche du Centre de Conservation de Clemson propose de laisser les objets au sein des enceintes de traitement et de poursuivre, à température ambiante, une circulation d'eau déminéralisée jusqu'à obtention d'un pH neutre en sortie d'enceinte [51]. L'étape de séchage, en étuve ou à l'air comprimé, permet ensuite d'éviter que l'eau présente n'entraîne de reprises de corrosion.

4. Système Fe-H₂O en conditions de pression-température

Dans cette partie, la transformation de phases de types oxyhydroxydes de fer en conditions de température est abordée. Tout d'abord, en atmosphère inerte ou à l'air, les mécanismes de transformations ont été étudiés afin de déterminer les températures de transition de phases ainsi que la nature des produits formés. Ensuite, certains oxyhydroxydes de fer (goethite, akaganéite et lépidocrocite) en conditions de pression température et en solution ont fait l'objet d'études dans le cadre de la précipitation de phase d'oxydes, particulièrement hématite et magnétite, présentant des caractéristiques précises de morphologies, dimensions et compositions.

Dans chacun des cas, les phases formées sont similaires (goethite, hématite, magnétite) mais les types de transformation sont différents. En ce sens, Cornell résume les transformations préférentielles de certains oxyhydroxydes selon le milieu et le mécanisme identifié. Le Tableau 5 est un extrait de celui proposé par Cornell [1].

Tableau 5 : Nature des transformations de phases de goethite, lépidocrocite et akaganéite pouvant être observées en température selon le milieu et le type de transformation, extrait de [1].

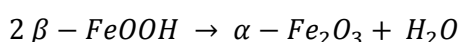
Précurseur	Produit	Type de transformation	Milieu préférentiel
Goethite	Hématite	Déshydroxylation thermique ou mécanique	À l'air/sous vide
		Déshydroxylation hydrothermale	Solution
Lépidocrocite	Hématite	Déshydroxylation thermique	À l'air/sous vide
	Goethite	Dissolution/reprécipitation	Solution alcaline
	Magnétite	Réduction	Solution alcaline en présence de Fe II
Akaganéite	Hématite	Déshydroxylation thermique	À l'air/sous vide
	Goethite	Dissolution/reprécipitation	Solution alcaline
	Hématite	Dissolution/reprécipitation	Solution acide
	Magnétite	Dissolution/réduction	Solution alcaline réductrice (N ₂ H ₄)

De façon générale, les transformations des oxyhydroxydes de fer semblent être dues à des mécanismes de déshydroxylation ou dissolution/précipitation en milieu plus ou moins réducteur. Les paragraphes suivants dressent la liste de certaines transformations étudiées selon le type d'environnement.

1. En atmosphère/sous vide

La goethite, la lépidocrocite et l'akaganéite chauffées à l'air à des températures de quelques centaines de degrés se transforment en oxydes de fer par déshydratation [87]. Plus particulièrement ; dans le cas de la décomposition thermique de la lépidocrocite, la maghémite est un produit intermédiaire de la transformation finale en hématite qui devient ensuite l'unique produit formé au-delà de 300°C. Concernant la goethite et l'akaganéite, la déshydratation à l'air semble conduire directement à la formation d'hématite à

plus faible température [87]. Pour la phase d'akaganéite, selon Glotch et al., l'augmentation de la température de chauffe, déshydrate et brise la structure cristalline de l'akaganéite pour former des particules hexagonales d'hématite [87]. La décomposition de l'akaganéite sous-vide et en température a été également étudiée par Gonzalez-Calbet et al. [88]. Les auteurs identifient différentes étapes dans le processus de transformation. Jusqu'à 150°C, la phase d'akaganéite conserve sa structure de type hollandite mais perd progressivement les molécules d'eau adsorbées. A ce stade, une teneur en chlore de 2% est encore détectée. Ensuite, jusqu'à 180°C, les groupements OH de la structure de la phase sont retirés ainsi que le chlore afin de former progressivement la phase de maghémite, $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$. Enfin, au-delà de 500°C, l'hématite $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ apparaît [88] selon la réaction suivante :



L'évolution des caractéristiques texturales de la phase peut également renseigner sur le processus de déshydratation. Le suivi par mesures d'adsorption-désorption de N_2 montre l'augmentation progressive de la valeur de surface spécifique BET et de la porosité dans la gamme de 20 à 30 Å avec l'augmentation de température. Ensuite, à partir de 250°C, température à laquelle apparaissent les phases d'oxydes de fer, la valeur de surface spécifique BET chute [88]. Ces variations sont associées à l'évacuation progressive des molécules d'eau puis à la transformation de la phase d'oxyhydroxyde de fer en hématite. De la même façon, Post et al. étudie la déshydratation de la phase d'akaganéite à l'air et lors de la chauffe jusqu'à 800°C. Celui-ci montre que l'akaganéite se transforme en hématite sans former d'intermédiaire réactionnel comme supposé par Gonzalez-Calbet [44, 88, 89]. L'étude de l'évolution des paramètres de maille cristalline de la phase met en évidence que le volume de maille est diminué avant la transformation en hématite. Enfin, la transformation thermique de l'akaganéite à l'air a également été étudiée par Goni-Elizalde et al. sur des phases de synthèse [90]. Ceux-ci montrent que l'akaganéite se décompose thermiquement à l'air en hématite en évacuant les molécules d'eau ainsi que les chlorures de la phase [90].

Dans le contexte de la stabilisation des objets archéologiques en fer par traitement de plasma d'hydrogène, Schmidt-Ott et al. ont comparé les transformations de phases obtenues sur des composés synthétiques (goethite, $\alpha\text{-FeOOH}$, hématite, $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$, magnétite Fe_3O_4 et akaganéite $\beta\text{-FeO}_{1-x}(\text{OH})_{1+x}\text{Cl}_x$) mais aussi sur des couches de produits de corrosion archéologiques par analyses par microspectrométrie Raman [62]. Les auteurs montrent que les phases ont tendance à être réduites et à former de la magnétite Fe_3O_4 . Lors de cette transformation, les phases de goethite et akaganéite sont progressivement réduites par l'intermédiaire de phases moins bien cristallisées supposant un phénomène de déshydratation progressif [62].

Les transformations observées à l'air ne correspondent pas directement aux conditions du traitement subcritique, mais elles permettent d'identifier l'impact que peut avoir la température sur les phases

d'oxyhydroxydes de fer, notamment l'akaganéite. Le paragraphe suivant aborde la question de la transformation de phase en solution et en température.

2. En solution

En solution, la nature des transformations de phases est dépendante de la température et de la phase initiale. Mais, d'autres paramètres, entre autres, le pH, la présence d'espèces ioniques particulières comme le chlore et l'aération de la solution ont un rôle majeur.

Les diagrammes potentiel-pH du système Fe-H₂O en conditions de pressions-température ont été tracés à diverses reprises en température ambiantes et extrapolés à plus hautes conditions (températures-pressions) [40, 91-95]. Parmi ceux proposés dans la littérature, les diagrammes obtenus par Cook et al. permettent de visualiser que les phases d'hématite et de magnétite sont thermodynamiquement stables dans des conditions de pH basiques et en températures (300°C dans le cadre du diagramme de Pourbaix de la Figure 17).

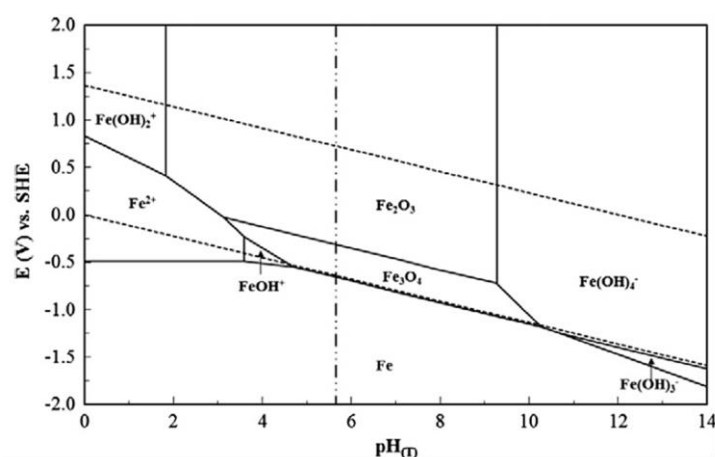


Figure 17 : Diagramme E-pH, pour le système Fe-H₂O à 300°C et une pression de 100 bars, [Fe²⁺] = 10⁻⁶ mol.L⁻¹, obtenu par Cook et al. [96].

Avec l'augmentation de la température, le domaine de prédominance de la goethite α -FeOOH est contracté jusqu'à disparaître au-delà d'une centaine de degrés. L'hématite devient alors la phase la plus stable. Le domaine de la magnétite est progressivement élargi et un déplacement est observé vers les potentiels négatifs est les pH moins basiques [40, 96]. Concernant les espèces en solution, Chivot montre que les complexes de faibles charges électrostatiques sont favorisés avec l'augmentation de la température alors que les ions Fe²⁺ et Fe³⁺ voient leurs domaines diminuer [40].

Les processus chimiques de transformation décrits ci-après sont obtenus dans des milieux différents mais présentent tous des gammes de températures correspondantes au traitement supercritique. Lorsque la pression n'est pas précisée, les systèmes ont été soumis à une pression atmosphérique (pour T < 100°C) ou de vapeur saturante à la température de travail choisie.

Tout d'abord, en plus des variations de la température, des modifications du pH ont un effet sur la précipitation des phases de magnétite et d'hématite. Li et al. rapportent qu'en présence d'hydrazine et à une température de 150°C, un pH alcalin (11-13) favorise la formation de magnétite Fe_3O_4 [97]. A ces valeurs de pH, les auteurs proposent un mécanisme de précipitation mettant en jeu les espèces $\text{Fe}(\text{OH})_2$ et $\text{Fe}(\text{OH})_3$ comme intermédiaires réactionnels. En revanche, un pH acide (3 à 5) permet de précipiter l'hématite, $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$, par l'intermédiaire d'une phase de goethite $\alpha\text{-FeOOH}$ selon Li et al. Enfin, à des pH neutres (6 à 9), un mélange hématite – magnétite est obtenu [97]. A plus basse température Cornell et al. montrent qu'en milieu KOH (1 M) et à 70°C, l'akaganéite se transforme en un mélange de goethite et hématite. Pour des concentrations inférieures à 0,1M, un mélange de phases goethite-hématite est obtenu [98].

Il est montré au paragraphe précédent que la concentration de la solution est un paramètre clé de la maîtrise des transformations de phases. Certains auteurs ont, en ce sens, également confrontés différents types de solution : NaOH, KOH et LiOH [99]. Comme présentées plus en amont, ces solutions sont également utilisées dans le cadre de la stabilisation d'objets archéologiques en bains chimiques et en conditions ambiantes. Ishikawa et al. comparent la solubilité de l'hématite pour des concentrations en NaOH, KOH et LiOH comprises entre 1 et 10M et pour des températures allant jusqu'à 76°C. L'augmentation de ces deux paramètres (concentration et température) contribue à favoriser la dissolution de la phase, tout particulièrement en milieu NaOH [99]. L'activité de l'eau diminue inversement avec la concentration en espèces ioniques, son pouvoir solvant est alors réduit et la dissolution de phase est ainsi ralentie. Les auteurs traitent du cas de l'hématite mais, ces observations peuvent être comparables pour d'autres composés comme les phases d'oxyhydroxydes de fer III [99].

Les processus de transformation en conditions hydrothermales semblent favoriser la formation des phases de goethite, hématite et magnétite. En solution alcaline, Sugimoto et al. procèdent au vieillissement de la phase d'akaganéite ($\beta\text{-FeOOH}$) dans une solution alcaline (NaOH) pendant 8 jours à 70°C. Progressivement, la phase d'akaganéite se dissout au profit de la précipitation d'hématite [100]. Pour une solution fortement alcaline, la phase formée est préférentiellement l'hématite par rapport à la goethite. Les auteurs montrent en revanche qu'une fois formée, la goethite n'est pas dissoute et qu'elle ne peut pas être un intermédiaire réactionnel de la transformation de l'akaganéite en hématite en conditions hydrothermales [100].

Afin de mettre en évidence la présence d'intermédiaires réactionnels spécifiques, certains auteurs ont étudiés la formation in-situ de la phase d'hématite par diffraction des rayons X sous rayonnement synchrotron, en température et à partir de différents précurseurs. Murray et al. soumettent une phase de goethite à des températures entre 200 et 250°C (42 bars de pression) dans une solution de NaOH concentrée à 3,77 M. Ils supposent alors que la transformation est réalisée en deux étapes : la dissolution de goethite puis la précipitation d'hématite par l'intermédiaire de composés de type $\text{Fe}(\text{OH})_n$ en milieu basique [101]. Les cinétiques de transformation sont directement augmentées avec la température, la présence d'hématite

dans le milieu réactionnel initial et pour une faible valeur de surface spécifique de la phase précurseur [101]. D'autres recherches, basées sur l'étude de la transformation de la schwertmannite ($\text{Fe}_8\text{O}_8(\text{OH})_6\text{SO}_4$) in-situ en conditions hydrothermales ont montré la formation progressive de goethite puis d'hématite selon la température [102]. L'intérêt majeur de cette phase dans notre contexte, est sa similarité de structure avec l'akaganéite [103]. Du fait de sa structure cristalline en feuillets mais aussi de ses bonnes propriétés d'adsorption, cette phase peut présenter des teneurs variables en sulfate (autour de 14,7%(m)) et en eau comme dans le cas de l'akaganéite et du chore [47, 102]. Divers échantillons de Schwertmannite synthétiques ont été placés en solution NaOH (1M) et chauffés à des températures comprises entre 60 et 240°C. Jusqu'à 80°C, le produit de transformation est la goethite $\alpha\text{-FeOOH}$. Entre 80 et 150°C, un pourcentage d'hématite est également formé par la transformation de la schwertmannite, la phase de goethite étant majoritaire jusqu'à 110°C. Ensuite, un autre phénomène est observé. A partir de 180°C, la phase de goethite formée par la transformation de la schwertmannite se dissout progressivement au profit de la précipitation d'hématite ; la température ayant pour effet d'accélérer les cinétiques de transformation [102]. La goethite, initialement produit de transformation de la schwertmannite en solution alcaline, devient intermédiaire réactionnel avec l'augmentation de température.

Par ailleurs, en milieu acide et sous une pression de 3,1 bars en dioxygène, Lu et al. étudient la précipitation d'hématite en milieu chloruré et à différentes températures à partir d'une solution de FeCl_2 . Ils abordent plusieurs points d'intérêt liés à l'augmentation de la température, notamment les vitesses de transformation, la nature des phases formées ainsi que la présence de chlore en solution. D'un point de vue thermodynamique, la phase d'hématite est plus stable que l'akaganéite, mais les cinétiques de formation de cette dernière sont supérieures pour des températures inférieures à 120°C [104]. Pour de faibles températures, l'akaganéite est le composé majoritaire. Ensuite, à 140°C, un mélange peut être obtenu. L'akaganéite précipite avec une teneur en chlore d'environ 2,8%(m) et un faible pourcentage d'hématite est détecté. En revanche, à partir de 155°C, l'hématite précipite seule. La compétitivité entre stabilité thermodynamique et cinétiques de transformation est également montrée par de Blanco et al. [105] ou encore Goni – Elizade et al. [106]. Ces derniers réalisent l'hydrolyse de FeCl_3 à $\text{pH} < 3$ et à 100°C. A cette température, la phase précipitée est l'akaganéite. En laissant la solution dans ces conditions fixées de 30 à 120 minutes, les auteurs montrent qu'à partir de 90 minutes, l'akaganéite formée se dissout et l'hématite devient la phase précipitée majoritaire au cours du processus [106].

Dans un autre contexte de recherche et en solution de KCl à 300°C et pour une pression de 500 bars, d'après Testemale et al. la formation de complexes de type FeCl_4^{2-} en solution acide peut avoir le même effet sur la solubilité de phases qu'une diminution de la température en diminuant l'activité ionique de l'eau [107]. La présence d'ions en solution ou d'éléments complémentaires permet ainsi de maîtriser la précipitation de phases en inhibant ou en favorisant les processus de dissolution et de nucléation. Par exemples, certains

auteurs ont étudiés à pH alcalin (7,7- 13) l'effet de la présence de manganèse (Mn^{2+}) sur la précipitation d'oxydes de fer à partir de la dissolution d'akaganéite [98]. Il est montré que la présence de manganèse a pour effet d'inhiber la précipitation d'hématite en favorisant celle de la goethite notamment. D'autres utilisent l'anatase, un oxyde de titane TiO_2 pour inhiber la transformation de goethite en hématite normalement observée en solution au-delà de 200°C [101].

Dans le cas de la déchloruration des objets archéologiques ferreux, la présence de chlore suite à la dissolution de phases réactives, mais également d'autres éléments issus du milieu extérieur (Si, Ca...) peut alors avoir un effet défavorable sur les solubilités de phases et les processus de transformations souhaités.

Enfin, les tailles de particules obtenues à l'issue de transformations de phases en conditions hydrothermales sont gouvernées par la température mais aussi la présence d'éléments pouvant inhiber la croissance dans certaines directions cristallographiques. L'augmentation de la température favorise la nucléation aux dépens des processus de croissance [64, 108]. Sugimoto et al. comparent les tailles d'hématite formées à 40°C et 90°C à partir de la phase d'akaganéite. Si la transformation a été plus rapide à 90°C, les particules formées à 40°C sont de tailles beaucoup plus importantes [100]. D'autre part, en conditions hydrothermales, Lu et al. montrent que pour un même nombre de particules, celles formées à plus basse température (140°C) sont plus grandes que celles précipitées à 155°C [104]. Mais, son effet est en compétition avec ceux des autres paramètres du traitement.

5. Problématique

Les techniques traditionnelles de stabilisation du mobilier archéologique ferreux sont majoritairement basées sur des traitements par bains chimiques alcalins. Ces derniers, qui consistent à déchlorurer les couches de produits de corrosion archéologiques, sont effectués en des temps très longs et n'assurent pas toujours une stabilisation pérenne des objets traités. Dans ce contexte, des chercheurs du Centre de Conservation de Clemson ont développé le traitement subcritique en augmentant la température jusqu'à 200°C et la pression de quelques dizaines de bars afin de maintenir l'état liquide de la solution. Ces conditions permettent d'accélérer les vitesses d'extraction des chlorures et ainsi d'optimiser la durée des traitements.

Les faciès de corrosion des objets formés en contexte archéologique sont différents par la nature des phases et leur distribution au sein de la couche de produits denses. La revue bibliographique a pu montrer que les phases chlorurées sont majoritairement de deux types, hydroxychlorure de fer II et oxyhydroxychlorure de fer III, et que leur présence et leur localisation dans la couche de produits de corrosion dépendent d'une part de l'environnement dans lequel elles se sont formées, et d'autre part des conditions de stockage à l'issue de la fouille. Les transformations induites sur ce type de phases par les bains chimiques de stabilisation en conditions ambiantes sont fondées sur des processus de diffusion des espèces chlorées vers la solution de traitement. Les précédentes analyses portées sur ces types de profils ont parfois montré que la phase d'akaganéite, oxyhydroxychlorure de fer III au taux de chlore variable, est difficilement transformée. Cette phase libérée d'une partie de son chlore reste quelquefois présente au sein des faciès de corrosion traités par bains chimiques ambiants et présente un risque pour la conservation des objets archéologiques.

Lors du processus subcritique, la mise en place d'un protocole de traitement a été effectuée en considérant les vitesses d'extraction des chlorures en solution. Si des radiographies X et des analyses morphologiques générales et visuelles des objets ont permis de valider ce protocole, la nature des transformations de phases et leur localisation dans les couches de produits de corrosion n'ont été que très peu abordées. Des données sur le comportement de phases d'oxydes et d'oxyhydroxydes en température existent mais les traitements appliqués ne correspondent pas spécifiquement aux conditions particulières de la stabilisation subcritique. De plus, la plupart du temps, ces études portent sur des phases de synthèse. Or dans le cas du patrimoine métallique ferreux, les objets présentent des produits de corrosion formés naturellement en contexte archéologique.

La présente étude a pour principal objectif d'identifier la nature des transformations induites par un traitement en pression et température sur les faciès de corrosion formés dans différents contextes archéologiques. Il s'agit alors d'identifier les mécanismes de transformation des phases réactives et chlorurées en considérant les différences de réactivité propre à chacune. La mise en évidence des

paramètres majeurs et de leur impact sur la nature chimique des transformations permettra d'optimiser les conditions de traitement et de proposer à terme des améliorations au protocole établi initialement, selon la nature des objets traités.

Afin de répondre à cette problématique, l'étude est séparée en deux parties distinctes.

La première partie consiste à établir des comparaisons de profils de corrosion hétérogènes formés dans différents contextes archéologiques avant et après traitement subcritique. L'utilisation d'une méthodologie multiéchelles basées sur des techniques analytiques couramment employées dans le domaine de la caractérisation des matériaux du patrimoine permet d'obtenir une description fine des faciès de corrosion. Cette partie a pour but d'identifier les phases réactives dans les conditions de traitement et de décrire leurs transformations à l'échelle dans la couche de produits de corrosion archéologique.

Ensuite, du fait de l'hétérogénéité des faciès de corrosion entre eux mais également de la distribution des phases de produits de corrosion au sein d'un même type d'objet, la seconde partie est portée sur l'étude de systèmes modèles.

Ceux-ci, établis à partir de phases de synthèse d'oxydes et d'oxyhydroxydes de fer, permettront d'obtenir des informations sur la thermodynamique des systèmes en conditions subcritiques. Concernant la phase d'akaganéite, oxyhydroxyde de fer au taux de chlore variable, la comparaison d'un échantillon formé en contexte archéologique avec une phase de synthèse permettra d'identifier les caractéristiques physico-chimiques et texturales de la phase responsables de sa réactivité et de ses mécanismes de transformation. En comparant leurs réactivités, l'étude des phases synthétique et archéologique permettra de proposer à la fois des étapes intermédiaires de sa transformation et d'apporter des éléments de réponse sur l'évolution des phases néoformées au cours du processus.

Le chapitre suivant présente la méthodologie adoptée pour cette étude.

Chapitre 2 :
Méthodologie, Corpus et techniques
expérimentales

Chapitre 2 : Méthodologie, Corpus et techniques expérimentales

Cette partie présente les différents aspects de méthodologie abordés dans le cadre de cette étude. Tout d'abord, la première partie est consacrée au développement d'une méthodologie adaptée à la problématique de l'étude de couches anciennes de produits de corrosion. La démarche analytique suivie est présentée dans le cadre de la conservation du mobilier archéologique ferreux par traitement subcritique afin de comparer les effets de celui-ci sur les phases présentes dans les couches. Ensuite, une deuxième partie présente le corpus constitué d'objets archéologiques et de systèmes simplifiés, choisis pour représenter différents systèmes archéologiques issus de différents milieux, ainsi que leur protocole de préparation. Les deux dispositifs de traitement subcritique utilisés dans cette étude font ensuite l'objet d'une troisième partie. Enfin, les techniques expérimentales utilisées pour l'analyse physico-chimique des échantillons sont présentées ainsi que les protocoles suivis.

1. Méthodologie

La méthodologie mise en place pour la description des transformations de phases de produits de corrosion en conditions subcritiques repose principalement sur la caractérisation physico-chimique de faciès de corrosion archéologiques et de systèmes simplifiés avant et après traitement subcritique afin de déterminer leur évolution suite à celui-ci. La méthodologie générale de l'étude est présentée sur la Figure 18. Le choix du corpus d'objets archéologiques a été basé sur les études précédentes (chapitre 1.1) qui ont mis en évidence une variation des profils de corrosion produits par les conditions externes d'enfouissement dans leur milieu archéologique d'origine ainsi que par leur lieu de stockage après la fouille.

Ce corpus est constitué de quatre profils types présentés dans la partie 2 de ce chapitre et étudiés (point 1 de la Figure 18) selon le protocole analytique présenté dans le paragraphe suivant.

A partir de l'étude de ce corpus, des phases présentes abondamment sur certains de ces profils ont été sélectionnées afin de s'affranchir de la complexité de la couche et d'étudier leur comportement séparément lors du traitement (point 2 de la Figure 18). Ces phases, principalement de fer III, constituent les systèmes dits simplifiés ou modèles dans la suite de ce manuscrit et ont été sélectionnées au regard des transformations observées au sein des profils de produits de corrosion archéologiques. Ces systèmes modèles sont constitués de poudres de synthèse et de fragments archéologiques étudiés soit directement soit après pastillage. Parmi ces phases, l'akaganéite, phase chlorurée d'intérêt dans le cadre de la stabilisation d'objets archéologiques ferreux, est particulièrement étudiée. Elle fait l'objet d'une étude de transformation in-situ afin de comprendre les étapes intermédiaires de sa transformation. Ainsi un ensemble de paramètres d'intérêts pour la mise en œuvre du traitement et pouvant influencer les réactivités de transformations de phases en conditions subcritiques a été identifié (point 3 de la Figure 18).

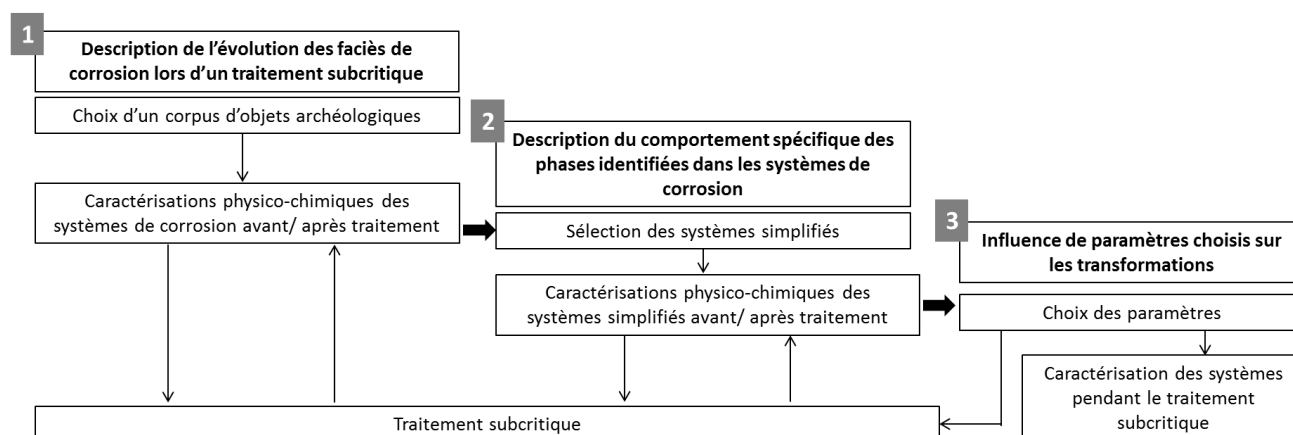


Figure 18 : Démarche méthodologique générale sur l'étude du comportement des systèmes de corrosion au cours du traitement subcritique.

Dans le cadre de ce projet de thèse le protocole analytique a été optimisé afin de caractériser les propriétés chimiques mais aussi physiques des éléments du corpus.

La description des faciès de corrosion archéologiques est réalisée selon une méthodologie multi-échelles développée pour l'analyse de coupes transversales d'objets archéologiques en fer et largement présentée dans les études précédentes [21, 30, 109-111]. Un résumé de la typologie est présenté dans le paragraphe suivant. L'étude de ces faciès de corrosion, c'est-à-dire la détermination de la nature chimique des phases présentes, de leur distribution dans la couche ainsi que de la présence de marqueurs du milieu extérieur d'où provient l'objet se fait en coupe transversale selon une terminologie décrite par Neff et Vega et présentée sur la Figure 19 [21, 22].

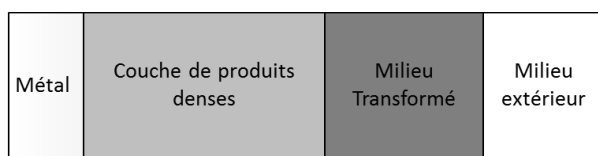


Figure 19 : Typologie utilisée pour la description des faciès de corrosion archéologiques, selon [21, 22, 31].

Trois parties se distinguent sur les coupes transversales d'objets archéologiques : le métal (M), non corrodé, la couche de produits denses (CPD) qui présente des marqueurs provenant du noyau métallique comme des inclusions, et le milieu transformé (MT). Ce dernier contient à la fois des éléments de produits de corrosion mais également des marqueurs du milieu extérieur comme des grains de quartz ou du bois par exemple. Pour rappel, la limite de surface d'origine de l'objet est située à l'interface de la couche de produits denses et de celle du milieu transformé.

Afin de pouvoir répondre à la problématique soulevée dans cette étude, des techniques analytiques complémentaires sont utilisées. Le schéma de la Figure 20 établit les différentes étapes du protocole analytique suivi dans cette étude et dresse la liste des techniques employées pour la caractérisation des matériaux.

La description d'un faciès de corrosion archéologique et de ses caractéristiques chimiques et physiques consiste tout d'abord à mettre en évidence la morphologie de la couche de produits de corrosion par des techniques de microscopies optique et électronique à balayage (MO et MEB respectivement). Ensuite, la composition chimique élémentaire et la distribution des éléments identifiés à l'échelle du micromètre sont obtenues grâce à l'analyse par spectroscopie en énergie dispersive (EDS) sur l'ensemble de la couche de produits de corrosion. Ces analyses sont enfin corrélées à des analyses structurales afin de déterminer la nature des phases des produits de corrosion. Deux techniques sont utilisées dans le cadre de cette étude, la microspectrométrie Raman, ainsi que la diffraction des rayons X. De plus, certains produits de corrosion archéologiques prélevés ont fait l'objet de mesure en porosimétrie mercure afin de déterminer leur porosité.

En ce qui concerne les systèmes modèles, un protocole analytique similaire est adopté afin d'étudier leurs propriétés chimiques. La morphologie est observée au MEB, leur composition chimique est déterminée par EDS et leur structure cristalline, par spectrométrie Raman et diffraction des rayons X.

Par ailleurs, leurs propriétés physiques et texturales sont étudiées afin de comprendre leurs processus de transformation. Ainsi, les tailles de particules ont été mesurées par imagerie MEB et les tailles de cristallites grâce à la diffraction X haute résolution sous rayonnement synchrotron. A ces données s'ajoutent des mesures de tailles de particules ainsi que des surfaces réactives qui ont été obtenues par analyses d'adsorption-désorption BET (N₂).

Enfin dans le cadre de l'analyse in-situ en cellule, nous avons suivi les transformations de l'akaganéite, par spectroscopie d'absorption X (XANES pour X-ray Absorption Near Edge Structure) au seuil K du fer.

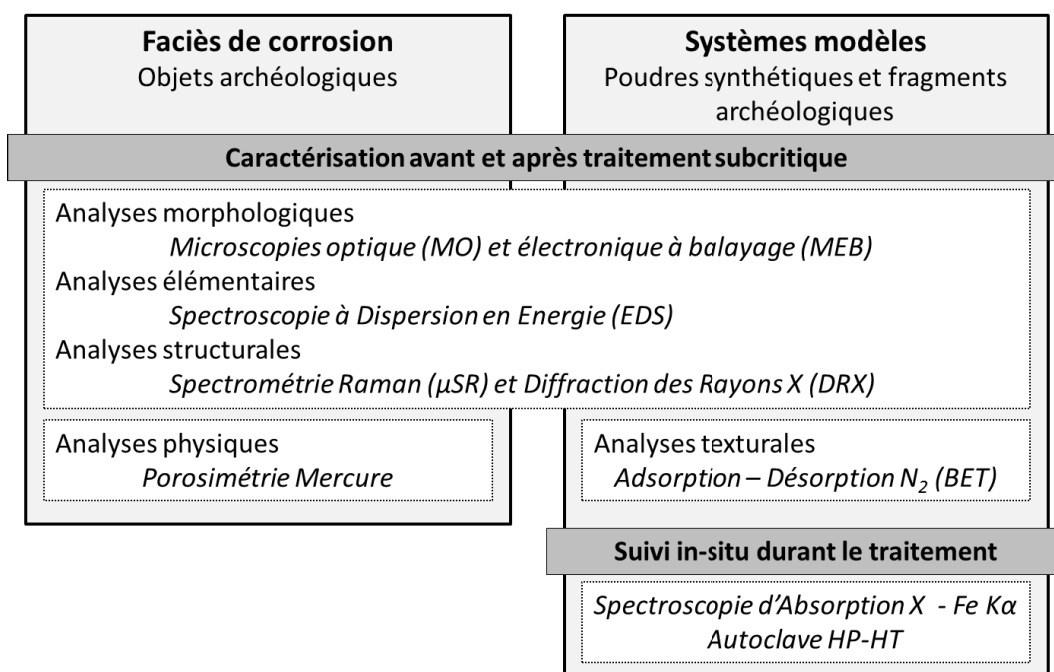


Figure 20 : Démarche analytique suivie pour l'analyse du corpus d'objets archéologiques et des systèmes modèles.

L'ensemble des techniques évoquées fait l'objet de la quatrième partie de ce chapitre dans laquelle sont présentées les conditions d'acquisition des données ainsi que certains des protocoles de traitement de celles-ci. Le corpus, sélectionné afin de répondre à la problématique soulevée dans cette étude, fait l'objet du paragraphe suivant.

2. Corpus

En vue de comprendre les phénomènes de transformation de phases en conditions subcritiques, un corpus basé sur l'étude d'objets archéologiques a été sélectionné. Ce corpus a été sélectionné afin d'obtenir un nombre d'objets suffisant pour pouvoir établir des comparaisons représentatives entre les profils de produits de corrosion avant et après traitement subcritique. Certains des objets, suffisamment grands pour être découpés ont pu être partiellement traités. Les profils de corrosion établis sont donc issus du même objet. En revanche, sur d'autres types de faciès de corrosion, un nombre d'objets plus important a dû être étudié avant et après traitement afin de s'assurer d'une certaine homogénéité de distribution de phases au sein des profils de corrosion. Un profil type relativement représentatif de l'ensemble des objets provenant d'un même site archéologique est donc obtenu avant et après traitement subcritique.

La première partie consiste à décrire les différents contextes archéologiques dans lesquels se sont corrodés les objets. Ensuite, les systèmes modèles sont présentés. Ceux-ci, basés sur l'étude de phases de synthèse notamment ou de poudres prélevées en surface d'objets archéologiques permettent de compléter les observations faites sur les systèmes archéologiques.

1. Objets archéologiques

Le corpus se compose de 21 objets sélectionnés sur trois sites archéologiques distincts par leurs caractéristiques environnementales. Les sites archéologiques peuvent être immergés en milieu marin et subaquatique ou terrestres. Dans tous les cas, les paramètres environnementaux comme la concentration en dioxygène, le pH, la présence d'éléments extérieurs comme le chlore ou encore le contact avec d'autres types de matériaux peuvent modifier les conditions de corrosion des objets enfouis. Ces caractéristiques pour chacun des sites sont décrites ci-après. Les objets à l'issue des fouilles ont été stockés dans des environnements aqueux ou à l'air conférant ainsi des caractéristiques retrouvées sur l'ensemble des objets pouvant être stabilisé en traitement subcritique.

i. Site archéologique sous-marin : Les Saintes-Maries-de-la-Mer

Les premiers objets étudiés proviennent d'un site archéologique sous-marin situé au large des Saintes-Maries-de-la-Mer. Ce site, présenté sur la Figure 21 et daté entre le 1^{er} siècle avant et après notre ère est constitué d'un ensemble d'épaves chargées de barres de fer [112] de différentes formes et tailles classées selon leur composition et leur typologie [113]. Un grand nombre de ces objets issus du site des Saintes-Maries-de-la-Mer sont utilisés pour des recherches menées en archéologie et archéométrie [112, 113] mais aussi dans l'étude des processus de corrosion et des techniques de stabilisation des objets ferreux issus de fouilles sous-marines [26, 53]. Les objets provenant de ce site archéologique ont donc été en contact avec

une eau présentant une salinité élevée. De plus, la profondeur des épaves, la sédimentation sur fond sableux ou l'accumulation des microorganismes marins ont développé une couche de concrétion recouvrant les objets et appauvrissant le milieu en oxygène.

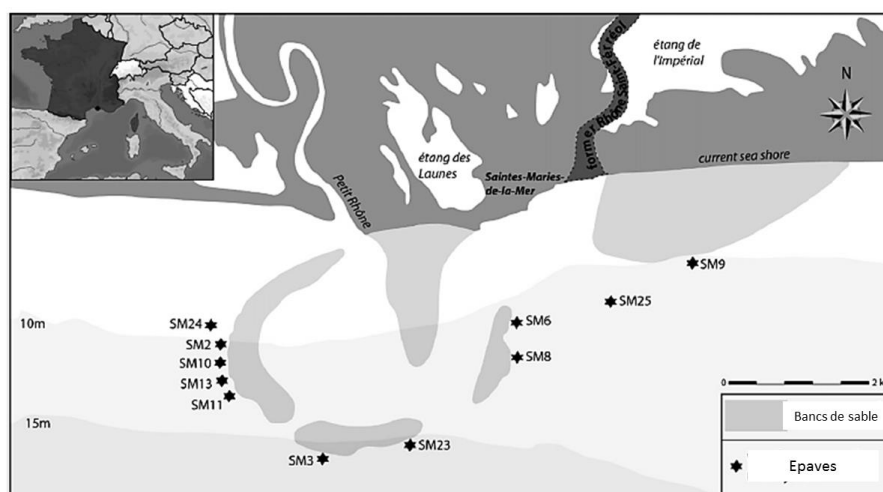


Figure 21 : Schématisation de l'emplacement de certaines épaves du site archéologique des Saintes-Maries-de-la-Mer, établie par Pagès et al. [112].

Dans le contexte de notre étude, les objets issus de ce site de fouilles ont été soumis à deux types de stockage. Le Tableau 6 présente les objets étudiés ainsi que le type de stockage auxquels ils ont été soumis en sortie de fouilles.

Tableau 6 : Barres de fer provenant du site des Saintes-Maries-de-la-Mer et conditions de stockage en sortie de fouilles.

Objets	Epave (date fouilles)	Conditions de stockage
SM27-14 C11-19	SM27 (2014)	100% d'humidité
SM27-14 B5-8		
SM aéré	indéterminée (2008)	A l'air

Enfin, des fragments de couches de produits de corrosion de barres de fer issues du site archéologique sous-marin (Les-Saintes-Maries-de-La-Mer) et stocké à l'air depuis 2008 ont été prélevés et étudiés séparément pour différentes conditions de traitement. L'analyse du mélange moyen de ces fragments obtenue par DRX a montré la présence très majoritaire d'akaganéite, mais les phases de lépidocrocite et goéthite composent également ces échantillons.

ii. Site subaquatique : Arles-Rhône-3

Le site Arles Rhône 3 est un site subaquatique dans lequel a été découvert en 2004, un bateau à fond plat daté du milieu du 1^{er} siècle de notre ère. Ce chaland, découvert sur la rive droite du Rhône, près de la berge, est situé dans le port romain de la cité d'Arles. Placé à une profondeur comprise entre 4 et 8 mètres, le bateau fait une longueur de 30,70 mètres et a été retrouvé avec toute sa cargaison constituée de blocs de pierre calcaire et de quelques outils et céramiques constituant le mobilier [114].

Un très grand nombre de clous permettant de maintenir la structure du chaland, se sont corrodés dans le fond du Rhône au contact du bois. Afin d'être sorti du site de fouilles, le chaland a été sectionné en 10 tronçons sous l'eau et les clous ont été retirés un à un de la structure afin que le bois puisse faire l'objet d'une campagne de restauration.

La Figure 22 présente le schéma de découpe du chaland romain dans son contexte archéologique ainsi que son inclinaison dans le Rhône.

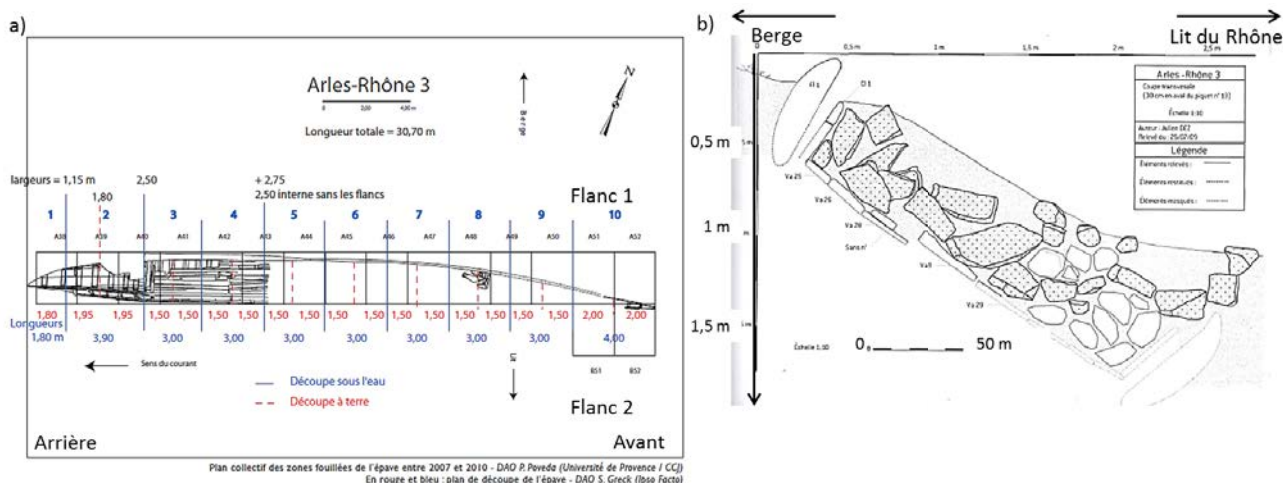


Figure 22 : Description schématique du chaland romain, a) plan des zones fouillées de l'épave entre 2007 et 2010, b) relevé de la coupe transversale du chaland, d'après [114].

Les clous sélectionnés dans le cadre de notre étude ont été prélevés à différentes localisations sur toute la longueur du chaland. Sachant que celui-ci était incliné dans le limon du Rhône, une partie des clous en fer a rapidement été recouverte par le chargement et s'est retrouvée dans le fond du fleuve certainement plus appauvri en oxygène. Les parties les plus hautes du chaland ont dû être soumises à un degré d'aération plus important. Le Tableau 7 regroupe la liste des échantillons étudiés ainsi que la localisation approximative (flanc 1 ou 2) sur le chaland.

Tableau 7 : Clous sélectionnés sur le site Arles-Rhône-3 et leur position au sein du Chaland dans son contexte archéologique.

Objets	Position sur le chaland
T6F12Cl3	Tronçon 6, Flanc 2
T8BM4Cl4	Tronçon 8
T7Ta3Cl3	Tronçon 7
T3M104-1	Tronçon 3
T3M104-2	
T3M104-3	
T4M108-1	Tronçon 3
T4M108-2	

iii. Site terrestre : Le Castellet

Le dernier site archéologique sélectionné est celui du Castellet, Le Galantin, également d'époque romaine. Ce site terrestre a été fouillé par le Centre Archéologique du Var, lors de fouilles préventives et de sauvetage urgent, et présente deux villas occupées entre le Haut-Empire et la fin de l'Antiquité [115].

Une vue aérienne du site de fouilles est représentée sur la Figure 23. Trois lots de clous ont été prélevés en 2013 sur trois zones différentes nommées secteurs 1, 2 et 3. Ces trois secteurs se différencient par leur environnement, majoritairement argileux dans le cas des secteurs 1 et 3, calcaire pour le secteur 2. La partie ouest du secteur 3 présente un terrain riche en sables et se trouve proche de la rivière l'Aren. Les autres secteurs sont secs et présentent des sols durs.

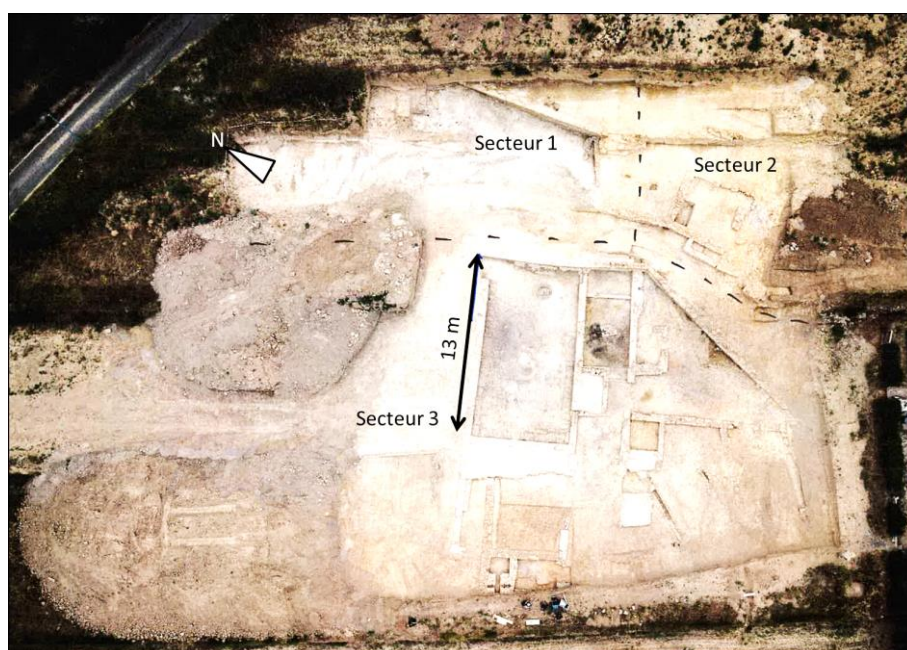


Figure 23 : Vue aérienne du site archéologique du Castellet, Le Galantin, et position des différents secteurs de fouilles.

Les objets étudiés lors de cette étude sont listés dans le Tableau 8 avec leur secteur de provenance.

Tableau 8 : clous sélectionnés sur le site Le Castellet, associés à leur secteur de fouilles archéologiques.

Objets	Secteur de fouilles
CAST1040-1	Secteur 1
CAST1040-2	
CAST1040-3	
CAST2040-1	Secteur 2
CAST2040-2	
CAST2040-3	
CAST2040-4	
CAST2040-5	
CAST3111-1	Secteur 3
CAST3111-2	
CAST3111-3	

2. Systèmes modèles

En raison de l'hétérogénéité des faciès de corrosion, plusieurs phases de synthèse d'oxydes et d'oxyhydroxydes de fer III ont été choisies pour être étudiées séparément au cours du traitement subcritique. Le Tableau 9 dresse la liste des phases sélectionnées ainsi que leur provenance ou leur voie de synthèse.

Tableau 9 : Phases de synthèses constituant les systèmes modèles sélectionnés dans le corpus.

Phases		Origine
Goethite	$\alpha\text{-FeOOH}$	synthèse Alpha Aesar®
Akaganéite	$\beta\text{-FeO}_{1-x}(\text{OH})_{1+x}\text{Cl}_x$	synthèse au laboratoire
Lépidocrocite	$\gamma\text{-FeOOH}$	synthèse au laboratoire
Hématite	$\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$	synthèse Alpha Aesar®
Maghémite	$\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$	synthèse Alpha Aesar®
Magnétite	Fe_3O_4	synthèse Alpha Aesar®

L'akaganéite a été synthétisée au laboratoire selon le protocole décrit par Cornell et Schwertmann puis repris par Reguer qui consiste à effectuer l'hydrolyse de 500 mL d'une solution de $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (0,1 M) à 70°C pendant 48 heures [1, 31]. Le mélange obtenu d'une masse de 1,5 g environ, est ensuite centrifugé puis séché à l'étuve à 70°C.

Afin d'établir des comparaisons entre une phase formée de façon naturelle en contexte archéologique et une phase synthétisée au laboratoire, un échantillon de poudre archéologique a été prélevé sur un lingot de fer provenant du site archéologique d'Istres (1^{er} siècle de notre ère). Cet objet, provenant d'un site sous-marin a été stocké à l'air pendant une cinquantaine d'années. Au contact de l'atmosphère, la transformation de ses couches de produits de corrosion a mené à la formation d'une phase d'oxyhydroxyde de fer chloruré majoritaire, analysée par DRX. Le mélange, composé de 93%(m) d'akaganéite à un taux de chlore de 10 à 12%(m) selon les particules, contient également un faible taux de goethite (3%(m)) et de quartz (4%(m)). En raison de présence très majoritaire d'akaganéite, cette poudre est systématiquement désignée par les termes « akaganéite archéologique » dans la suite des paragraphes.

3. Préparation des échantillons

Lors de la détermination des faciès de corrosion, les objets archéologiques nécessitent d'être enrobés en résine epoxy, coupés puis dégrossis au papier abrasif SiC du grade 80 à 4000. Ensuite, les finitions sont obtenues par un polissage à la poudre diamantée 1 μm . L'éthanol est utilisé comme lubrifiant lors du polissage afin de ne pas utiliser d'eau et ainsi de limiter les effets de reprises de corrosion pouvant avoir lieu dans le cas de couches réactives de produits de corrosion. La coupe transversale obtenue peut ensuite être étudiée par les différentes techniques analytiques.

Concernant les systèmes simplifiés, ceux-ci sont initialement soit sous forme de poudres soit sous forme de fragments de couches de produits de corrosion. Selon les mesures effectuées, certains des échantillons ont été conditionnés en pastilles à l'aide d'une presse hydraulique manuelle SPECAC® et de moules à pastiller de diamètres 5 et 10 mm utilisés avec des pressions de 2 et 5 tonnes respectivement. L'étude de ces pastilles s'est déroulée soit en surface, soit en coupe transversale après enrobage en résine epoxy, découpe et polissage à la poudre diamantée. Dans les autres cas, les poudres sont mesurées sans mise en forme préalable. Les préparations particulières des échantillons sont précisées lors de l'exposition des résultats correspondants.

3. Protocoles de traitement subcritique

Deux unités de traitement sont utilisées dans cette étude. La première est le prototype de traitement A-CORROS[®] dédié particulièrement à la stabilisation des objets archéologiques. Le second est un autoclave HP-HT utilisé avec une régulation de pression-température et développée par l'institut Néel et les scientifiques de la ligne FAME de l'ESRF. Les caractéristiques techniques de ces deux systèmes ainsi que les protocoles de traitement appliqués sont décrits ci-après.

1. Prototype A-CORROS[®]

i. Description

L'équipement a été développé par la société A-CORROS[®] en partenariat avec A3i. Le système est présenté sur la Figure 24. Le dispositif est en acier et présente un ensemble d'éléments décrits ci-dessous. Une pompe Milton-Roy fonctionne en circulation continue de solution de traitement et peut pressuriser le système jusqu'à 44 bars. Le réglage du débit de solution est possible manuellement, celui-ci peut être réglé pour les expériences de 2 à 10 L.h⁻¹ (Figure 24.1). Une enceinte préchauffeur, de 1 litre, permet de chauffer la solution avant qu'elle ne pénètre dans l'enceinte où se situent les objets (Figure 24.2). Une enceinte réacteur, de 2 litres dans laquelle sont placés les objets à traiter (Figure 24.3). Ces deux enceintes sont fermées puis serrées par un serrage en étoile à la clé dynamométrique et un joint (graphite) permet d'assurer l'étanchéité. Un échangeur aérien permet de refroidir la solution en circulation au contact de l'air (Figure 24.4). Deux lignes de filtres (40 µm) puis (15 µm) assure de retenir les éventuels dépôts formés par les objets en cours de traitement (Figure 24.5). Une vanne déverseur manuelle permet la régulation de la pression (Figure 24.6). Le prélèvement de solution est possible grâce à une vanne trois voies en sortie de ligne de filtres (Figure 24.7).

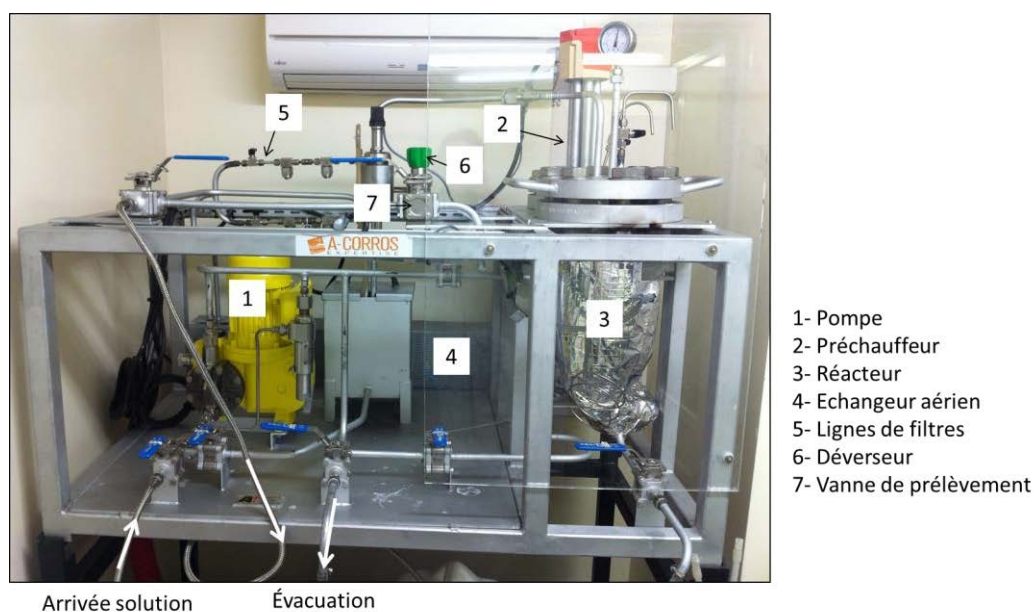


Figure 24 : Dispositif A-CORROS[®] de traitement subcritique des objets archéologiques en fer.

Une régulation assure la montée en température et son maintien. Celle-ci permet de programmer la température de traitement souhaitée. Une résistance plongée dans l'enceinte de préchauffe (1) augmente progressivement la température de la solution ensuite maintenue par un collier chauffant au niveau de l'enceinte des objets (2). Deux thermocouples placés dans chacune des enceintes permettent de réguler la température et de la maintenir à la valeur choisie.

ii. Protocole

Lors du traitement subcritique, trois phases sont à considérer : phase de démarrage, phase de traitement, phase d'arrêt. La Figure 25 schématise les différentes étapes du protocole de traitement.

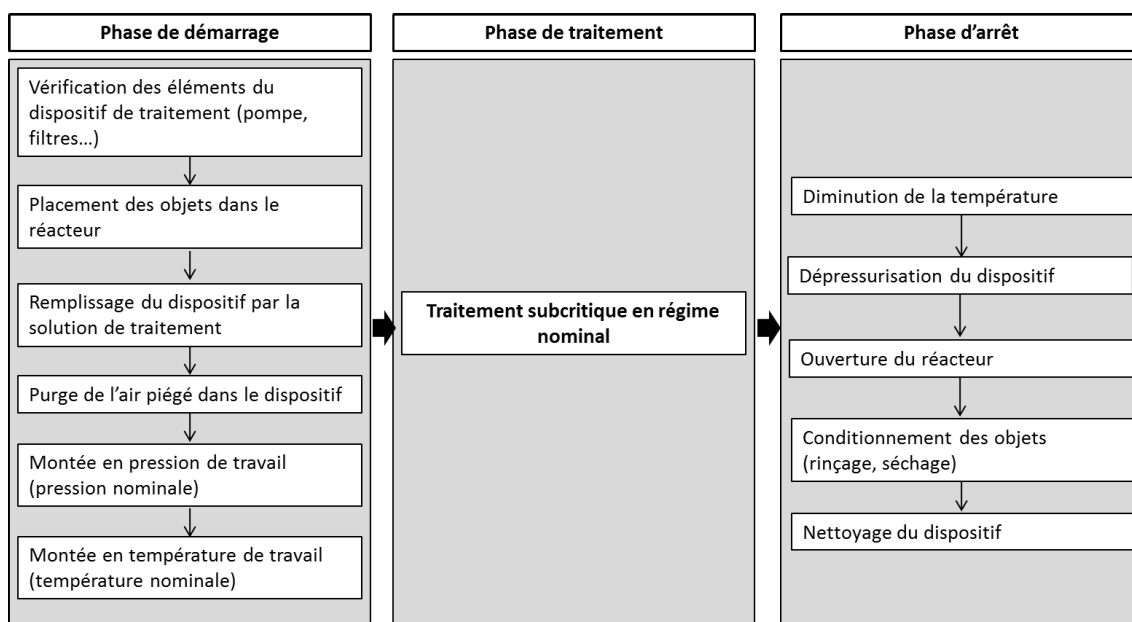


Figure 25 : Différentes étapes du protocole de traitement subcritique dans l'enceinte A-CORROS®.

La première étape de la phase de démarrage consiste à placer les échantillons dans le réacteur. Pour cela, ceux-ci sont parfois maintenus dans une toile métallique en acier inox de maille 32 µm. Les différents fragments d'un même objet peuvent ainsi être traités en même temps. La Figure 26a présente un lot d'objets avant traitement puis, Figure 26b, une fois conditionnés et placés dans le réacteur.



Figure 26 : Lots d'objets archéologiques du site du Castellet conditionnés pour un traitement subcritique, a) avant traitement, b) dans le réacteur.

Ensuite, le réacteur est fermé hermétiquement puis la pompe est mise en route, permettant ainsi de remplir l'ensemble du dispositif par la solution. Différentes purges sont réalisées, en sortie de pompe, en tête des enceintes (préchauffeur et réacteur) puis au niveau des lignes de filtres. Ensuite, la pression est dans un premier temps réglée sur 1/3 de la pression de travail, grâce au déverseur. Les purges sont à nouveau effectuées. Le système est ensuite pressurisé à la pression de travail avant d'être une dernière fois purgé. Ces différentes purges consistent à évacuer la totalité de l'air piégé dans le système afin d'éviter toute variation de volume et donc toute instabilité de pression lors de la montée en température.

Une fois la pression stabilisée à la pression nominale à laquelle va se dérouler le traitement, la montée en température est possible. L'interface de régulation électronique permet de fixer les réglages de la température appliquée au préchauffeur et au réacteur. La durée de chauffe est alors dépendante, de ces réglages, des conditions de température du milieu extérieur ainsi que du débit de solution appliqué.

La durée de la phase de traitement correspond à celle où le système est stabilisé à la température de travail (ou température nominale). Lors du traitement, le débit de solution est fixé à $5\text{L}\cdot\text{h}^{-1}$ en moyenne. Les paramètres appliqués pour le traitement des objets archéologiques lors de cette étude sont rappelés en annexe 2. Le protocole de traitement est adapté selon la nature des objets traités notamment la durée. Les autres paramètres ont été fixés suite aux études menées par le Centre de Conservation de Clemson. Pour des raisons techniques, les premiers tests effectués ont été réalisés à 160°C et les derniers à 180°C suite à l'amélioration du système de traitement. La solution alcaline (NaOH) est concentrée 0,5%(m), la pression est ajustée entre 25 et 35 bars afin de conserver une solution liquide tout en assurant une marge de sécurité en cas de dépressurisation. Comme pour les traitements par bains chimiques traditionnels, un suivi de la concentration en chlore de la solution renseigne sur l'avancement du traitement de déchloruration au cours du temps. Pour cela, des échantillons de solution peuvent être prélevés en sortie de la ligne de filtres. Ensuite, l'échantillon est neutralisé par ajout d'une solution diluée de HNO_3 . Une quantification du chlore est obtenue par utilisation de bandelettes Quantab Hach® Lange dans une gamme de 30 à 6800 ppm. Un coefficient de dilution suite à la neutralisation est pris en compte dans l'estimation du chlore en solution, celui-ci constitue l'incertitude de mesure de la concentration.

Enfin, la phase d'arrêt consiste à stopper la chauffe du dispositif. Une fois que la température est inférieure à 80°C , le dispositif est dépressurisé et en deçà de 40°C , le réacteur peut être ouvert. A l'arrêt du processus, les objets sont généralement rincés à l'eau déminéralisée par immersion. Puis, ceux-ci sont séchés à l'étuve à 70°C . Le tableau en annexe 2 résume les paramètres des protocoles appliqués sur chacun des objets du corpus.

Certaines des poudres composant les systèmes modèles ont été également traitées dans ce dispositif. Leur conditionnement en sachet de maille inox a permis de les maintenir lors du traitement subcritique. Ces

poudres ont également été soumises aux conditions subcritiques par l'intermédiaire d'un autoclave HP-HT en système fermé présenté au paragraphe suivant.

2. Cellule en système fermé

Un autoclave HP-HT est le second dispositif utilisé au cours de cette étude. Celui-ci, conçu à l'institut Néel et sur la ligne FAME de l'ESRF, est une cellule fermée pouvant être utilisée pour effectuer des mesures in-situ par spectroscopie Raman ou être associée à la ligne FAME (ESRF) pour des mesures de spectroscopie d'absorption des rayons X.

Cet autoclave, décrit par Testemale et al., présente une cellule interne, un corps interne et un corps externe [116] (Figure 27a).

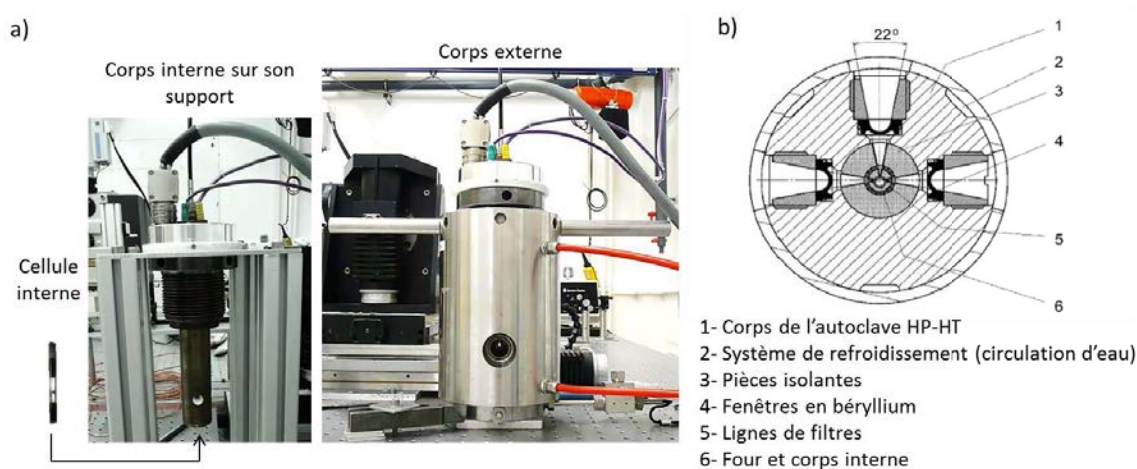


Figure 27 : Autoclave HP-HT, a) vue générale, cellule interne (en saphir sur l'image), corps interne sur son support, corps externe raccordé au corps interne, b) position des fenêtres, vue de dessus extraite de [116].

La cellule interne est celle où se trouve l'échantillon, celle-ci peut être soit en quartz ou en saphir pour les applications dans le domaine du visible soit en carbone vitreux dans le cas de mesures par les rayons X. Deux pistons assurent les modifications de volume pouvant être induites par les différents traitements applicables dans cette cellule. Celle-ci est ensuite placée dans le corps interne, lui-même inséré dans le corps externe. La chauffe du système est assurée par des fours entourant la cellule interne et la pression est ajustée par pression d'hélium. Une régulation de la pression et de la température se fait par l'utilisation d'une interface électronique. L'autoclave est équipé d'un ensemble de trois fenêtres positionnées en T (Figure 27b). Ces fenêtres, soit en saphir, soit en béryllium selon la nature des mesures effectuées permettent d'obtenir des mesures in-situ des phénomènes se produisant dans la cellule interne, par des mesures en transmission ou en réflexion sur l'échantillon.

Dans cette étude, deux expériences ont été effectuées. La première a consisté à utiliser la cellule comme autoclave, aucune analyse n'a été effectuée simultanément. La seconde utilisation en revanche a consisté à placer l'autoclave dans le faisceau de lumière synchrotron de la ligne FAME de l'ESRF afin d'effectuer des

mesures in-situ de spectroscopie d'absorption des rayons X au seuil $K\alpha$ du fer. Pour cela, les échantillons de poudre (systèmes modèles) ont été préparés sous forme de pastilles (10 mm), découpées selon le schéma de la Figure 28a et insérées dans la cellule en carbone vitreux de 5 mm de diamètre (Figure 28b).

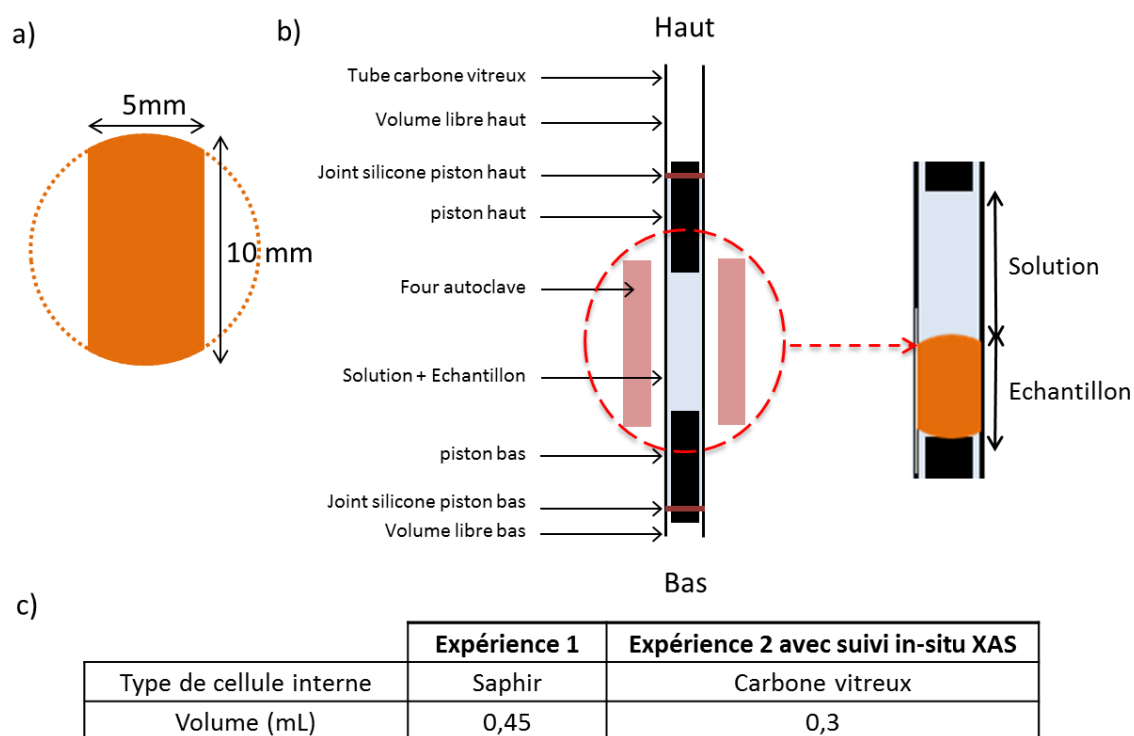


Figure 28 : Schématisation du positionnement de l'échantillon dans la cellule interne de l'autoclave HP-HT, a) découpe de l'échantillon pastillé, b) cellule interne, c) caractéristiques des cellules internes utilisées.

Ensuite, la cellule est remplie de la solution de traitement et positionnée dans le corps interne. Le volume de solution est ajusté par le positionnement des pistons. Le tableau de la Figure 28c résume les caractéristiques des cellules internes utilisées lors de ces deux expériences.

4. Techniques d'analyses expérimentales

1. Techniques de microscopie et analyse élémentaire

Deux techniques de microscopie sont utilisées : la microscopie optique et la microscopie électronique à balayage. Les conditions d'utilisation de ces deux techniques sont précisées par la suite.

i. Microscope optique

Tout d'abord, la microscopie optique permet de visualiser les couches de produits de corrosion, la distribution de différentes zones les unes par rapports aux autres grâce à la présence de contraste de coloration et de porosité mais il permet également d'estimer les épaisseurs des différentes couches. La présence de porosités ou de fissures est facilement discernable par cette technique. Les échantillons sont observés par réflexion de la lumière blanche. Le matériel utilisé est un microscope Olympus BX51 permettant de travailler à différents grossissements (x5, x10, x20, x50 et x100). Le système d'acquisition est basé sur l'utilisation des logiciels NKRemote et micro-manager.

ii. Microscopie électronique à balayage et analyse par spectroscopie à dispersion en énergie

Ensuite, le microscope électronique à balayage est utilisé de manière complémentaire à la microscopie optique pour caractériser à l'échelle de la microstructure les différents échantillons. Si le fonctionnement de l'appareil n'est pas reprécisé ici, celui-ci permet à la fois d'obtenir des images en contraste chimique et en contraste topographique grâce à deux détecteurs d'électrons secondaires et rétrodiffusés respectivement [117]. Couplé à un analyseur par spectroscopie dispersive en énergie, il permet d'accéder à une quantification des éléments chimiques présents dans l'échantillon.

Le dispositif utilisé est un MEB-FEG JEOL-LSM-7001F. Le MEB est équipé d'un canon à effet de champ comme source d'électrons. Enfin, pour obtenir des analyses X en composition élémentaire, le MEB-FEG est équipé d'un détecteur EDS. La tension d'accélération utilisé est de 15kV et permet de pouvoir quantifier l'ensemble des éléments souhaités et présents au sein des échantillons.

La quantification des éléments est présentée en teneur massique dans cette étude. Une erreur de 1%(m) est valable pour les teneurs supérieures à 1%(m). En revanche, l'erreur est plus élevée (environ 10%) pour des éléments présents à moins de 1%(m) dans l'échantillon analysé. Les logiciels IdFix et Maxview permettent d'acquérir les images et des spectres par pointés EDS. Mais ils permettent également de cartographier des zones d'intérêt. Des images hyperspectrales de distribution des éléments par contraste de couleurs sont obtenues selon les éléments préalablement sélectionnés. Une quantification de certaines des zones est alors possible par sélection du nombre de pixels correspondant de la part de l'utilisateur.

Les observations par microscopies optique et électronique à balayage ainsi que les analyses élémentaires sont couplées aux résultats obtenus par des techniques d'analyses de la structure des phases en présence.

2. Analyses structurales avant et après traitement

La nature des phases de produits de corrosion est déterminée par l'utilisation de deux techniques d'analyses microstructurales complémentaires, la spectroscopie Raman et la diffraction des rayons X.

i. Spectroscopie Raman

La spectroscopie Raman permet d'analyser la structure des phases de produits de corrosion en utilisant l'énergie des photons provenant d'un rayonnement monochromatique émis dans le domaine visible. La technique est très utilisée dans la caractérisation des matériaux du patrimoine [20, 118]. Le principe détaillé de la technique n'est pas présenté ici, néanmoins une description détaillée pourra être trouvée dans les références suivantes [119]. Le dispositif utilisé dans cette étude est un spectromètre Raman de la marque Renishaw. Le laser vert de longueur d'onde 532 nm est un laser Nd-YAG doublé. Les acquisitions sont réalisées par l'intermédiaire du logiciel Wire de Renishaw.

L'objet, en coupe transversale est positionné sous le faisceau laser focalisé grâce à l'utilisation d'un microscope optique Leica DMLM équipé de différents objectifs (x5, x20, x50, x50 longue focale et x100). Les objectifs utilisés pour les mesures sont le x50 dans le cas de couches de produits de corrosion et le x50 longue focale pour les poudres libres afin d'éviter toute contamination des objectifs. Le diamètre du faisceau est de 1,5 μm . La puissance du laser est atténuée à une valeur d'environ 0,4 mW grâce à une série de filtres afin d'éviter l'échauffement des phases analysées. La calibration du système d'analyse est effectuée sur la bande positionnée à 520,5 cm^{-1} du Silicium. Le signal Raman est dispersé grâce à un réseau 2400 traits et ensuite acquis par une caméra CCD. L'ensemble de la chaîne d'acquisition permet d'obtenir une résolution spectrale de l'ordre de 1 cm^{-1} . Les durées d'acquisition sont ajustées entre 20 et 800 secondes selon le niveau de résolution souhaité et le mode de fonctionnement.

Des cartographies sont réalisées par cette technique et permettent d'obtenir la distribution des phases sur une zone préalablement sélectionnée. Le pas et la longueur des cartographies sont ajustés selon les zones analysées. Une platine électronique permet de programmer le déplacement de l'échantillon avec un pas régulier tout au long de l'acquisition.

Enfin, l'identification des phases se fait par comparaison avec les données issues de la bibliographie en raison de l'absence d'une base de données reconnue de spectres Raman [20, 31, 82, 110, 111]. En ce sens, la Figure 29 présente les spectres Raman (532 nm) des phases d'oxydes et d'oxyhydroxydes analysées au cours de cette étude avec les bandes de référence associées.

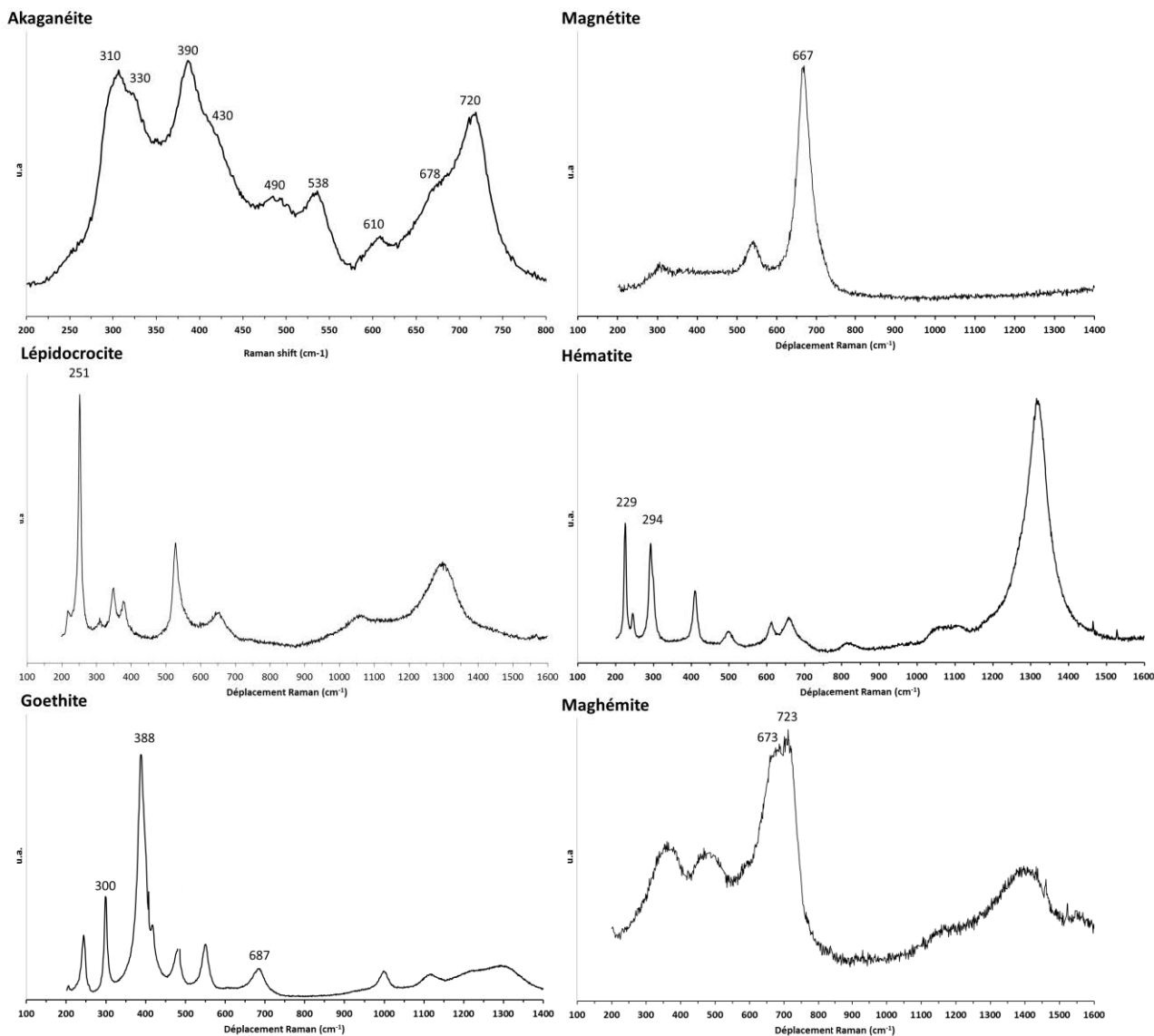


Figure 29 : Spectres Raman de certains oxydes et oxyhydroxydes de fer, 532 nm, akaganéite, lépidocrocite, goéthite, magnétite, hématite, maghémite.

ii. Diffraction des rayons X

La diffraction des rayons X est la seconde technique utilisée pour la détermination de la nature des phases présentes au sein des profils de corrosion et des systèmes simplifiés. La technique de diffraction des rayons X est fondée sur l'interaction des rayons X avec les phases cristallines. Pour une famille de plans (hkl), un certain nombre de cristallites réfléchissent les rayons X selon une direction d'un angle θ par rapport au faisceau incident selon la relation de Bragg :

$$n\lambda = 2d_{hkl}\sin\theta$$

Avec, n : ordre de diffraction, λ : longueur d'onde du rayonnement incident, d_{hkl} : distance inter-réticulaire entre deux plans de même famille désignés par les indices de Miller, ϑ : angle de diffraction.

Lors de cette étude, deux dispositifs ont été utilisés en raison des différents objectifs visés. Le premier dispositif est un générateur X à anode tournante disponible au LAPA et a permis de caractériser la nature des phases avant et après traitement. Le second dispositif utilisé est la ligne de lumière DiffAbs (synchrotron SOLEIL) permettant d'obtenir des données avec une haute résolution angulaire afin d'effectuer des affinements de Rietveld pour déterminer la structure des composés d'intérêt.

1. Générateur X à anode tournante

Le dispositif présent au LAPA permet de produire des rayons X par une anode tournante au Molybdène d'énergie moyenne $E_{K\alpha} = 17,480$ keV, la longueur d'onde est de $0,70932$ Å. Le générateur disposant de deux sorties distinctes, par conséquent deux tailles de faisceau sont disponibles et ont été utilisées. Le dispositif « macrofaisceau » avec une taille de spot d'une centaine de micromètres au niveau de l'échantillon et un flux de photons d'environ $2-3 \cdot 10^7$ ph.s⁻¹ a été utilisé en transmission pour l'analyse des systèmes simplifiés. Le dispositif « microfaisceau » avec un spot de $30 \mu\text{m}$ de diamètre et un flux de photons d'environ $1 \cdot 10^6$ ph.s⁻¹ est utilisé en transmission pour la caractérisation de coupes transversales d'objets archéologiques. Cependant, pour l'analyse des échantillons archéologiques, ces derniers sont placés en incidence rasante (environ 5°) par rapport au faisceau de rayons X incident. Par conséquent, le faisceau s'étend sur un rectangle effectif d'une surface de $600 \times 30 \mu\text{m}^2$ environ au niveau des échantillons. Un microscope optique et un détecteur EDS complètent chaque montage pour respectivement repérer les zones d'intérêt et effectuer une analyse élémentaire simultanée associée à ces zones.

Un détecteur 2D « Image Plate » est utilisé pour collecter les rayons X diffractés. Un scanner Molecular Dynamic d'une résolution en pixels de $100 \times 100 \mu\text{m}^2$ permet de numériser l'image de diffraction obtenue. L'intégration des anneaux de diffraction est ensuite réalisée par le logiciel FIT2D [120].

La calibration des mesures est obtenue par une poudre de Silicium (Si, $1-20 \mu\text{m}$). Les diagrammes de diffraction sont comparés à des fiches de références fournies par la base de données (Powder Diffraction Files) JCPDS (Joint Committee on Powder Diffraction Standards édité par l'International Center for Diffraction Data). L'indexation des pics de diffraction permet ainsi de déterminer la structure cristalline analysée. Le Tableau 10 dresse la liste des phases étudiées par cette technique et les fiches correspondantes.

Tableau 10 : Fiches de références pour la détermination des phases par analyses DRX.

Phases		Fiches JCPDS
Goethite	α -FeOOH	00-081-0464
Akaganéite	β -FeO _{1-x} (OH) _{1+x} Cl _x	01-080-1770
Lépidocrocite	γ -FeOOH	00-044-1415
Hématite	α -Fe ₂ O ₃	00-033-0664
Maghémite	γ -Fe ₂ O ₃	00-039-1346
Magnétite	Fe ₃ O ₄	00-019-0629
Quartz	SiO ₂	00-046-1045
Pyrite	FeS ₂	00-042-1340
Greigite	Fe ₃ S ₄	00-016-0713
Mackinawite	FeS	00-015-0037
Sidérite	FeCO ₃	00-029-0696
Chukanovite	Fe(OH) ₂ CO ₃	00-033-0650

2. Ligne de lumière DiffAbs (synchrotron SOLEIL)

Le rayonnement synchrotron pour l'analyse des matériaux du patrimoine est souvent sollicité afin d'obtenir des informations sur tout type de matériaux anciens, leurs conditions de formation, leur dégradation mais aussi leur conservation. Le synchrotron SOLEIL est une source de troisième génération, DiffAbs est l'une des lignes de SOLEIL permettant d'effectuer des mesures de diffraction, adsorption et fluorescence X. Les caractéristiques techniques de la ligne ne seront pas spécifiées dans ce manuscrit mais peuvent être retrouvées dans la description donnée par Kergourlay [3] et sur l'interface web de la ligne. Le paragraphe suivant expose les conditions de mesure et le mode d'exploitation des données obtenues.

Dans notre étude, la ligne de lumière DiffAbs du synchrotron SOLEIL a été utilisée en mode macro-faisceau pour faire des mesures de diffraction haute résolution sur les poudres issues des systèmes simplifiés.

Le faisceau synchrotron traverse un ensemble d'équipements optique. Le rayonnement traverse des fentes primaires, puis un monochromateur Si (111). Ensuite, celui-ci est focalisé par un jeu de miroirs composés d'une couche de rhodium d'une épaisseur de 500 Å sur un substrat de silicium. L'énergie utilisée dans le cadre de nos expériences est 17.5 keV avec une résolution de 10⁻⁴. Le flux théorique dans ce domaine d'énergie est de 10¹² à 10¹³ ph.s⁻¹. La taille du faisceau sur l'échantillon est de 300 x 250 µm. Le détecteur utilisé est un scintillateur LaCl3 X2000 sur un domaine angulaire en 2θ de 3 à 60° afin d'obtenir la majorité des pics de diffraction des phases considérées. Quatre heures par acquisition ont été nécessaires.

Une mesure est effectuée sur poudre de référence, NAC (Na₂Ca₃Al₂F₁₄). La longueur d'onde est calculée à partir du diagramme de diffraction obtenu et est évaluée à λ = 0,71011 Å. Le diagramme de diffraction de ce composé de référence met également en évidence la haute résolution de la mesure. La largeur expérimentale étant considérée négligeable dans le cas du rayonnement synchrotron.

Les diagrammes de diffraction ont été obtenus sur des poudres des systèmes simplifiés, selon deux protocoles distincts. Les poudres de synthèse ont été insérées dans un porte échantillon en plomb, statique et d'épaisseur d'environ 1 mm. Mais en raison d'un effet de taille et de direction préférentielle des cristaux pour la phase d'akaganéite archéologique notamment, des capillaires (300 μm en verre borosilicaté ou en quartz ont été utilisés en rotation et placés dans le faisceau incident. Ceci permet d'obtenir une meilleure statistique de répartition des tailles de cristallites. Afin de minimiser l'absorption de l'air et pour minimiser le bruit de fond, des fentes ainsi qu'un tube à vide ont été ajoutés entre l'échantillon et le détecteur.

La Figure 30 présente une photographie du montage utilisé avec la position de l'échantillon placé dans un capillaire en rotation continue.

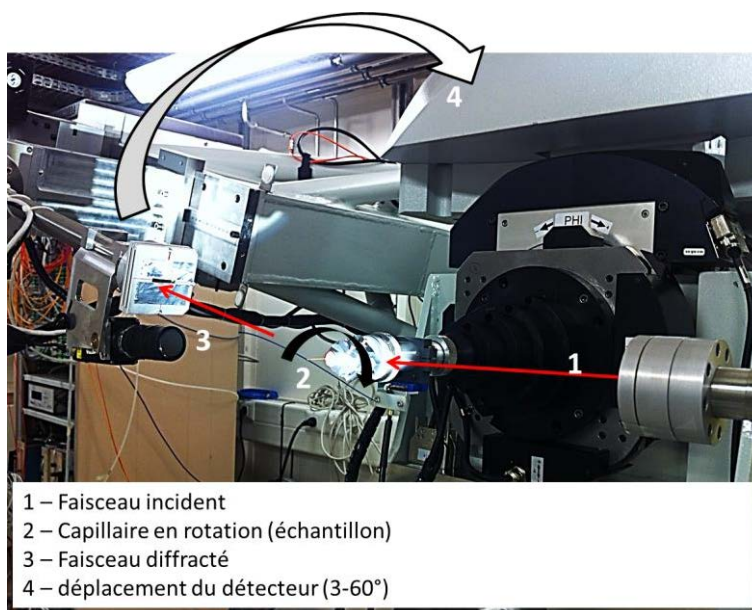


Figure 30 : Montage de diffraction des rayons X sur poudre, macrofaisceau, capillaire en rotation, DiffAbs, SOLEIL.

Détermination des structures par affinement de Rietveld

Certains des diagrammes de diffraction obtenus sont utilisés pour établir la structure cristallographique des phases en présence. Pour cela, des affinements par la méthode de Rietveld ont été réalisés grâce au logiciel JANA 2006. Trois phases font l'objet d'une étude de structure cristalline : l'akaganéite, l'hématite et la goethite. En raison des particularités de la phase d'akaganéite pouvant être affinée dans le système monoclinique ou quadratique, plus de détails concernant sa structure sont apportés en Annexe 1.

Un diagramme de diffraction simulé est obtenu à partir de l'affinement de Rietveld des paramètres de maille cristalline. Par cette méthode, l'écart entre le diagramme expérimental et le diagramme calculé doit être

minimisé au maximum. Pour cela, un facteur de confiance $R_p(\%)$ correspondant au résidu du spectre, est donné et doit être minimisé au maximum. Les affinements de Rietveld ont permis d'estimer non seulement les paramètres de maille cristalline mais également les largeurs à mi-hauteur des pics de diffraction. Ces largeurs à mi-hauteur permettent d'évaluer ensuite les tailles de cristallites pour chacune des phases en présence.

Tailles de cristallites

Une phase cristalline présente des tailles de cristaux et plus particulièrement de cristallites qui dépendent notamment des conditions de formation de la phase. L'évaluation des tailles de cristallites est obtenue de deux façons différentes notamment en raison de la présence potentielle de direction de croissance préférentielle dans le cas des cristaux d'akaganéite. L'évaluation des largeurs à mi-hauteur est donnée par les affinements de Rietveld des phases considérées.

Dans le cas de particules homogènes isotropes, présentant une désorientation statistique suffisante et d'une taille inférieure à $1 \mu\text{m}$ [117], l'élargissement des raies du diagramme de diffraction peut être relié à la taille de cristallites par la loi de Scherrer par la formule suivante :

$$t = \frac{\lambda}{\beta \cos(\theta)}$$

Avec, t : taille de cristallite, β : largeur angulaire à mi-hauteur du pic hkl , ϑ : angle de Bragg pour la réflexion hkl choisie, λ : longueur d'onde du rayonnement incident.

Dans le cas où les particules considérées sont anisotropes et présentent donc une orientation particulière, la loi de Scherrer ne permet pas d'estimer la taille de cristallites. Des microdéformations impliquent une dispersion des distances inter-réticulaires conduisant à un élargissement des pics de diffraction qui augmente avec l'éloignement en 2θ . Afin de séparer la contribution des tailles de cristallites avec celle des microcontraintes, les diagrammes de Williamson-Hall sont tracés [121, 122]. Ce diagramme consiste à tracer $\beta \cos\theta$ en fonction de $\sin\theta$:

$$\frac{\beta \cos\theta}{\lambda} = \frac{1}{t} + 4\varepsilon \frac{\sin\theta}{\lambda}$$

Avec, β : largeur angulaire à mi-hauteur du pic hkl , ϑ : angle de Bragg pour la réflexion hkl choisie, λ : longueur d'onde du rayonnement incident, t : taille de cristallite, ε : microdéformation.

Ainsi, l'ordonnée à l'origine permet d'obtenir la taille de cristallite (nanométrique) et la pente donne accès à la microdéformation.

Par conséquent, les tailles de cristallites d'hématite et de goethite sont obtenues par la loi de Scherrer alors que celles de l'akaganéite ont nécessité de tracer les diagrammes de Williamson-Hall correspondant.

Quantification des phases

La quantification des phases présentes analysées par diffraction des rayons X s'effectue en considérant les intensités relatives des pics principaux de diffraction pour chacune des phases considérées au sein du mélange. Ces mesures ont été obtenues soit par le dispositif de générateur X à anode tournante, sur la ligne de lumière DiffAbs de SOLEIL comme présenté précédemment. En raison d'un grand nombre d'échantillons disponibles, seules certaines mesures ont pu être effectuées sur la ligne de lumière DiffAbs. Cependant, afin de déterminer l'erreur de mesure sur la quantification des mélanges de phases entre les deux dispositifs, des mélanges modèles ont été mesurés et quantifiés selon le même protocole de préparation des échantillons et de traitement des données décrits ci-dessous.

Tout d'abord, les échantillons ont été mélangés de façon à homogénéiser au maximum les phases présentes au regard des tailles de faisceau utilisées. Ensuite, des épaisseurs identiques de poudres ont été diffractées par l'utilisation de pastilles, lors de durées d'acquisition similaires. L'obtention de cercles de diffraction entiers a confirmé la présence d'un nombre suffisant de particules aléatoirement réparties (poudres homogènes). Les diagrammes de diffraction ont été traités par le logiciel Eva (Bruker®). Ensuite, les diagrammes de diffraction sont comparés aux fiches de références pour les phases considérées. Des corrections d'intensité (I/I_0), listés dans le Tableau 11, sont utilisées selon le type de phase pour permettre d'obtenir la meilleure contribution de chacune des phases au signal de diffraction pour la quantification [123].

Tableau 11 : a) Coefficients de correction des intensités (I/I_0) considérés pour les phases quantifiées par DRX, b) erreur à considérer selon la gamme de teneur mesurée au sein d'un mélange.

a)	akaganéite	goethite	hématite	quartz
Coefficient correcteur (I/I_0)	1,1	2,7	2,4	3,4

b)	Teneur théorique d'hématite (mélange akaganéite archéologique + hématite) (%(m))	Teneur d'hématite mesurée (%(m))	Erreur considérée (%(m))
	2	3,8	+/-5%
	5	8,3	+/-5%
	10	9,9	+/-2%

Les mélanges mesurés ne sont composés que deux ou trois phases majoritaires au maximum parmi l'akaganéite, la goethite, l'hématite, la lépidocrocite et le quartz. La comparaison des quantifications obtenues à partir des deux types de diagrammes de diffraction obtenus pour certains des échantillons a

permis de vérifier que les teneurs obtenues sont similaires et restent comprises dans la mesure d'erreur estimée et présentée dans le Tableau 11b.

3. Analyses structurales avec suivi in-situ par spectroscopie d'absorption des rayons X

Dans cette étude, la technique d'absorption des rayons X a été utilisée en raison de son couplage avec un autoclave permettant d'effectuer des mesures sur un échantillon solide d'akaganéite en solution lors du traitement subcritique. Le but principal était d'identifier les transformations de phases de l'akaganéite.

La technique d'adsorption des rayons X permet d'étudier la structure locale d'un matériau. Celle-ci est basée sur l'effet photoélectrique, en négligeant la diffusion cohérente et la diffusion inélastique par effet Compton. L'absorption d'un photon par un atome se mesure en faisant varier l'énergie des photons incidents. Deux principaux domaines sont présents sur un spectre d'adsorption. Pour commencer, lorsque les photons incidents ont une énergie inférieure à l'énergie d'ionisation des atomes, il s'agit de la région XANES (X-ray Absorption Near Edge Structure). Dans ce cas, les premiers niveaux vides ou partiellement remplis de l'atome considéré sont sondés. Ensuite, lorsque l'énergie des photons incidents est supérieure à l'énergie d'ionisation des atomes il s'agit de la région EXAFS (Extended X-ray Absorption Fine structure). Ceci provoque l'éjection d'un électron de cœur, et correspond au seuil d'absorption, noté K lorsqu'il s'agit d'un électron 1s et L pour les électrons 2s, 2p. Dans la région EXAFS, l'onde associée au photoélectron est rétrodiffusée vers les atomes voisins et interfère avec l'onde émise. Des oscillations de l'absorption sont alors créées. L'environnement local (de 3 à 15 Å environ) de l'atome sondé peut alors être obtenu [117].

La partie XANES d'un spectre d'absorption se situe à partir de quelques eV en dessous du maximum du seuil d'adsorption jusqu'à 50 eV au-dessus. Dans cette étude, l'objectif principal est d'identifier la durée ou la température à partir desquelles intervient la transformation de phases. De plus, les cinétiques rapides de transformations ont conduit à exploiter en priorité les données XANES obtenues.

La ligne de lumière FAME (BM30B) est équipée d'un monochromateur Si(220) et les données sont acquises en fluorescence par un détecteur (Ge) Canberra 30-éléments d'une résolution de l'ordre de 300 eV. La taille du faisceau incident est de 100 x 300 μm^2 . Les différentes acquisitions sont obtenues au seuil K du fer dans une gamme en énergie comprise entre 7050 eV et 7600 eV.

L'utilisation d'une autoclave in-situ modifie les conditions d'acquisition. En effet, le faisceau incident traverse la première fenêtre de béryllium du corps externe, l'épaisseur de la cellule interne, la solution de traitement (2 x 2,5 mm) puis pénètre dans l'échantillon à 45° avant de faire le chemin inverse à 90°C par rapport au faisceau incident. L'ensemble du dispositif absorbe donc une partie du signal, et l'échantillon est analysé sur une vingtaine de micromètres en épaisseur. La Figure 31 schématise la position de l'échantillon dans l'autoclave de traitement.

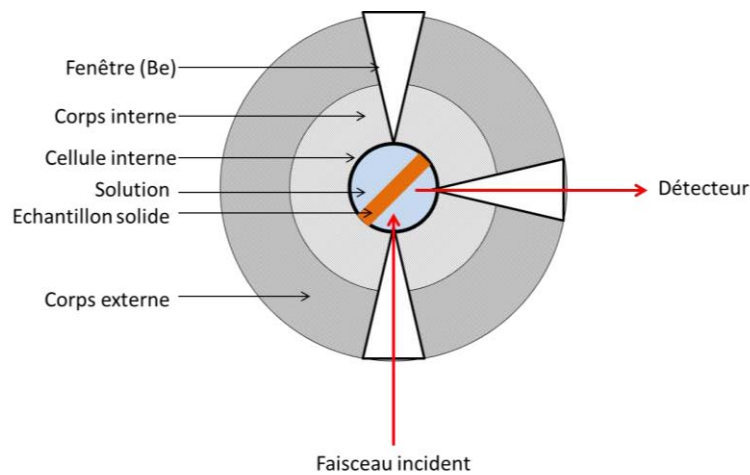


Figure 31 : Schématisation du montage réalisé pour les mesures XAS in-situ en fluorescence, FAME, ESRF.

Les spectres XANES des deux expériences présentées dans ce manuscrit ont été obtenus sur une durée d'acquisition de 12,8 minutes, de 7050 à 7250 eV. Le temps de comptage entre 7050 et 7108 eV est de 2 s, ensuite, celui-ci est augmenté à 3 s jusqu'à une énergie de 7168 eV. Ensuite, la fin de l'acquisition est obtenue avec un temps de comptage de 2 s.

Afin de pouvoir déterminer la nature des composés lors des mesures effectuées au cours du traitement subcritique, des échantillons de référence ont été préparés. Pour cela, les phases d'akaganéite (synthétique et archéologique) faisant l'objet des tests en conditions subcritiques, ont été mesurées hors cellule après dilution (2%(m)) dans du nitrure de bore (BN). La mesure obtenue en transmission nécessite un tel niveau de dilution afin d'obtenir un signal exploitable (non saturé) en limitant les phénomènes de réabsorption de l'échantillon.

Les données obtenues sont traitées via le logiciel Athena afin d'être normalisées. Le fond continu d'absorption est éliminé au niveau de l'avant seuil. Après le seuil, le coefficient moyen d'absorption est modélisé par une droite horizontale d'équation $y = 1$.

4. Analyses des propriétés physiques

Les techniques utilisées pour la description des transformations physiques et texturales des échantillons (objets archéologiques et systèmes modèles) induites lors du traitement subcritique sont la porosimétrie mercure (pour certains des objets archéologiques) et la technique d'adsorption-désorption BET (N_2) (pour les systèmes simplifiés).

i. Porosimétrie à intrusion de mercure

Les mesures de porosimétrie à intrusion de mercure effectuées ont été réalisées sur des fragments de couches de produits de corrosion prélevés sur des objets archéologiques traités et non traités en conditions subcritiques.

La technique consiste à mesurer la porosité ouverte d'un échantillon pour des tailles de pores supérieures à 3 nm et pouvant aller jusqu'à 360 µm. La technique est fondée sur le caractère non mouillant du mercure. En appliquant des pressions de plus en plus importantes (jusqu'à 414 MPa), le mercure remplit progressivement la porosité de plus en plus fine de l'échantillon. En mesurant le volume cumulé de mercure à chaque incrément de pression, il est possible d'obtenir un diamètre de pores (supposés cylindriques) équivalent, selon :

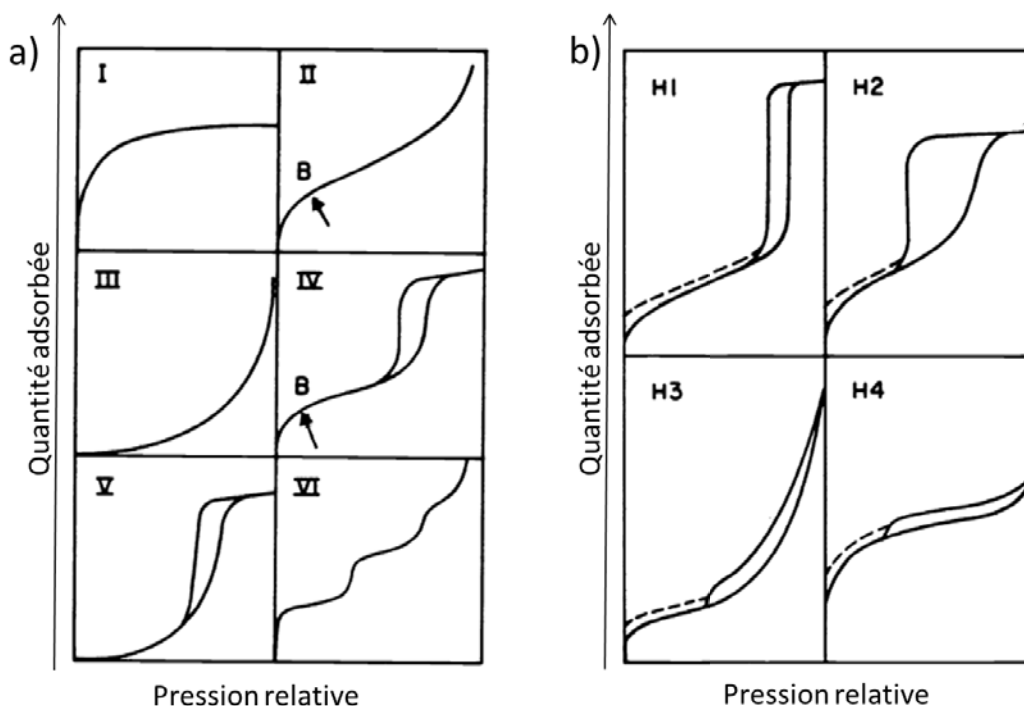
$$D = \frac{-4\sigma_{Hg}\cos\theta_{Hg}}{P_{Hg}}$$

Avec, D : diamètre équivalent de pores, σ_{Hg} : tension superficielle du mercure (0,475 N/m), θ_{Hg} : angle de contact entre le mercure et l'échantillon solide, P_{Hg} : pression appliquée au mercure.

Pour cela, les échantillons sont préalablement séchés par chauffage sous-vide afin d'évacuer au maximum les molécules d'eau adsorbées dans la porosité des couches de produits de corrosion. Une température de 70°C a été utilisée afin d'éviter toute transformation de phases pouvant avoir lieu par chauffage.

ii. Analyses texturales par adsorption-désorption BET

L'étude des transformations texturales induites lors du traitement subcritique des systèmes simplifiés a été réalisée par adsorption-désorption BET. Les principes de la technique sont énoncés mais non présentés en détails dans ce chapitre [124] [125] [126]. Cette technique consiste à mesurer la surface développée d'un matériau en utilisant la théorie de l'adsorption de Brunauer, Emmett et Teller (BET) ou adsorption multimoléculaire. La théorie est basée sur celle de Langmuir qui énonce que le nombre de sites d'adsorption sur une surface varie avec la pression de la phase gazeuse placée au contact. En cela, l'accumulation progressive de plusieurs couches de gaz (N_2) conduit à obtenir une courbe isotherme caractéristique des propriétés de physisorption du matériau. Ensuite, la désorption du gaz permet d'accéder à la mesure de la porosité de l'échantillon mesuré. L'évacuation progressive de gaz se faisant des plus grands diamètres de tailles de pores, aux plus fins. Une distribution en taille de pores est alors possible entre 17 et 3000 Å. Si, la totalité du gaz est désorbé, les courbes de désorption et d'adsorption se superposent parfaitement. Mais, il est souvent observé un effet de condensation capillaire, formant une hystérésis et correspondant à une rétention par la porosité la plus fine, d'une partie du gaz utilisé pour la mesure. Des courbes d'adsorption et des hystérésis de différentes allures peuvent ainsi être obtenues, celles-ci, classées selon une nomenclature établie par l'IUPAC (International Union of Pure and Applied Chemistry) sont présentées sur la Figure 32 [125].



- I: présence unique de micropores
 II: adsorption multimoléculaire (adsorbants non poreux ou macroporeux)
 III et V: interactions adsorbant/adsorbable faibles
 IV: adsorbants mésoporeux avec condensation capillaire
 VI: adsorption par des surfaces énergétiquement homogènes

- H1: distribution étroite de mésopores
 H2: mésopores en communication
 H3: formation d'aggrégats et condensation capillaire dans une texture non rigide
 H4: adsorbants microporeux (feuilletés dans lesquels se produit une condensation capillaire)

Figure 32 : Allures et classifications a) des courbes isothermes et b) des hystérésis d'adsorption-désorption pouvant être obtenues selon l'IUPAC, d'après [125] [126].

Le dispositif utilisé est un appareil Micromeritics à 77K. Celui-ci est commandé via l'interface ASAP2010 permettant d'appliquer les modèles souhaités dans l'exploitation des courbes isothermes obtenues. Avant toute mesure, les échantillons sont séchés sous-vide et à une température de 70°C pendant plusieurs heures. Afin d'obtenir une mesure suffisamment représentative de l'échantillon, une quantité de 1 g est utilisée, une bonne mesure étant acceptable pour des surfaces développées comprises entre 5 et 10 m².g⁻¹. Une mesure de calibration est effectuée au début de chaque expérience sur un échantillon d'alumine.

Afin d'établir la mesure de surface spécifique, plusieurs hypothèses sont posées. Les particules ainsi que la porosité sont considérées sphériques sauf dans le cas de l'akaganéite pour laquelle des pores cylindriques permettent d'établir plus précisément les calculs de tailles de particules. La distribution en taille de pores est obtenue en utilisant le modèle BJH (Barrett, Joyner et Halenda) permettant de caractériser les matériaux mésoporeux essentiellement. Ce modèle, exposé lors de différentes études, n'est pas reporté [124] [126].

Dans la présente étude, des estimations de tailles de particules sont également obtenues, notamment dans le cas de l'akaganéite, à partir des mesures de surface spécifique BET [127]. Pour cela, la contribution de la rugosité de surface à la mesure de surface spécifique est retirée, seule la porosité interparticulaire est considérée et la taille de particule est estimée par la formule suivante :

$$d_{BET} = \frac{4}{\rho S_{BET}}$$

Avec : d_{BET} : diamètre de taille de particules BET, ρ : densité de grains théorique ($3,75\text{g/cm}^3$) dans le cas de l'akaganéite, S_{BET} : surface spécifique BET (contribution de la porosité interparticulaire seulement).

L'ensemble des techniques présentées dans ce chapitre permettent d'étudier le corpus sélectionné selon la méthodologie établie afin de proposer une description des transformations de phases ayant lieu au sein des couches de produits de corrosion du fer archéologique lors du traitement subcritique. Le chapitre suivant expose les résultats obtenus, sur le corpus d'objets archéologiques dans une première partie, puis, sur les systèmes simplifiés dans une seconde partie.

Chapitre 3 :

Résultats

Chapitre 3 : Résultats

1. Etude de cas : transformation de profils de produits de corrosion archéologiques

Dans cette partie, la nature des transformations des couches de produits de corrosion du fer archéologique est étudiée lors du traitement subcritique. Pour cela, les objets archéologiques sélectionnés pour constituer le corpus de l'étude, ont été traités par le processus subcritique.

Les quatre types d'environnements choisis (sous-marin en sortie de fouilles, sous-marin avec stockage de l'objet à l'air, subaquatique en eau douce et milieu anoxique et terrestre) permettent d'étudier un grand nombre de phases de produits de corrosion formés dans des conditions particulières à chacun et présentant des réactivités différentes.

Les profils qui contiennent ou non des phases chlorurées ont été classés selon leur nature chimique. Tout d'abord les transformations observées au niveau des profils de produits de corrosion majoritairement composés de phases de type Fe II sont étudiées. Dans un second temps, les résultats obtenus sur des objets provenant de milieux plus aérés et donc majoritairement composés de phases de type Fe III, sont présentés.

Les caractéristiques techniques des traitements appliqués à chacun des objets sont résumées dans l'annexe 2.

1. Profils de type Fe II

Les profils de types Fe II sélectionnés proviennent de deux types de milieux archéologiques. Le premier faciès de corrosion présenté est formé en contexte sous-marin (site archéologique des Saintes-Maries-de-la-Mer) puis, le second provient du site Arles-Rhône 3, un milieu subaquatique et anoxique.

i. Profil sous-marin en sortie de fouilles

Les objets directement issus de fouilles sous-marines sont ceux qui présentent la teneur la plus importante en phases chlorurées. Dans ce cas, la priorité du traitement de stabilisation subcritique est de retirer la totalité des chlorures présents au sein du profil de corrosion en transformant la nature des produits de corrosion formés en contexte archéologique mais également en optimisant les durées du processus.

1. *Observations générales macroscopiques*

L'objet présenté ci-après est une barre de fer SM27-14 C11-19 issue du site des Saintes-Maries-de-la-Mer d'une longueur d'environ 70 cm et de section carrée de l'ordre de 2,5 cm de côté. Depuis sa sortie de fouille au cours de l'été 2014, la barre de fer a toujours été conservée à 100% d'humidité. La gangue de concrétion communément retrouvée sur ce type d'objets a été retirée, au préalable, lors de la sortie de site archéologique.

La barre de fer a été sectionnée. Une partie a été sélectionnée afin de subir le processus de stabilisation dans l'autoclave A-CORROS®. L'autre section de la barre de fer a été conservée dans son état initial. La Figure 33 présente les macrophotographies de la barre entière avant traitement et découpe, ainsi que celles de la section sélectionnée et traitée en conditions subcritiques.

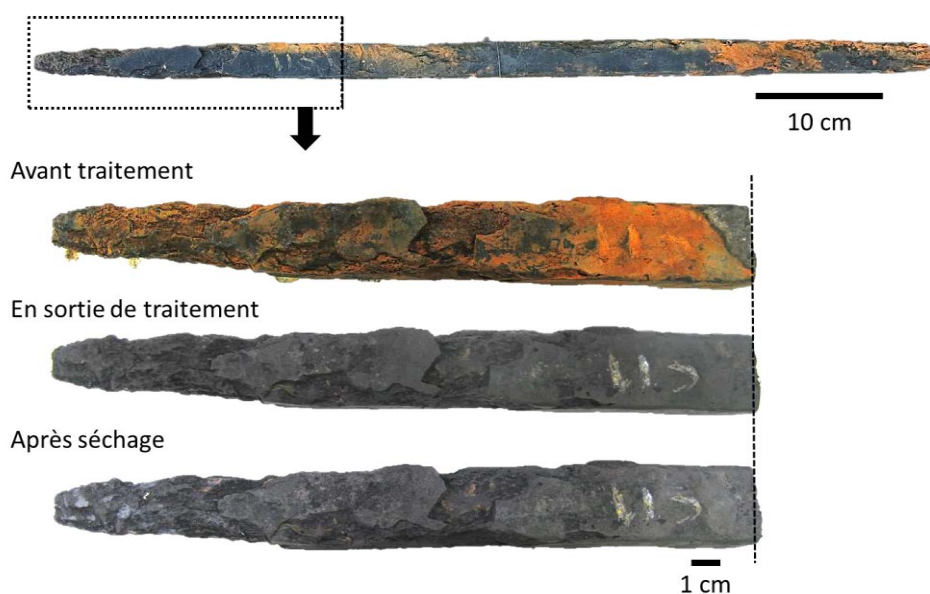


Figure 33 : Barre de fer du site des Saintes-Maries-de-le-Mer conservée en milieu humide, détails de la section étudiée, avant et après traitement, en sortie d'autoclave et après séchage, macrophotographies, SM27-14 C11-19.

La surface corrodée de l'objet encore humide avant traitement présente une coloration globalement noire. Les zones orangées sont dues à la couleur de l'eau de stockage au contact de l'objet mais ne proviennent pas de la surface de la barre de fer. Des zones lacunaires de la couche de produits de corrosion sont identifiables sur la section sélectionnée. A l'issue du traitement, avant et après séchage en étuve à 70°C, la barre de fer présente une coloration noire (Figure 33). La couche de produits de corrosion déjà fragile avant traitement est restée en place à l'issue du processus subcritique. Les caractéristiques du traitement sont rappelées dans le Tableau 12

Tableau 12 : Caractéristiques du traitement subcritique appliqué à l'objet SM27-14 C11-19.

Température	Pression	durée
180°C	25 bars	30h40

2. Suivi du traitement de déchloruration

Du fait de la grande quantité de chlore présent, un suivi de la concentration en chlorures de la solution au cours du processus de stabilisation a été effectué pour ce traitement. La courbe de déchloruration est présentée sur la Figure 34. Les températures atteintes lors des différentes étapes de traitement sont indiquées sur le graphique de concentration en chlorures.

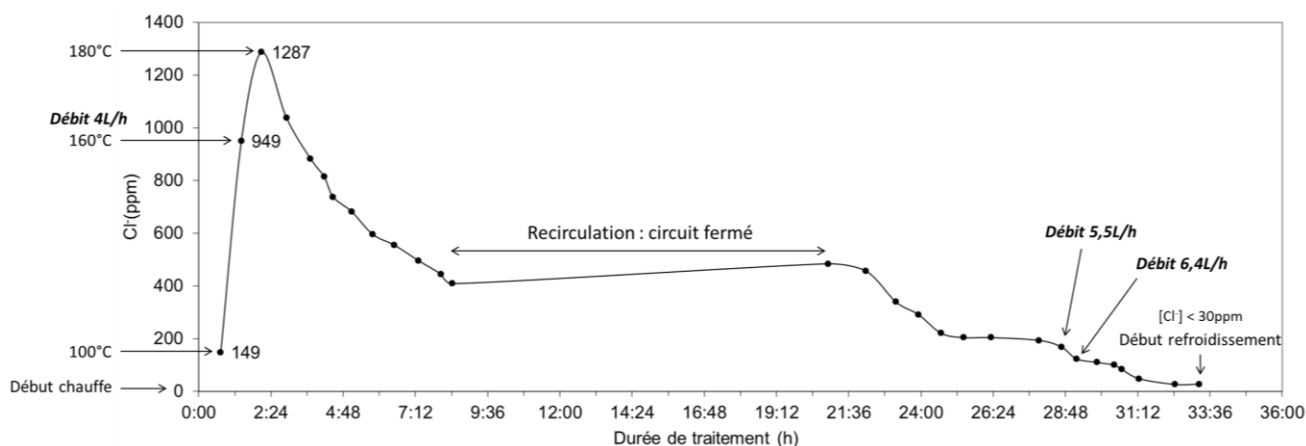


Figure 34 : Courbe de la concentration en chlorures en fonction de la durée de traitement subcritique, 180°C, 25 bars, SM27-14 C11-19.

Tout d'abord, dès la mise en chauffe, l'objet libère des ions chlorures en solution. A 100°C, la concentration en Cl⁻ est de 149 ppm. Lorsque la solution est à une température de 160°C, 45 minutes plus tard, la concentration en chlorures est de 949 ppm. Un pic maximal à 1287 ppm de libération de chlorures est mesuré lorsque la solution atteint la température nominale de traitement de 180°C, après seulement 2h05 de chauffe. Ensuite, la température reste stabilisée à 180°C. On observe alors une diminution progressive de la quantité de chlorures en solution. Pour la suite du traitement, le système a été mis en circulation fermée

de solution pour une durée d'environ 12h30. Pendant cette durée de traitement, en raison de l'accumulation progressive de chlorures en solution, une augmentation de leur concentration est observée mais celle-ci reste comprise entre 400 et 500 ppm. Ensuite, le débit de solution est progressivement augmenté afin d'atteindre une concentration en chlorures inférieure à 30 ppm, limite de détection de la mesure. Une fois le système refroidi, l'objet est rincé et séché. Les profils de produits de corrosion de la barre de fer avant et après traitement sont étudiés et décrits ci-après.

3. Profil de produits de corrosion avant traitement

L'étude par microscopie optique de la coupe transversale d'une section de la barre de fer avant traitement montre que la couche de produits de corrosion est irrégulière et que certaines zones présentent des lacunes. L'épaisseur de la couche varie entre 1100 μm et 3000 μm . La couche de produits de corrosion est étudiée à fort grossissement au MEB. Les clichés obtenus permettent difficilement de mettre en évidence des tailles et formes de particules et dénotent une grande homogénéité de la couche. Par ailleurs, des fissures et des porosités sont présentes au sein de la couche de produits de corrosion. Afin de déterminer la nature des phases présentes, les analyses élémentaires EDS obtenues ont été couplées aux analyses structurales par microspectrométrie Raman. Les résultats sont présentés sur la Figure 35.

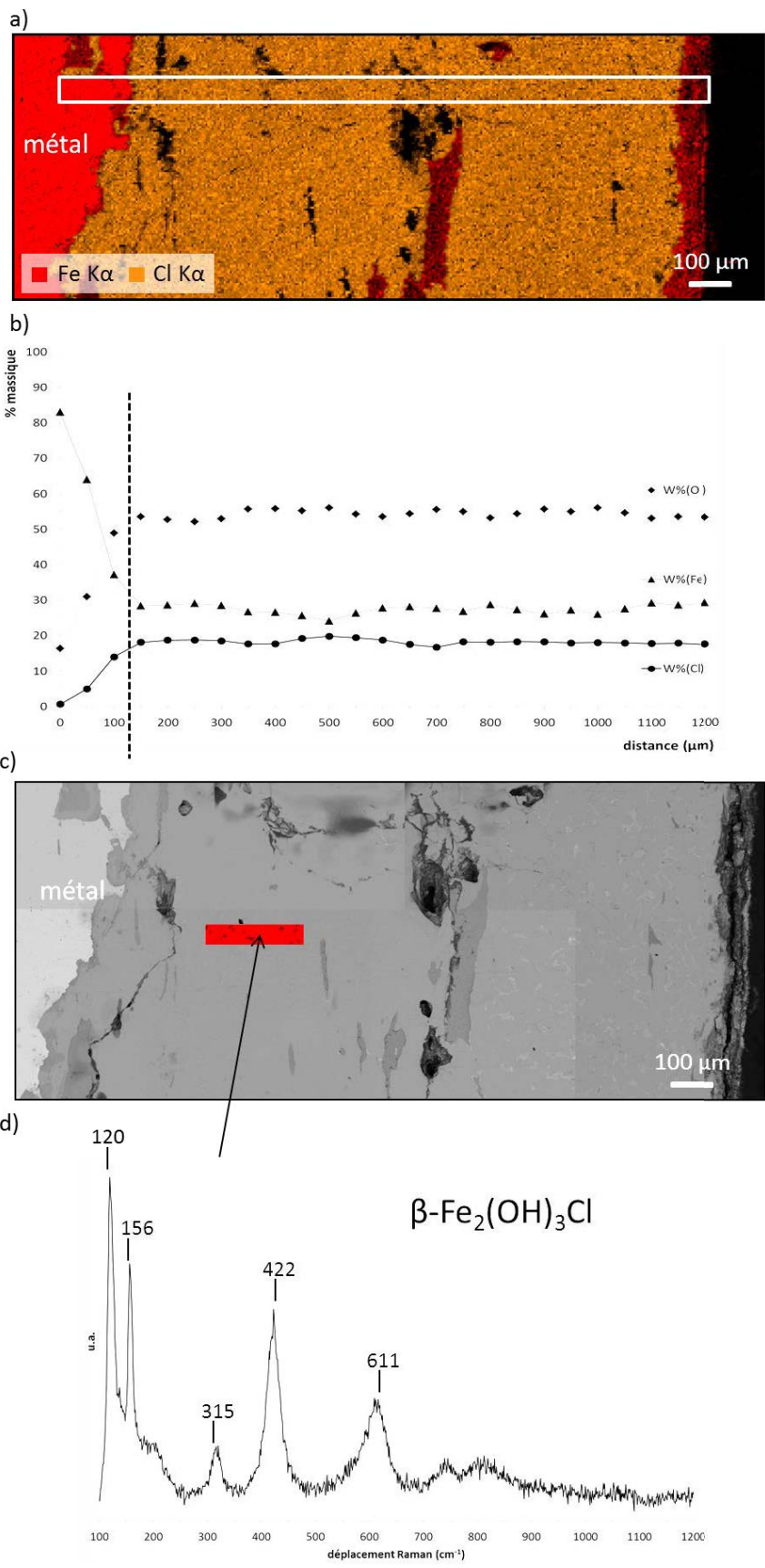


Figure 35 : Caractérisations de la couche de produits de corrosion avant traitement, a) cartographie EDS (Fe, Cl) b) profil en composition (%(m)) (Fe, O, Cl) c) cliché MEB-BSE et cartographie Raman (910 points), d) spectre caractéristique de l'hydroxychlorure de fer II, Raman, SM27-14 C11-19.

Tout d'abord, les éléments Fe, O et Cl sont majoritaires à des taux moyens de 54 %(m), 28 %(m) et 18 %(m) respectivement. Le profil de composition élémentaire obtenu avec un pas de 50 μm (Figure 35b) confirme l'homogénéité de la couche de produits de corrosion avec notamment une concentration massique en Cl comprise entre 17 et 19 %(m). Le cliché MEB obtenu en contraste chimique de la Figure 35c montre que la couche est homogène et présente des inclusions provenant du métal d'origine. L'analyse par microspectrométrie Raman de la coupe transversale permet de mettre en évidence la présence très majoritaire de la phase d'hydroxychlorure de fer II. La Figure 35c,d présente une section cartographiée de la coupe ainsi qu'un spectre caractéristique de la phase. Des zones très fines de magnétite, Fe_3O_4 , sont également détectées en bordure de métal.

4. Profil de produits de corrosion après traitement

A l'issue du traitement subcritique, une section de la partie traitée est analysée selon le même protocole que pour la section non traitée. Les observations au microscope optique et électronique à balayage de la Figure 36 montrent une couche de produits de corrosion irrégulière présentant des porosités majoritairement localisées en bordure de métal. Le reste de la couche transformée reste relativement homogène avec une plus faible porosité qu'à l'interface avec le noyau métallique.

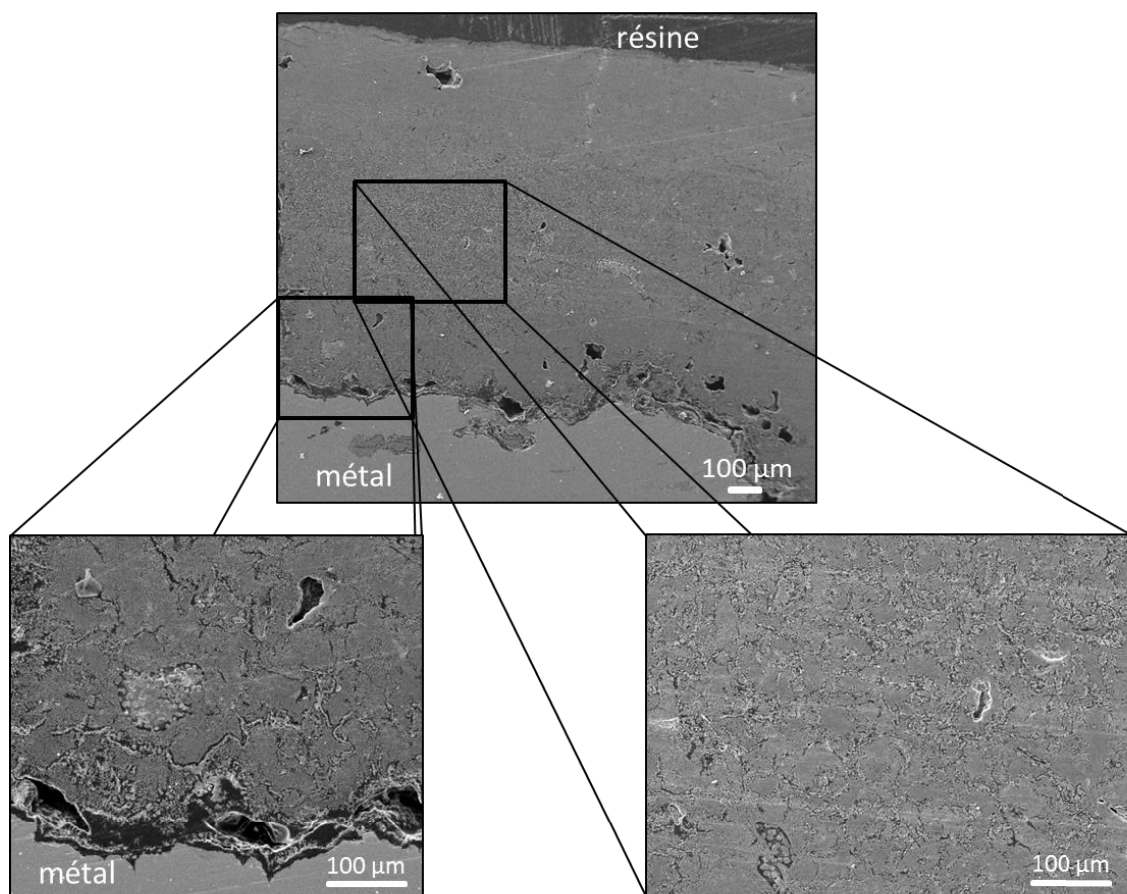


Figure 36 : Coupes transversales de la couche de produits de corrosion de l'échantillon analysé après traitement subcritique, MEB-SE, SM27-14 C11-19.

Des particules de forme similaire mais de taille très variables, formant des liserés irréguliers, sont observées sur les clichés MEB présentés en Figure 36.

La composition élémentaire de la couche de produits de corrosion de la section traitée en conditions subcritiques est observée sur la Figure 37.

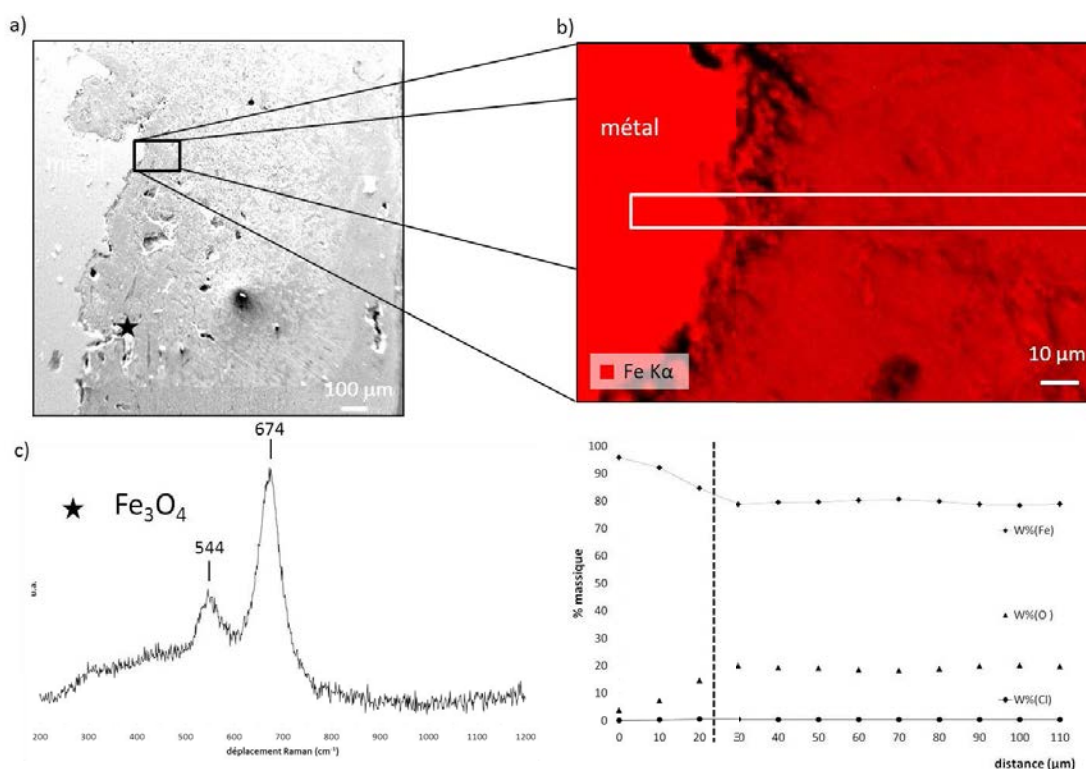


Figure 37 : Caractérisations de la couche de produits de corrosion après traitement, a) cliché MEB-SE, b) cartographie EDS (Fe) et profil en composition (%(m)) (Fe, O, Cl), c) spectre caractéristique de la magnétite, Raman, SM27-14 C11-19.

La couche de produits de corrosion analysée est homogène et présente les éléments Fe et O à des teneurs massiques moyennes respectives de 79 %(m) et 19 %(m). Le profil en composition élémentaire de la Figure 37 confirme cette observation. La concentration massique de l'élément chlore est inférieure à 1 %(m) dans les zones analysées. L'analyse structurale par microspectrométrie Raman met en évidence la présence unique de magnétite, Fe_3O_4 , avec un pic principal à 674 cm^{-1} dans l'ensemble de la couche de produits de corrosion traitée et analysée.

5. Bilan comparatif

La barre de fer étudiée dans cette partie provient d'un site archéologique sous-marin. Sa mise au jour récente et le contrôle de son stockage depuis sa sortie de fouille a permis de conserver la nature des produits de corrosion formés en milieu archéologique. L'analyse de ce profil avant traitement en conditions subcritiques correspond aux profils identifiés lors de précédentes études avec la présence très majoritaire de la phase d'hydroxychlorure de fer II, $\beta\text{-Fe}_2(\text{OH})_3\text{Cl}$. La forte teneur en Cl (environ 18 %(m)) de cette phase a permis d'effectuer un suivi de la stabilisation en conditions de traitement subcritique grâce à l'analyse de

prélèvements d'échantillons de solution au cours du traitement. Le tracé de la courbe de déchloruration en fonction du temps a montré que la transformation a été initiée dès la montée en température. En effet, le pic maximal de déchloruration est observé alors que la température atteint 180°C au cœur de l'enceinte de traitement. Ensuite, les 30 heures du processus de stabilisation ont montré une décroissance progressive de la concentration de chlorures en solution. L'analyse de la coupe transversale de la section de l'objet traité a permis de montrer que l'ensemble du chlore contenu au sein de phases cristallines dans les couches de produits de corrosion a été rejeté lors du traitement. La phase d'hydroxychlorure de fer II s'est intégralement transformée en magnétite sous l'effet du processus subcritique. Des modifications morphologiques ont également été constatées au sein du faciès de corrosion. Si la couche de produits de corrosion reste cohérente à l'issue du traitement, on observe une augmentation de la porosité localement située à l'interface avec le noyau métallique. Des particules de magnétite de tailles variables sont constatées dans l'ensemble de la couche avec des grains pouvant atteindre des tailles de plusieurs micromètres en interne de la couche.

ii. Profil subaquatique en conditions désaérées

1. *Observations générales macroscopiques*

Les profils de produits de corrosion d'objets archéologiques provenant d'un milieu subaquatique en eau douce ont été étudiés sur des clous provenant du site archéologique Arles Rhône 3. Si ces objets ne présentent pas d'intérêt direct pour la restauration, l'étude de la transformation de leur profil de produits de corrosion contribue à la compréhension du processus de traitement subcritique. Les objets, insérés dans la coque d'un chaland romain, étaient en contact avec du bois et se trouvaient dans le limon du Rhône créant ainsi un environnement appauvri en oxygène tel que le précise le contexte archéologique décrit de manière plus détaillée au chapitre 2.2.1.ii.

Le corpus sélectionné nous permet de travailler sur plusieurs objets corrodés de façon similaire. Les clous sont alors étudiés (tête et tige) et traités intégralement en conditions subcritiques. L'ensemble des clous présentent une tête de forme ronde d'environ 5 cm de diamètre et des tiges de section carrée d'environ 0,5 cm de côté. La longueur des tiges varie selon les objets. Certaines agglomérées en externe sont parfois présentes en surface des objets et constituent le milieu transformé (bois, grains de sable).

Le profil de produits de corrosion initial est présenté ci-après. La Figure 38 présente les macrophotographies de quatre clous.



Figure 38 : Objets non traités analysés en coupe transversale, macrophotographie, T3M104-3, T6FI2CI3, T8BM4CI4, T7ta2CI3.

Le clou T3M104-3 présente une coloration gris-vert alors que les trois autres objets sont à dominante orange, Figure 38. Deux objets traités en conditions subcritiques, T3M104-1 et T3M104-2, sont présentés en Figure 39. Avant traitement, ces objets provenant de la même partie du chaland que le clou non traité T3M104-3 présentent une coloration gris-verte de la surface. Après traitement dans les conditions rappelées dans le Tableau 13, les clous présentent globalement une coloration noire de la surface (Figure 39).

Tableau 13 : Caractéristiques du traitement subcritique appliqué aux objets T3M104-1 et T3M104-2.

Température	Pression	durée
160°C	35 bars	3h

L'état de surface de l'objet est conservé. En effet, les macrophotographies montrent que les agglomérats présents initialement sous la tête du clou T3M104-2 ou sur la partie supérieure du clou T3M104-1 restent inchangés suite au traitement. Leur intégrité physique de surface paraît visuellement préservée comme il est possible de le visualiser plus spécifiquement sur les tiges des clous traités (Figure 39).

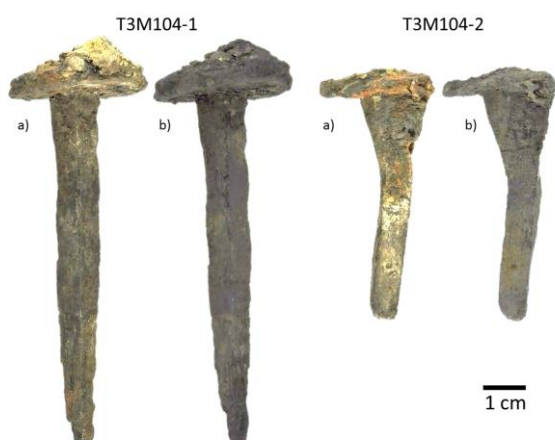


Figure 39 : Comparaison de l'état de surface des objets archéologiques traités, a) avant b) après traitement subcritique, macrophotographies, T3M104-1, T3M104-2.

2. Profil de produits de corrosion avant traitement

Un profil de produits de corrosion sélectionné parmi les quatre étudiés avant traitement est présenté ci-après. Tout d'abord, l'échantillon T3M104-3 est étudié en coupe transversale au niveau de la tête de clou, Figure 40. Les épaisseurs de produits de corrosion sont hétérogènes et varient entre 80 et 800 micromètres au niveau de la partie considérée, Figure 40. L'étude morphologique des couches de produits de corrosion au microscope optique montre des porosités importantes et des contrastes de coloration. Par ailleurs, des zones dorées sont présentes de façon ponctuelle en externe de la couche de produits de corrosion. Notamment, un liseré doré d'une longueur de 1,5 mm est observé en externe de la couche sous la partie droite de la tête du clou (Figure 40). La couche de produits de corrosion présente des différences de morphologies. Tout d'abord, les observations en microscopie optique montrent qu'une couche dense de produits de corrosion d'une épaisseur de l'ordre d'une vingtaine de micromètres est placée le long du noyau métallique. Puis, une couche épaisse et poreuse de 200 à 300 μm est observée. Cette couche est ensuite recouverte d'une troisième plus dense mais avec des porosités globulaires alignés parallèlement au noyau métallique. Enfin, la partie externe de la couche où se situe le liseré doré est une couche très poreuse (Figure 40).

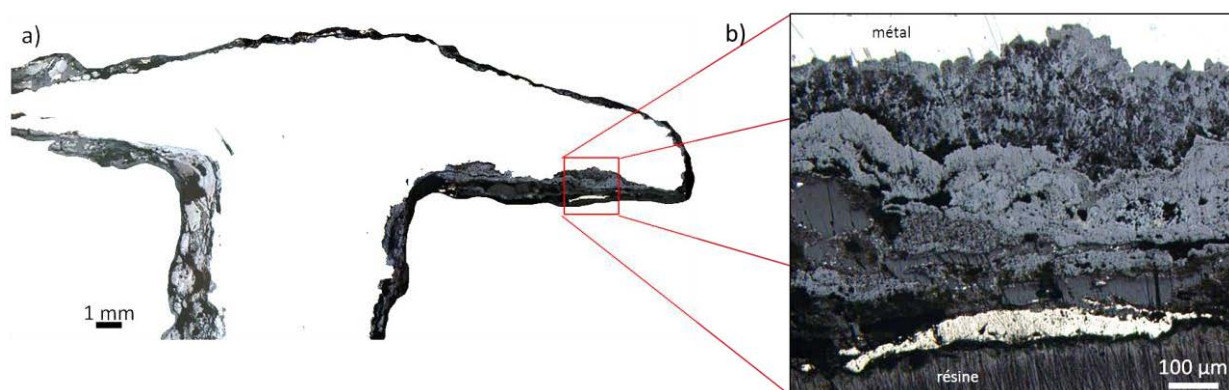


Figure 40 : Morphologie des couches de produits de corrosion avant traitement, a) coupe transversale du clou, b) zone d'intérêt, MO, T3M104-3.

La Figure 41 montre les résultats des analyses obtenues par microspectrométrie Raman au sein de la couche de produits denses couplés à la cartographie de distribution élémentaire de la zone d'intérêt pour les éléments Fe, Ca et S. Les phases de carbonates de fer comme la chukanovite, $\text{Fe}_2(\text{OH})_2\text{CO}_3$ et la sidérite, FeCO_3 sont majoritairement détectées au sein du profil de produits de corrosion. La chukanovite est retrouvée de façon homogène en interne de la couche de produits de corrosion sur une épaisseur d'environ 300 μm . Une zone présentant de la sidérite, par ailleurs, est plus éloignée du cœur métallique et présente localement des zones de magnétite, Fe_3O_4 . De plus, on remarque qu'un mélange de ces trois phases à l'échelle micrométrique est présent en bordure de métal. Enfin, l'hématite, phase formée à plus haute

température lors de la mise en forme de l'objet, est présente sous forme de liseré au sein de la couche de sidérite (Figure 41a).

L'étude élémentaire de la couche de produits de corrosion du clou T3M104-3 non traité met en évidence la présence majoritaire de fer et d'oxygène au sein de la couche à des pourcentages massiques respectifs de l'ordre de 50 %(m) et 40 %(m). Enfin, on note la présence de calcium à une teneur massique de l'ordre de 5 %(m) sur la partie externe de la couche de produits de corrosion visible sur la cartographie élémentaire de la Figure 41b.

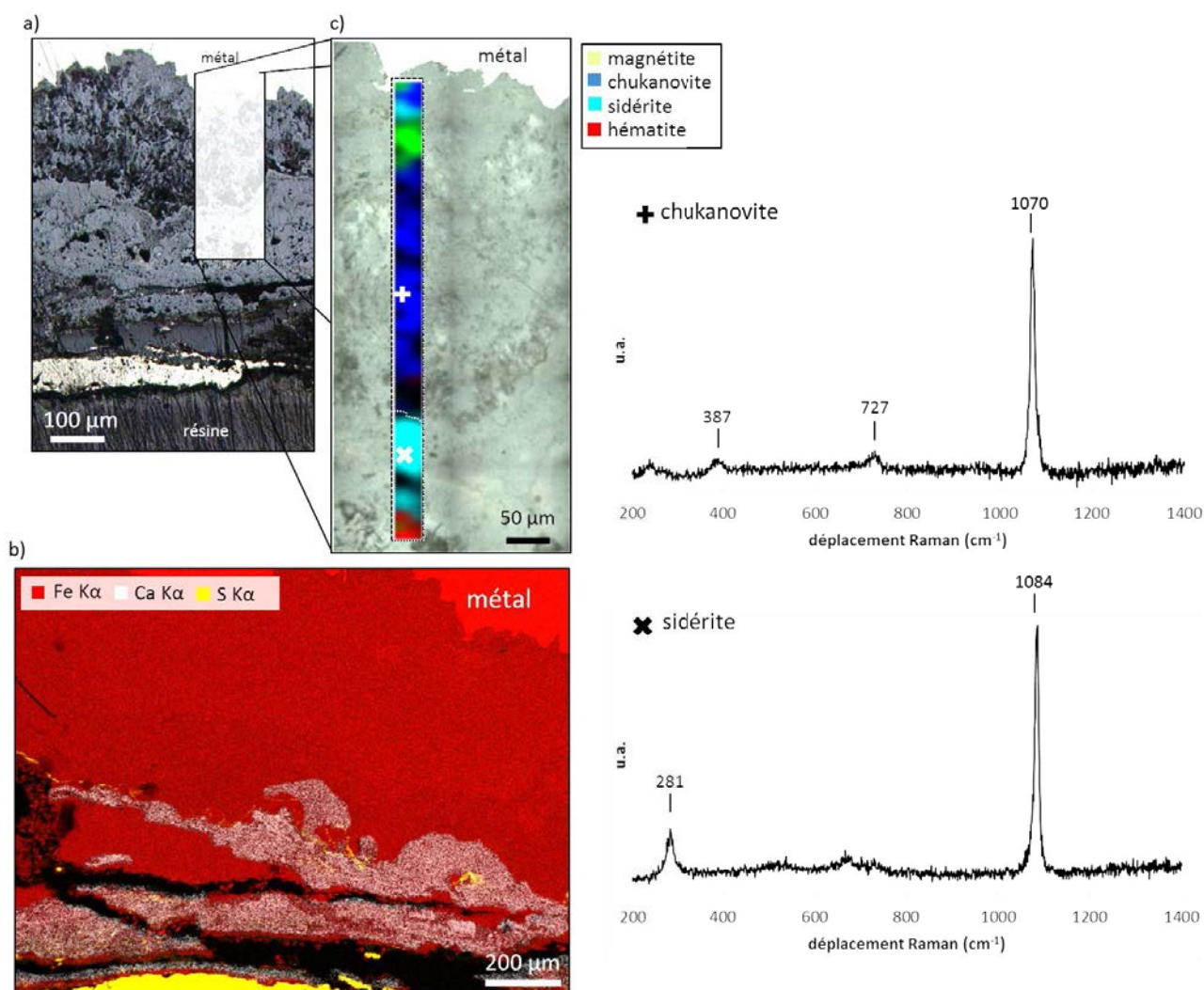


Figure 41 : Cartographies élémentaire et structurale des phases de produits de corrosion de l'objet non traité, a) MO, b) cartographie EDS, c) cartographie et pointés Raman, T3M104-3 tête du clou.

Enfin, la zone sulfurée en externe de la couche est composée d'une teneur massique en soufre de 43 %(m) et de fer à 50 %(m) (Figure 41b). Les phases de produits de corrosion placées en externe de la couche sont analysées par diffraction des rayons X sur la coupe transversale, les résultats sont présentés sur la Figure 42. Ces zones sulfurées correspondent à la présence de sulfures de fer majoritairement composés de pyrite,

FeS₂, mais également de greigite, Fe₃S₄. On note également la présence de sidérite, FeCO₃, dans la zone analysée.

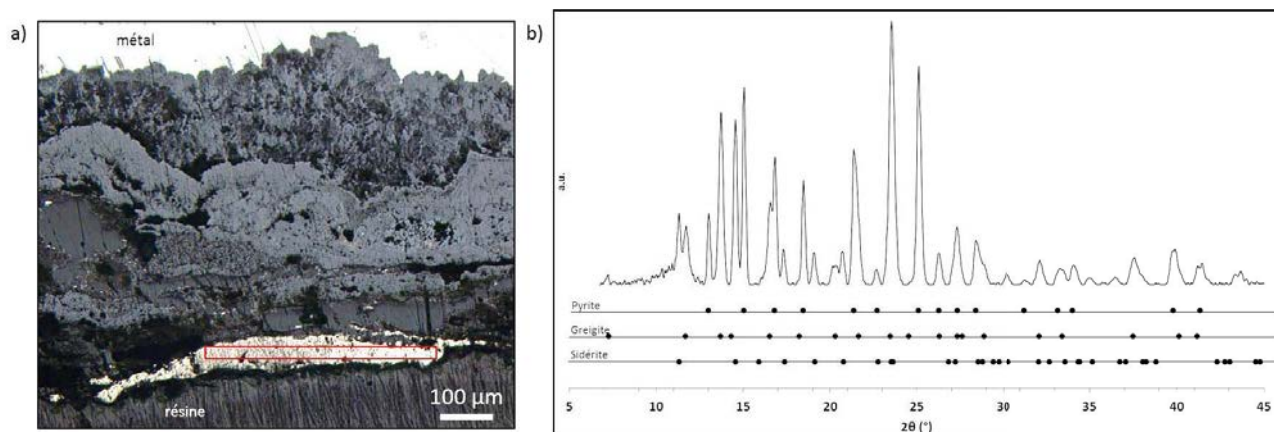


Figure 42 : Sulfures de fer en externe de la couche de produits de corrosion non traitée, a) zone analysée, MO, b) diagramme de diffraction, DRX, $\lambda = 0,70932 \text{ \AA}$, T3M104-3 tête du clou.

En résumé, les couches de produits de corrosion des clous issus des fouilles du site Arles Rhône 3 présentent un profil composé majoritairement de carbonates de fer II. Quel que soit l'échantillon analysé, la présence de sidérite en couche dense au contact du noyau métallique est systématique. Le clou T3M104-3 présenté précédemment et de coloration de surface gris-vert présente deux types de carbonates de fer, la chukanovite et la sidérite alors que les clous de teinte de surface plus orangée, ne présente que la sidérite. Dans tous les cas, la couche de produits denses est composée de magnétite en bordure de métal et de façon très locale dans la couche. Des couches de sulfures de fer sont localisées dans la partie externe du profil de produits de corrosion avec la présence majoritaire de pyrite mais aussi des phases de type mackinawite et greigite.

3. Profil de produits de corrosion après traitement

Le traitement subcritique est appliqué sur trois objets provenant de différentes parties du chaland romain. Comme pour les objets analysés avant traitement, les clous étudiés à l'issue du traitement en conditions subcritiques sont séchés, enrobés puis préparés en coupe transversale. Un profil de produits de corrosion du clou est étudié sur l'échantillon T3M104-2 provenant de la même partie du chaland romain que le clou T3M104-3 analysé avant traitement.

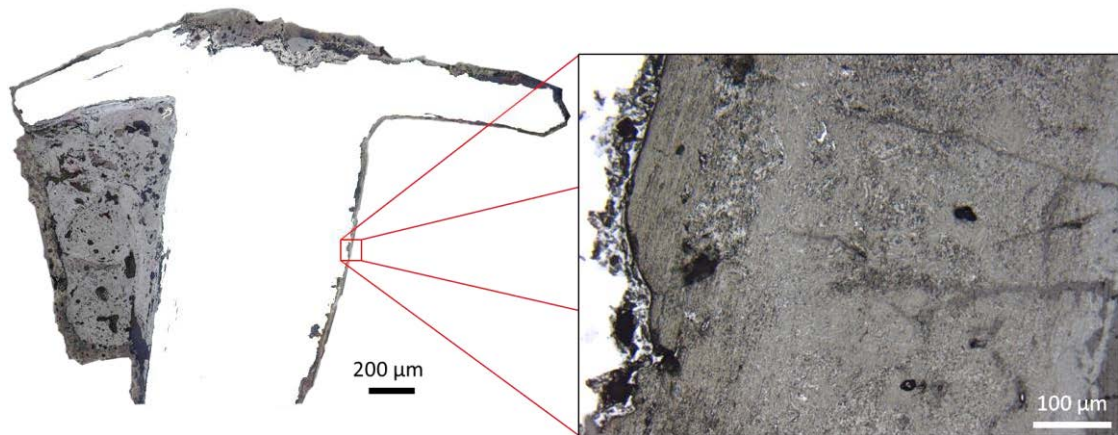


Figure 43 : Morphologie des couches de produits de corrosion après traitement subcritique, étudiées en coupe transversale, MO, T3M104-2.

Les observations de la coupe transversale en microscopie optique montrent que le clou présente une couche de produits de corrosion régulière. Un amas de produits de corrosion et d'éléments du milieu extérieur est présent sous la partie gauche de la tête du clou sur une épaisseur de l'ordre du millimètre (Figure 43). La couche de produits de corrosion présente une épaisseur de l'ordre de 600 à 800 µm. La couche de produits de corrosion présente deux types de morphologies et quelques fissures sont visibles perpendiculairement à celle-ci essentiellement sur la partie externe. Les morphologies sont étudiées au MEB et les clichés obtenus sont présentés sur la Figure 44.

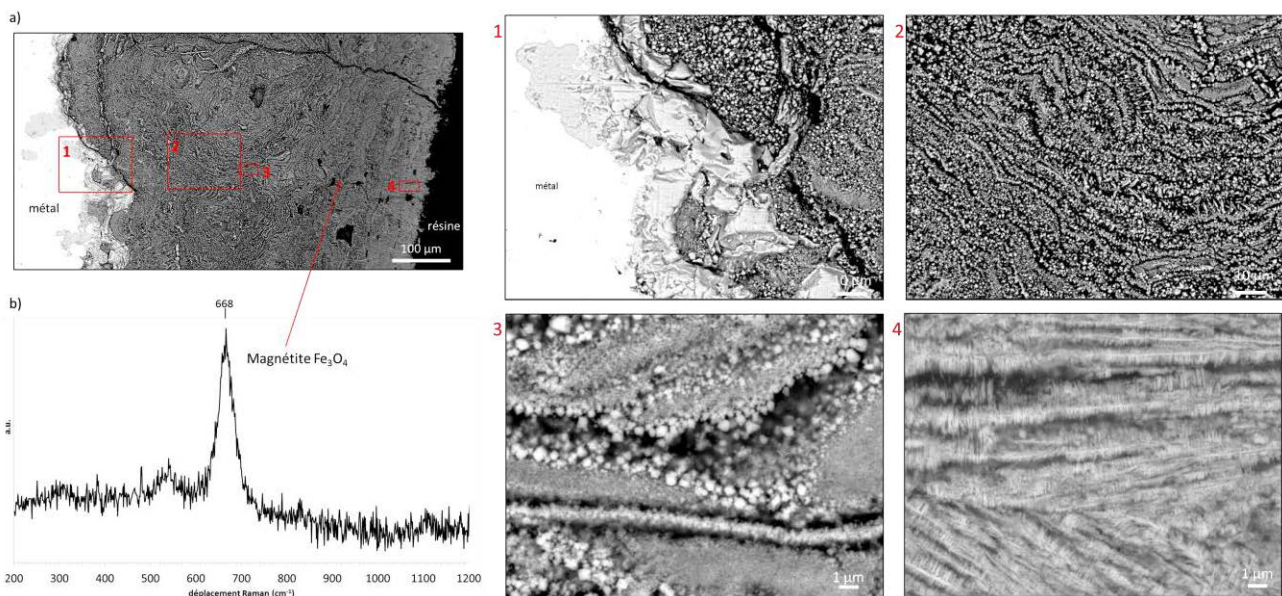


Figure 44 : a) Observations de la couche de produits de corrosion après traitement, MEB-BSE, b) pointé Raman, T3M104-2.

Une couche d'épaisseur environ 30 µm est présente au contact du noyau métallique (zone 1). Le reste de la couche de produits de corrosion d'épaisseur de l'ordre de 600 µm est très uniforme et présente une morphologie granuleuse avec des grains isotropes de tailles variées et une porosité apparente (zone 2). Des liserés (zone 3) sont observés dans la couche et sont à la fois composés de grains plus gros entre 0,5 et 1 µm

et de grains plus fins que $0,5 \mu\text{m}$. Enfin, la zone très externe de la couche (zone 4) présente des liserés droits de plusieurs microns de longueurs, perpendiculaires au noyau métallique. De fines baguettes d'environ $1 \mu\text{m}$ de longueur sont observées le long des liserés, Figure 44. L'analyse par microspectrométrie Raman (Figure 44b) a mis en évidence la présence de magnétite, Fe_3O_4 , au sein de la couche de produits de corrosion issue de la transformation en conditions subcritiques.

Du fait de la présence d'un amas de matière constituant le milieu transformé sous la partie gauche de la tête du clou, la couche de produits de corrosion ne s'est pas intégralement transformée en conditions subcritiques pour une durée de 3 h à température nominale. Il est alors possible d'observer distinctement une interface entre carbonates de fer provenant de la couche originelle et la phase nouvellement cristallisée sous l'effet du processus subcritique. La Figure 45 montre ce front de transformation observé en contraste chimique par microscopie électronique à balayage. Une couche dense irrégulière d'épaisseur comprise entre 50 et $100 \mu\text{m}$ et au contact du métal est observée. En externe, une couche poreuse est mise en évidence. Celle-ci est constituée de grains de tailles variables de l'ordre du micromètre et rappelle les morphologies obtenues au sein de la couche de produits de corrosion intégralement transformée.

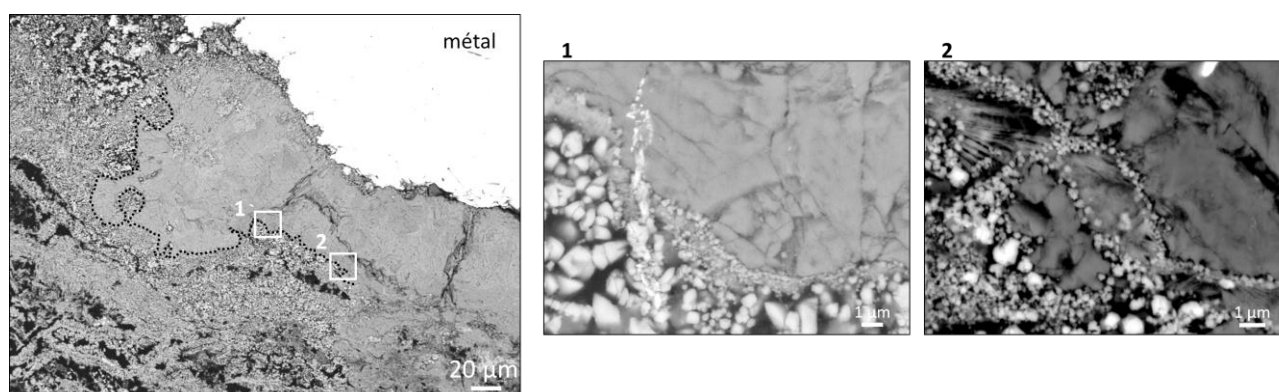


Figure 45 : Front de transformation de la couche de produits de corrosion lors du traitement subcritique, MEB-BSE, T3M104-2.

La Figure 45.1 montre un détail de l'interface où sont présents des grains clairs en externe assez gros ($1 \mu\text{m}$) et des grains plus fins à l'interface. La Figure 45.2 montre à nouveau cette interface où des liserés de grains clairs nouvellement formés sont présents au contact de baguettes provenant de la couche dense d'origine en cours de transformation.

L'analyse élémentaire de la couche de produits de corrosion en cours de transformation est présentée sur la Figure 46. Un contraste entre la partie dense non transformée et la partie poreuse issue de la transformation en conditions subcritiques est clairement identifié. La cartographie élémentaire de la Figure 46 met en évidence la présence de calcium dans la partie transformée de la couche. Le profil obtenu par analyses EDS (Figure 46b) permet d'identifier l'interface par un changement brutal de composition vers $150 \mu\text{m}$. La couche dense proche du métal est concentrée en fer et en oxygène respectivement à 55 %(m) et 40 %(m) en teneur massique. Au-delà de $150 \mu\text{m}$, la teneur en fer est à environ 70 %(m) et l'oxygène présente une

teneur moyenne de 25 %(m). Le calcium détecté dans la zone transformée est observé à des teneurs de l'ordre de quelques pourcents.

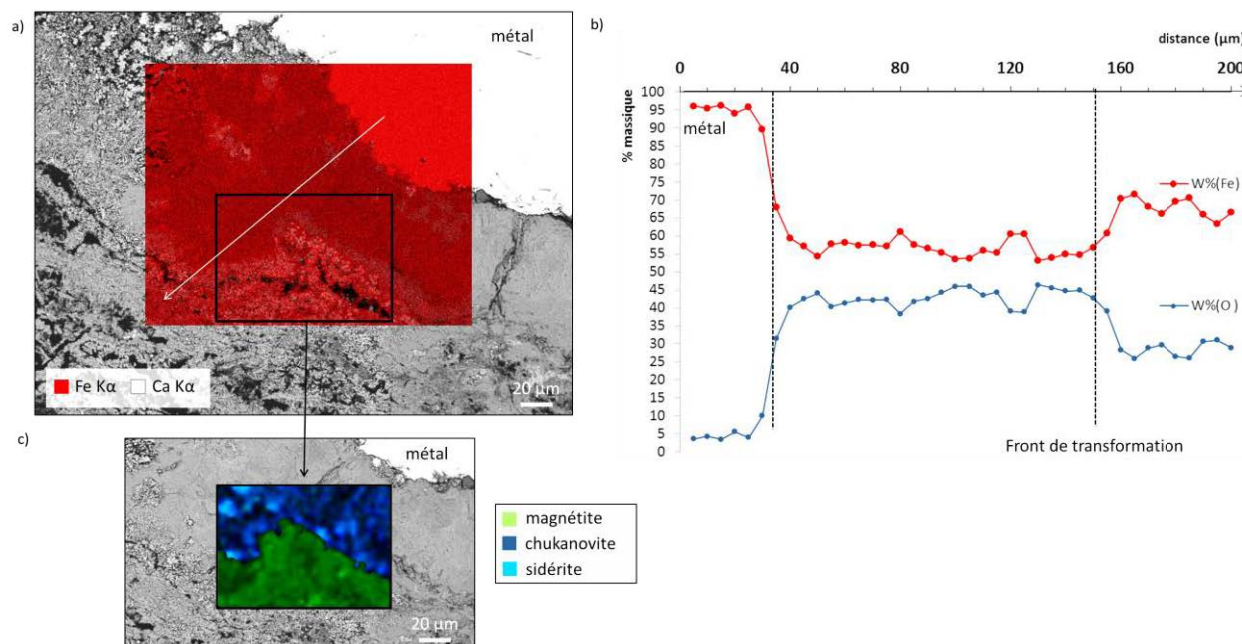


Figure 46 : Interface de transformation, a) cartographie élémentaire EDS (Fe, Ca), b) profil en composition (%(m)) (Fe, O), c) cartographie Raman, T3M104-2.

Enfin, la Figure 46c montre la répartition des phases par microspectrométrie Raman au sein du profil de produits de corrosion au niveau du front de transformation du clou T3M104-2. Les phases constitutives du profil de produits de corrosion avant traitement sont présentes conjointement dans la zone dense proche du métal (chukanovite $\text{Fe}_2(\text{OH})_2\text{CO}_3$ et sidérite FeCO_3). La couche poreuse issue de la transformation des phases initiales est uniquement composée de magnétite, Fe_3O_4 .

Aucun sulfure de fer n'a été détecté dans le profil de produits de corrosion traité en conditions subcritiques et présenté dans cette partie. Cette constatation a soulevé la question de la transformation des phases de sulfures de fer en conditions de traitement subcritique et de leur impact sur les mécanismes de transformation de la couche de produits de corrosion. Mais, l'analyse d'un second échantillon traité dans les mêmes conditions pour une durée de 7 heures à température nominale a montré que les sulfures de fer (pyrite, mackinawite) restent encore présents.

4. Bilan comparatif

Les différentes observations menées sur les profils de produits de corrosion avant et après traitement subcritique permettent de montrer qu'un profil de produits de corrosion initialement composé de carbonates de fer, de types chukanovite et sidérite, se transforme intégralement en magnétite lors du traitement subcritique. Les zones de magnétite initialement détectées dans la couche non traitée restent inchangées à l'issue du traitement (Figure 47).

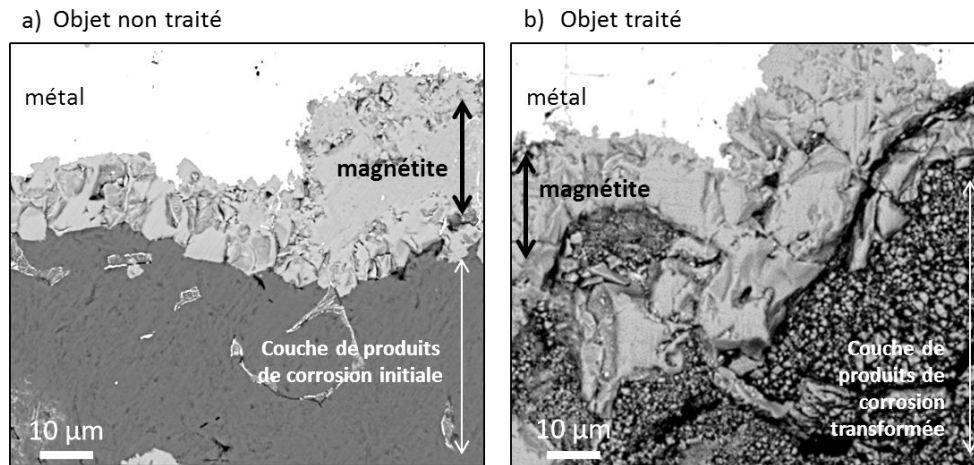


Figure 47 : Liseré de magnétite en bordure de métal conservé par le traitement subcritique, a) coupe transversale, objet non traité, SEM-BSE, T3M104-3 b) coupe transversale, après traitement, SEM-BSE, T3M104-2.

Enfin, l'objet traité en conditions subcritiques et analysé après traitement ne montre pas la présence de sulfures de fer. Soit les sulfures de fer ont été transformés par le traitement en conditions subcritiques, soit ceux-ci étaient absents du profil initial. L'analyse d'objets complémentaires a montré que les sulfures de fer peuvent rester présents au sein de profils de produits de corrosion soumis au processus de traitement subcritique pour des durées de quelques heures.

2. Profil de type Fe III

Dans cette partie, les profils de produits de corrosion formés en milieux archéologiques aérés ou soumis à un stockage à l'air libre depuis la sortie de fouilles archéologiques sont présentés. Dans un premier temps, le faciès de corrosion des objets issus d'un site archéologique terrestre est décrit. Puis, un second profil, issu de fouilles sous-marines mais exposé, depuis sa mise au jour, à un environnement de stockage sans contrôle des conditions d'humidité relative ni de température, est étudié. Enfin, la transformation progressive de fragments de couches de produits de corrosion est étudiée au cours du processus de stabilisation subcritique appliqué à différentes températures.

i. Profil terrestre

L'étude de profils de produits de corrosion issus d'un milieu archéologique terrestre a été réalisée sur un ensemble de clous provenant du site du Castellet.

1. *Observations générales macroscopiques*

Les objets provenant du site archéologique terrestre du Castellet sont des clous de tailles et formes différentes. Mais, tous présentent une morphologie et une coloration de surface similaire. La Figure 48 montre les macrophotographies de certains clous étudiés dans le cadre de ces recherches. Le clou CAST

3111-1 n'a pas été traité, son profil de produits de corrosion, non soumis au processus subcritique, est présenté ci-après. Les clous CAST 3111-2 et CAST 2040-1 traités en conditions subcritiques ont été étudiés à l'issue du processus.

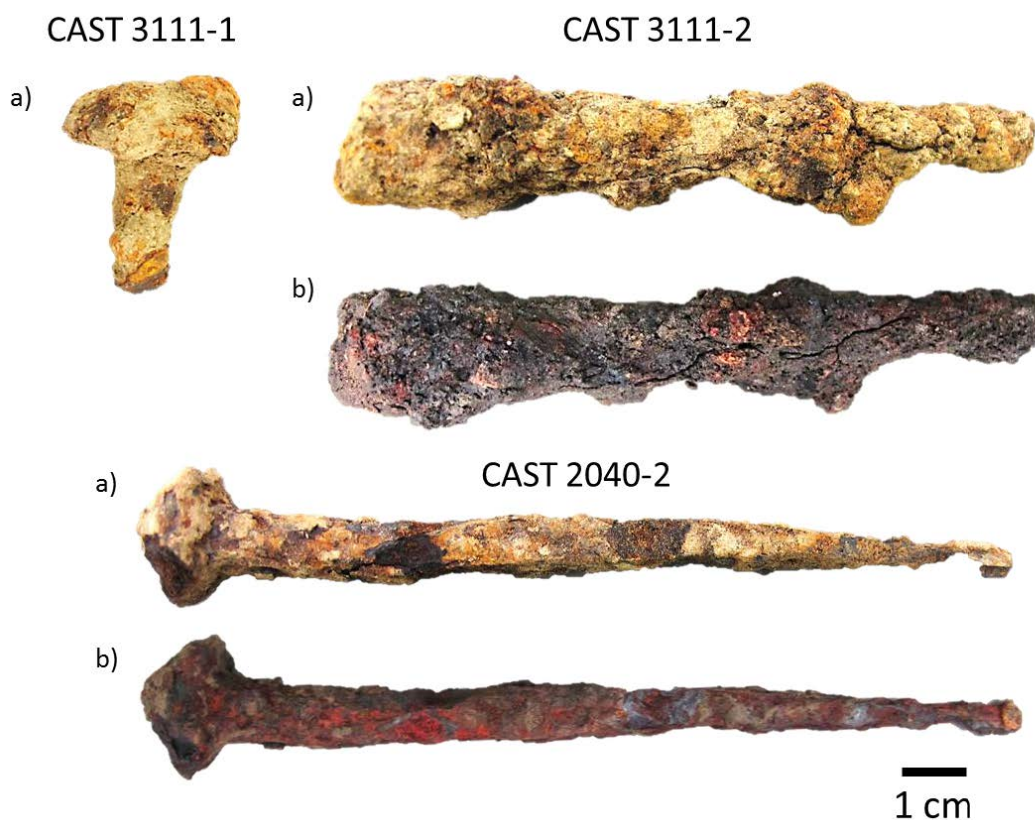


Figure 48 : Objets provenant du site du Castellet, a) non traité, b) après traitement subcritique, macrophotographies, CAST 3111-1, CAST 3111-2, CAST 2040-1.

Tout d'abord, les clous non traités présentent une surface globalement de couleur orangée, irrégulière et chargée en éléments du milieu extérieur (terre, grain de sables) (Figure 48a). Des fissures sont visibles en surface et sont irrégulières. Les objets soumis ont été soumis au traitement subcritique dans les conditions rappelées dans le Tableau 14.

Tableau 14 : Caractéristiques du traitement subcritique appliqué aux objets CAST 3111-2 et CAST 2040-1.

Température	Pression	durée
180°C	25 bars	32h

Après traitement, les objets présentent une coloration de surface plus sombre, dans les tons de rouge et noir. Les fissures initialement observées restent présentes mais aucune fragilisation complémentaire n'est visuellement constatée. Dans la suite de cette partie, les profils de produits de corrosion présentés proviennent des objets CAST 3111-1 non traité et CAST 3111-2 traité en conditions subcritiques.

2. Profil de produits de corrosion avant traitement

Les objets corrodés en milieu terrestre présentent des niveaux de corrosion assez avancés du fait de la forte instabilité des conditions environnementales du milieu archéologique au cours du temps. Les couches de produits de corrosion sont irrégulières et présentent un grand nombre de phases de produits de corrosion.

La Figure 49 présente la coupe transversale, observée au microscope optique, de la tête du clou CAST 3111-1 non soumis au processus de traitement subcritique ainsi que la localisation de la zone d'intérêt présentée ci-après.

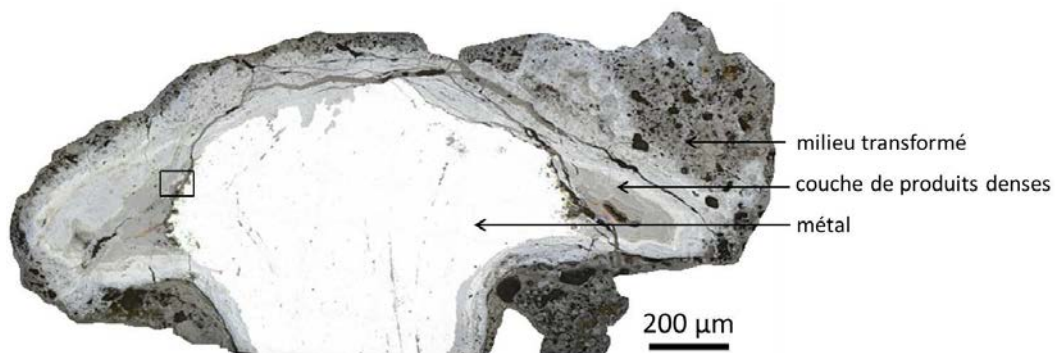


Figure 49 : Coupe transversale de l'échantillon non traité, MO, CAST 3111-1.

La tête du clou présente une épaisseur de couche de produits de corrosion comprise entre 80 et 400 µm. Des marbrures en nuances de gris sont observées dans la couche de produits denses en microscopie optique. En externe, le milieu transformé est facilement discernable du fait d'une porosité plus importante.

L'objet est hétérogène, la zone d'intérêt présentée ci-dessous est représentative de l'ensemble des phases présentes au sein de la couche de produits de corrosion. Celle-ci a été analysée par microspectrométrie Raman et les résultats sont présentés dans la Figure 50.

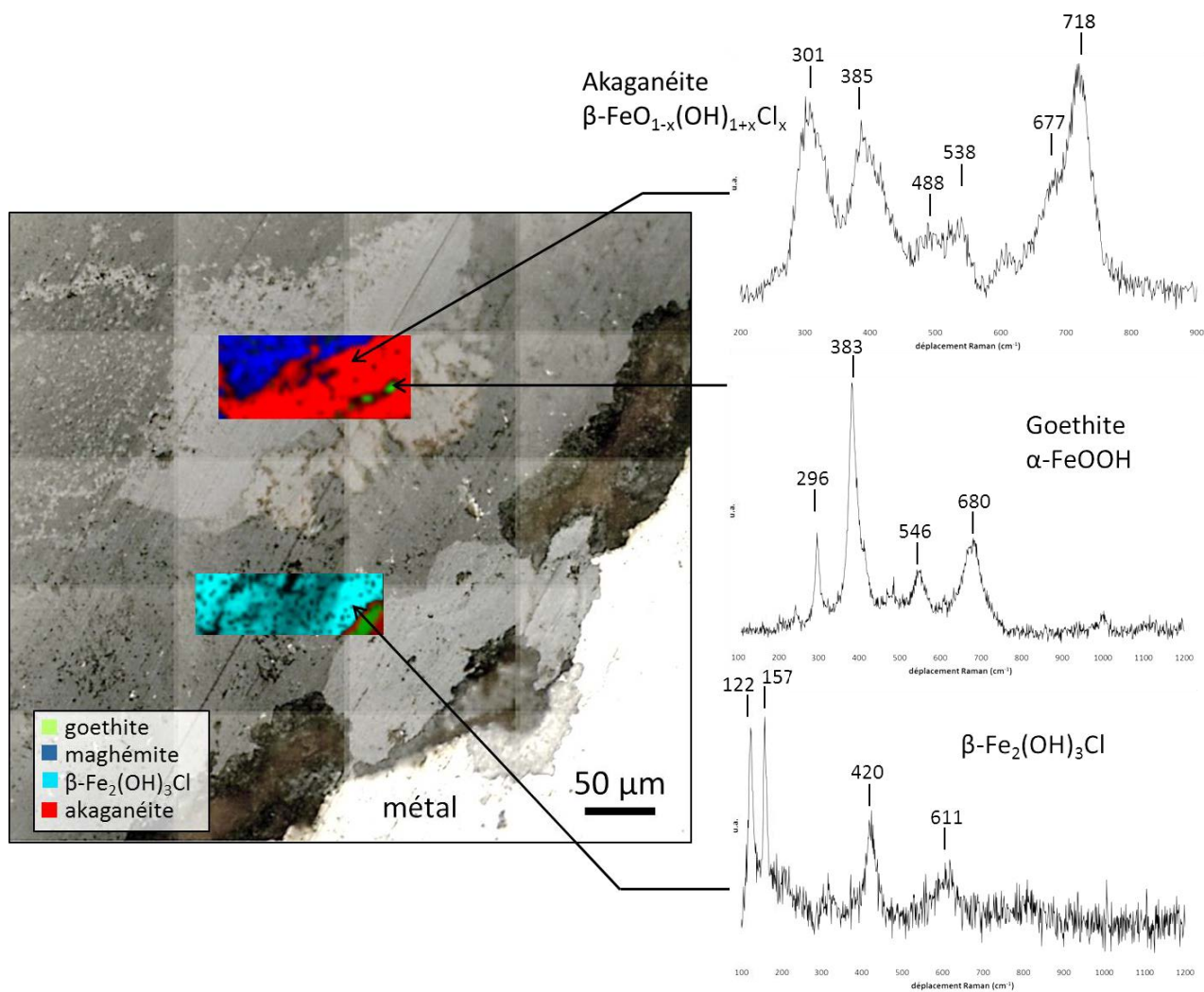


Figure 50 : Analyse de la distribution des phases avant traitement subcritique dans la couche de produits de corrosion, cartographies Raman, CAST 3111-1.

Le profil de produits de corrosion est mixte. Des phases chlorurées, $\beta\text{-Fe}_2(\text{OH})_3\text{Cl}$ et $\beta\text{-FeO}_{1-x}(\text{OH})_{1+x}\text{Cl}_x$, sont présentes en interne de la couche de produits de corrosion. L'akaganéite est distribuée de façon très hétérogène à l'interface avec le métal. De façon éparse en interne de la couche de produits de corrosion et de façon plus abondante en externe de la couche de produits denses, les phases de goethite $\alpha\text{-FeOOH}$ et maghémite, $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ sont analysées. On détecte également la phase de magnétite, Fe_3O_4 , de façon très localisée dans la couche de produits de corrosion. La même zone d'intérêt a ensuite été observée au MEB. La Figure 51a présente le cliché MEB obtenu en contraste topographique. Des contrastes en nuances de gris correspondant aux zones initialement mises en évidence sur la micrographie optique de la Figure 50 sont observés. Du fait de la densité de la couche de produits de corrosion, il est difficile de visualiser des formes de grains particulières constitutives de la couche de produits denses. Cette zone, cartographiée afin d'obtenir la répartition en composition élémentaire des phases en présence est présentée sur la Figure 51.

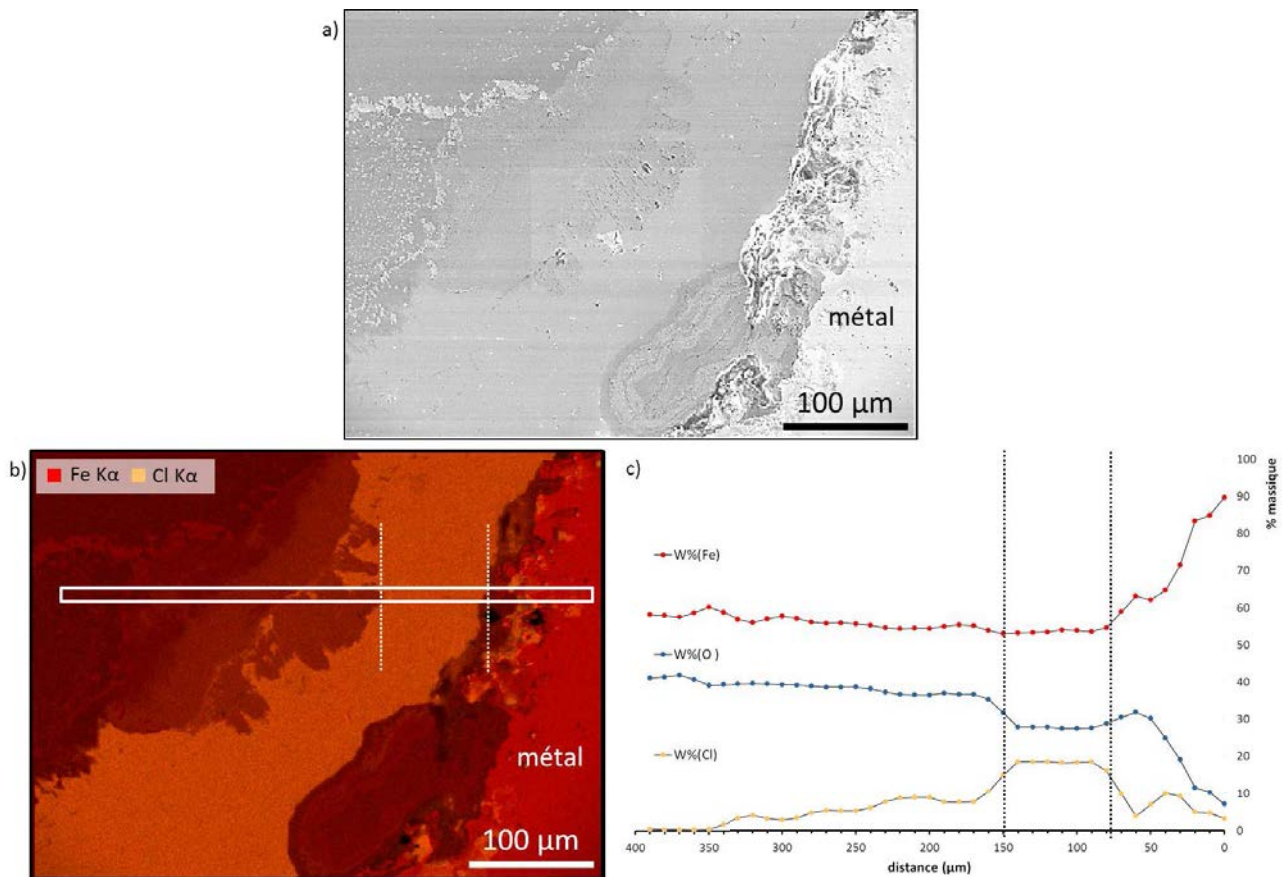


Figure 51 : a) cliché MEB-SE de la zone d'intérêt, b) cartographie EDS (Fe, Cl), c) profil en composition (%(m)) (Fe, O, Cl).

Les analyses en composition élémentaire de la zone d'intérêt montrent que les éléments majoritaires sont le fer, l'oxygène et le chlore et valident la présence de phases chlorurées. La teneur maximale de chlore est atteinte à des taux moyens de 18 %(m) et correspond à la phase d'hydroxychlorure de fer II, $\beta\text{-Fe}_2(\text{OH})_3\text{Cl}$, mise en évidence entre 80 et 150 μm sur le profil en composition élémentaire de la Figure 51c. Les teneurs plus faibles en chlore (entre 5 et 8 %(m)) correspondent à la composition élémentaire plus représentative de la phase d'akaganéite. Certaines zones dépourvues de chlore présentent une composition en éléments Fe et O avoisinant respectivement 60 %(m) et 40 %(m) et caractéristique de la présence d'oxyhydroxydes de fer.

3. Profil de produits de corrosion après traitement

A l'issue du traitement en conditions subcritiques, l'objet CAST 3111-2 est analysé en coupe transversale afin d'être comparé au profil de produits de corrosion déterminé sur l'objet non traité CAST 3111-1.

Les analyses menées sur l'objet traité montrent que celui-ci est en cours de transformation. En effet, la coupe transversale présente une épaisseur de produits de corrosion comprise entre 2 et 6 cm. La micrographie optique de la Figure 52 montre une couche poreuse en externe correspondant au milieu transformé. La couche de produits dense quant à elle présente des marbrures de gris avec une démarcation nette tout autour de l'objet étudié et mise en évidence en pointillés.

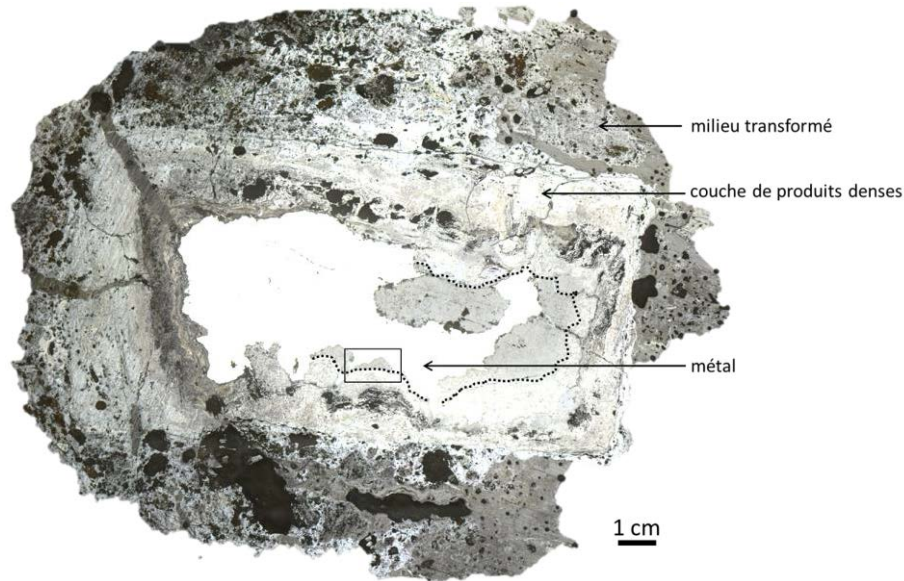


Figure 52 : Coupe transversale après traitement subcritique, MO, CAST 3111-2.

La Figure 53 présente la zone d'intérêt étudiée par microspectrométrie Raman et MEB-EDS. En externe de la couche de produits de corrosion traitée en conditions subcritiques, la phase d'hématite $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ est détectée. La goethite, $\alpha\text{-FeOOH}$, oxyhydroxyde de fer bien cristallisé est également présent sur la partie plus externe de la couche. Ensuite, la phase d'oxyde de fer de valence mixte II/III, la magnétite Fe_3O_4 est détectée plus en interne et au contact d'une zone de produits de corrosion non transformée correspondant à la phase d'hydroxyde de fer II chloruré, $\beta\text{-Fe}_2(\text{OH})_3\text{Cl}$.

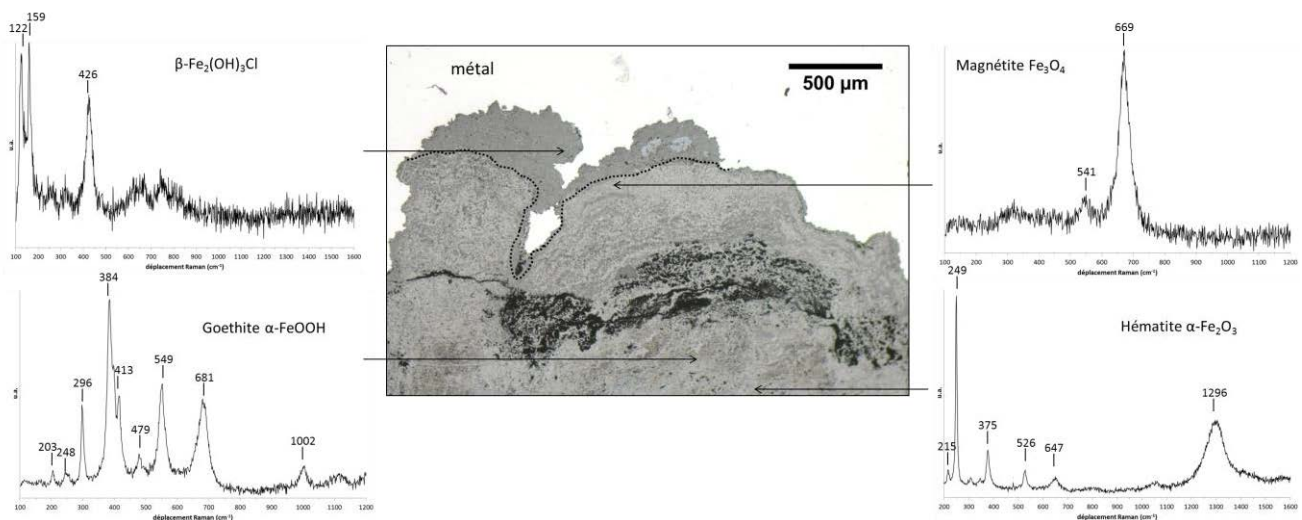


Figure 53 : Analyses structurales de l'interface de transformation de la couche de produits de corrosion, Raman, MO, CAST 3111-2.

L'observation au MEB en contraste chimique d'une partie du front de transformation identifié est présenté sur la Figure 54a associée à la cartographie de distribution élémentaire du fer et du chlore (Figure 54b), éléments majeurs de la couche de produits de corrosion en cours de transformation avec l'oxygène mesuré et représenté sur le profil en composition massique de la Figure 54c.

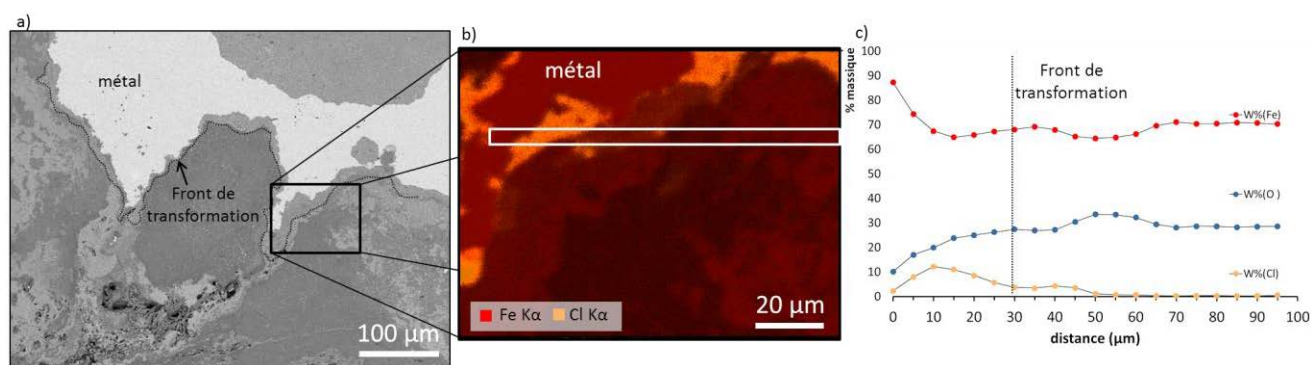


Figure 54 : Détail du front de transformation, a) cliché MEB-BSE, b) cartographie de distribution EDS (Fe, Cl), c) profil en composition (%(m)) (Fe, O, Cl), CAST3111-2.

L'élément Cl est présent en bordure de métal à une teneur massique d'environ 12 %(m). Au-delà du front de transformation, la composition élémentaire moyenne est d'environ 70 %(m) en Fe et 30 %(m) en oxygène, caractéristique de la phase de magnétite néoformée lors du processus subcritique.

4. Bilan comparatif

Le corpus d'objets issus de milieux archéologiques terrestres présente un intérêt certain du fait de la présence de phases chlorurées au sein des couches de produits de corrosion. L'hétérogénéité de leurs couches de produits de corrosion complexifie l'étude de la transformation de phases en conditions de traitement subcritique. Même si les phases de produits de corrosion formées sont similaires d'un objet à l'autre, leur distribution peut varier et être hétérogène à l'échelle de la microstructure même de la couche. Les objets étudiés dans cette partie présentent des épaisseurs de couches de produits de corrosion importantes. En interne de la couche de produits de corrosion, la phase chlorurée, $\beta\text{-Fe}_2(\text{OH})_3\text{Cl}$, est présente à des teneurs massiques en chlore pouvant atteindre 18 %(m). Ensuite, des oxyhydroxydes de fer sont analysés, l'akaganéite, $\beta\text{-FeO}_{1-x}(\text{OH})_{1+x}\text{Cl}_x$, en liserés parallèles au noyau métallique et la goethite, $\alpha\text{-FeOOH}$, présente jusqu'à la partie externe de la couche de produits de corrosion. Ensuite, des oxydes de types maghémite, $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$, et magnétite Fe_3O_4 , sont présents dans la couche de produits denses sous formes d'amas.

Le traitement de ces objets en conditions subcritiques pour une durée d'une trentaine d'heures a permis d'observer des fronts de transformations sur certains objets analysés. A l'issue du processus subcritique, une modification des morphologies des couches de produits de corrosion observée par les techniques de microscopie a permis d'identifier clairement la transformation. De plus, la nature des phases de produits de corrosion a été partiellement modifiée. Au-delà du front de transformation, en externe des couches de produits de corrosion, l'hématite, $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ est mise en évidence et est présente de façon conjointe avec la phase de goethite, $\alpha\text{-FeOOH}$. Ensuite, lorsque l'on se rapproche du métal, la phase de magnétite Fe_3O_4 est observée. Sa répartition ainsi que l'abondance de la phase au-delà du front de transformation permettent d'affirmer que la magnétite détectée est issue du processus de transformation de phases induit par le

traitement en conditions subcritiques. Au contact de la magnétite, très en interne de la couche, la couche de produits denses en cours de transformation est constituée essentiellement d'hydroxychlorure de fer II, $\beta\text{-Fe}_2(\text{OH})_3\text{Cl}$. Sa présence au sein du profil ainsi que la disposition des phases néoformées et du front de transformation laissent à penser que la solution de traitement n'a pas été au contact de la phase durant le processus du fait d'une porosité moins importante. De plus, les zones de présence de $\beta\text{-Fe}_2(\text{OH})_3\text{Cl}$ sont situées au sein d'avancées de produits de corrosion dans le noyau métallique, défavorisant ainsi le passage de la solution de traitement.

ii. Profil sous-marin avec stockage en conditions ambiantes non régulées

1. Observations générales macroscopiques

L'objet sélectionné est une barre de fer issue du site des Saintes-Maries-de-la-Mer en 2008, notée SM-aéré, et stockée à l'air libre pendant une durée de 4 ans. Avant traitement, la barre de fer de longueur 20,3 cm et de section carrée d'environ 1 cm, présente une surface corrodée sèche, de couleur uniforme et sans fragilisation apparente. Aucune fissure ni aucun décollement des produits de corrosion ne sont observés. Des zones de produits de corrosion plus épaisses sur des surfaces de quelques mm^2 sont reconnaissables à leur coloration orangée plus marquée, ces produits de corrosion pouvant faire l'objet de points de fragilité en raison de leur plus faible surface d'accroche. Un traitement subcritique a été appliqué dans les conditions rappelées dans le Tableau 15.

Tableau 15 : Caractéristiques du traitement subcritique appliqué à l'objet SM-aéré.

Température	Pression	durée
160°C	35 bars	12h

La barre a été sectionnée en deux en son milieu et une partie a été soumise au processus subcritique. À l'issue du traitement et après séchage de la partie traitée, on observe une coloration légèrement plus noire de la surface. La morphologie macroscopique de l'objet présentée sur la Figure 55, notamment les zones de produits de corrosion localement plus épaisses, est conservée à l'issue du traitement.

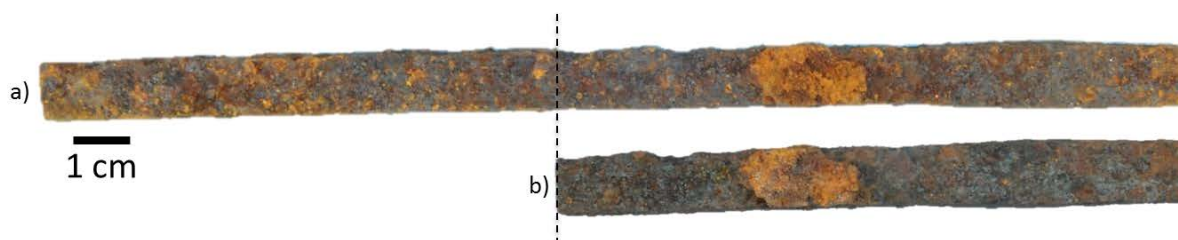


Figure 55: Comparaison de l'état de surface de l'objet archéologique, a) avant, b) après découpe et traitement subcritique, macrophotographie, SM-aéré.

2. Profil de produits de corrosion avant traitement

La Figure 56 montre la coupe transversale de la barre de fer observée en microscopie optique. Une épaisseur de couche de produits de corrosion comprise entre 20 et 2200 μm est mesurée. Cette hétérogénéité est due à la présence d'avancées locales de produits de corrosion vers le noyau métallique et de zones de corrosion plus uniformes en épaisseur.

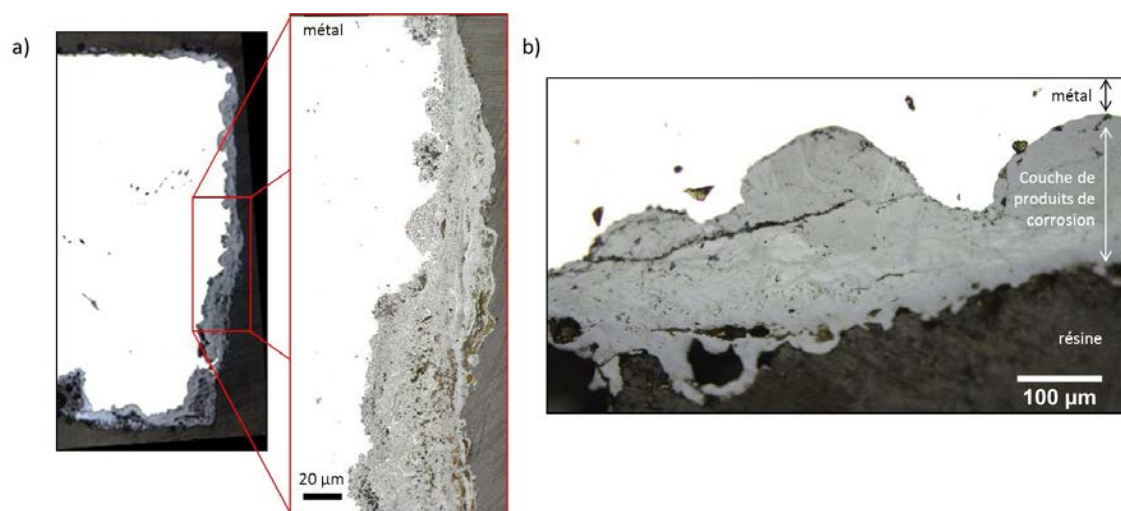


Figure 56: Coupes transversales de la couche de produits de corrosion avant traitement subcritique, MO, SM-aéré.

Les observations de la coupe transversale en microscopie optique montrent la présence d'une couche dense de produits de corrosion parfois fissurée parallèlement au noyau métallique (Figure 56a). Des zones plus poreuses sont observées sur les parties externes du profil de produits de corrosion et des marbrures claires parallèles à la surface métallique sont visibles en microscopie optique (Figure 56b).

L'analyse élémentaire de la couche de produits de corrosion montre la présence majoritaire des éléments Fe et O au sein de la couche de produits de corrosion respectivement à des teneurs massiques de l'ordre de 60 %(m) et 30 %(m), correspondant à des phases de types oxyhydroxydes de fer. Le profil de composition élémentaire obtenu par analyses EDS permet également de montrer la présence de chlore à une concentration massique comprise entre 3 %(m) et 6 %(m) (Figure 57b). De plus, le chlore est réparti en liserés homogènes en composition et parallèles au noyau métallique comme le montre la cartographie et le profil de distribution élémentaire de la Figure 57. Par ailleurs la spectroscopie Raman permet de mettre en évidence la présence de trois phases dans la couche : l'akaganeite, la goethite et la ferrihydrite.

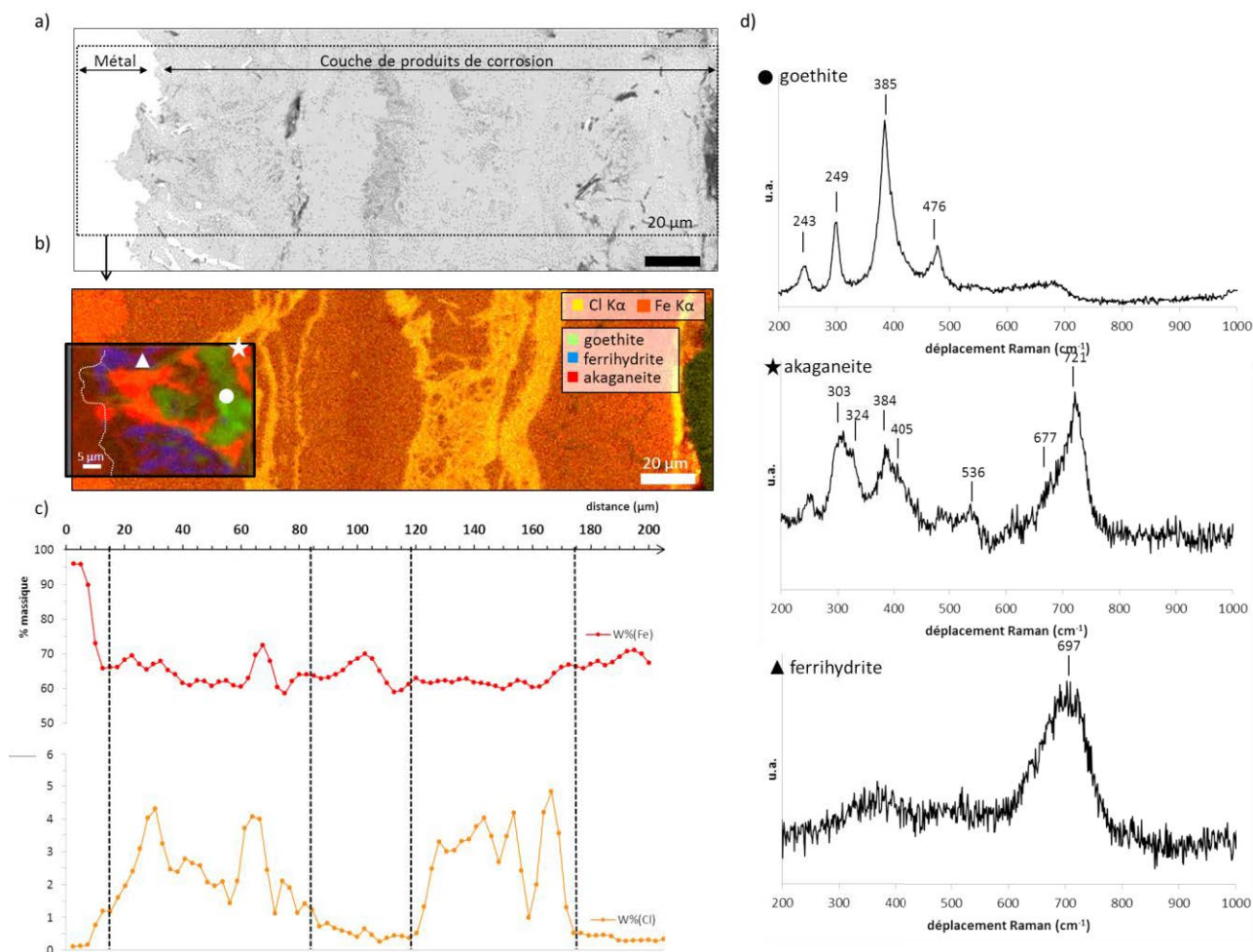


Figure 57 : Correspondance entre les zones très chlorurées et la présence d'akaganéite dans la couche de produits de corrosion non traitée. a) cliché MEB-BSE, b) cartographies élémentaire EDS, et structurale, spectroscopie Raman, c) Profil en composition EDS (%(m)) (Cl, Fe), d) spectres des phases majoritaires, spectroscopie Raman, SM-aéré.

Les cartographies par spectroscopie Raman montrent que les zones de fortes teneurs en chlore mises en évidence par analyses élémentaires EDX sont corrélées à la présence d'akaganeite, $\beta\text{-FeO}_{1-x}(\text{OH})_{1+x}\text{Cl}_x$, Figure 57. La cartographie et les pointés effectués en microspectrométrie Raman montrent également la présence de goethite $\alpha\text{-FeOOH}$ dans l'ensemble de la couche dans les zones qui ne contiennent pas de chlore. Des zones de plusieurs dizaines de micromètres uniquement composées de goethite sont observées essentiellement vers les parties externes de la couche de produits de corrosion. En interne, des mélanges de goethite et d'akaganeite sont présents à l'échelle du micromètre. La ferrihydrite $\text{Fe}_{10}\text{O}_{14}(\text{OH})_2$ est présente de façon plus localisée dans les zones ne contenant pas de chlore le long du noyau métallique ou ponctuellement au sein de la couche de produits de corrosion.

3. Profil de produits de corrosion après traitement

A l'issue du traitement, la partie de la barre soumise aux conditions subcritiques est rincée à l'eau déminéralisée puis séchée à 70°C en étuve. La coupe transversale est effectuée à 9 cm de la section mise à nue avant traitement afin de limiter les effets dus à la pénétration de la solution de traitement perpendiculairement à la découpe.

Les observations au microscope optique montrent une couche de produits de corrosion d'une épaisseur comprise entre 20 et 1500 μm . Si ces épaisseurs de couches sont du même ordre de grandeur que celles mesurées sur la coupe non traitée, la partie de la barre analysée après traitement semble moins corrodée du fait de la présence d'une section de métal plus importante, la différence d'épaisseur entre les coupes étudiées n'est donc pas inhérente au traitement de stabilisation mais à l'état de corrosion initial, Figure 58.

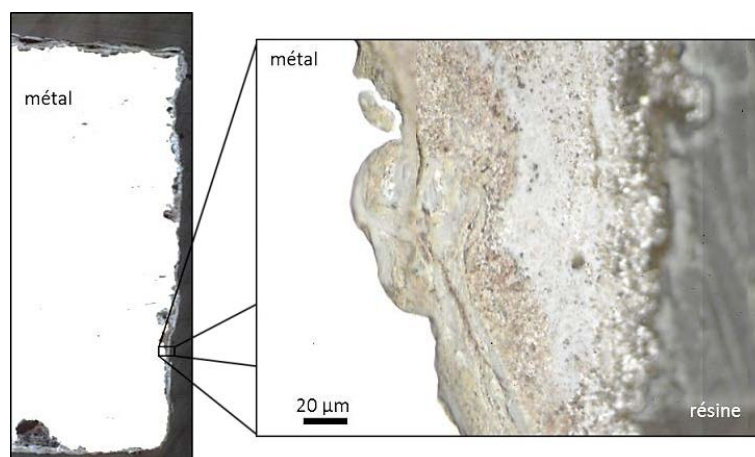


Figure 58 : Couche de produits de corrosion de l'objet après traitement, MO, SM-aéré.

Des contrastes de coloration ainsi que des fissures parallèles au noyau métallique sont observés en microscopie optique au sein de la couche de produits de corrosion traitée, Figure 58.

Après traitement, les analyses élémentaires EDS permettent d'affirmer que l'ensemble du chlore présent initialement a été évacué au cours du traitement subcritique. De légers contrastes montrant des variations de concentrations entre les deux éléments majoritairement détectés, le fer et l'oxygène, sont visibles sur la couche cartographiée. A partir de 70 μm , le profil donne une concentration en fer à une teneur d'environ 60 %(m), correspondant à la concentration massique théorique d'un oxyhydroxyde de fer. Entre 20 et 70 μm sur le profil de concentration, on observe que le fer est présent à une teneur massique comprise entre 65 %(m) et 70 %(m). Cette teneur plus importante peut correspondre à la teneur massique d'un oxyde de fer de type hématite, $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$. Les analyses structurales en microspectrométrie Raman montrent la présence conjointe de deux phases bien cristallisées ne contenant pas de chlore, la goethite $\alpha\text{-FeOOH}$ et l'hématite $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$, Figure 59. Ces phases sont en accord avec les teneurs élémentaires mises en évidence dans la couche de produits de corrosion.

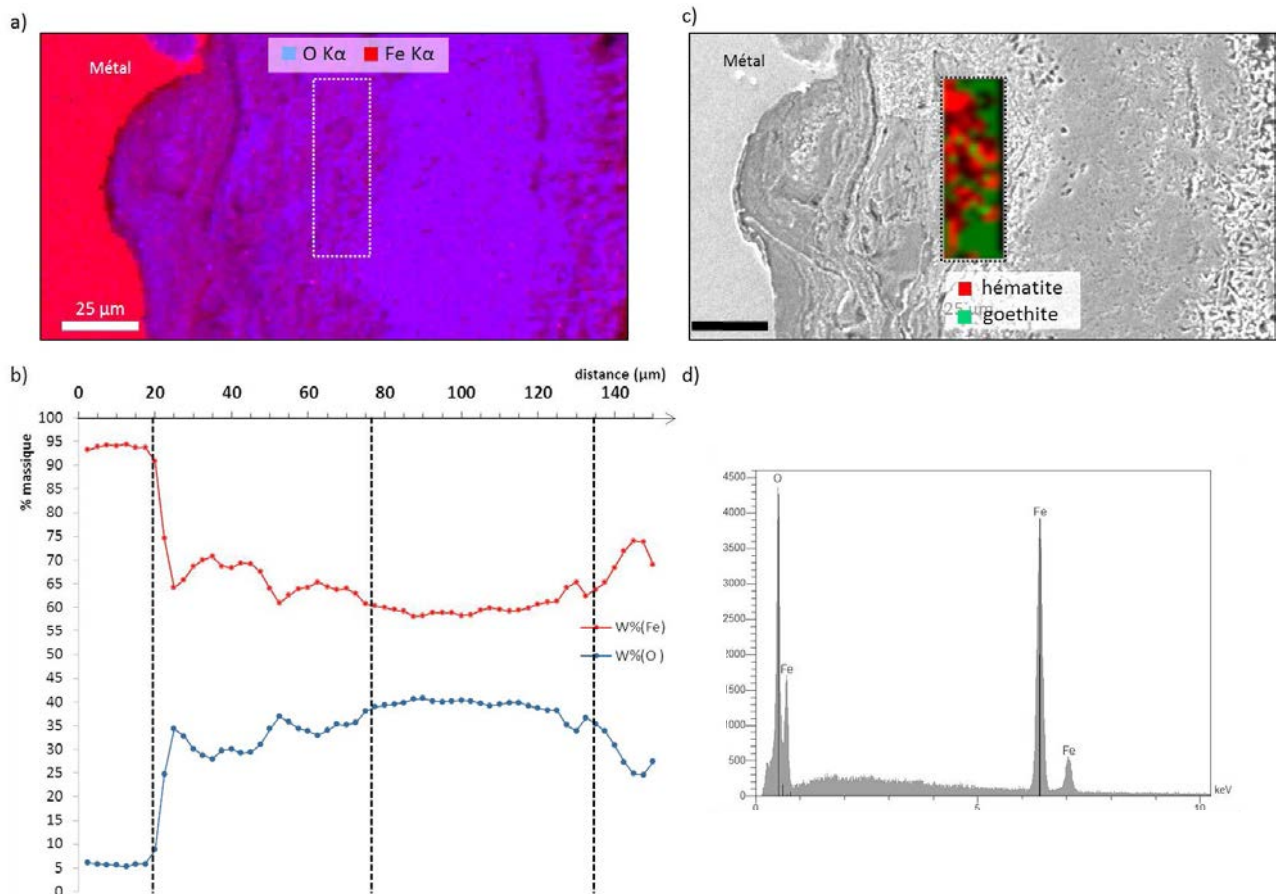


Figure 59 : Couche de produits de corrosion après traitement, absence de phase chlorurée. a) cartographie élémentaire EDS, b) profil EDS en composition (%(m)) (Fe, O), c) goethite et hématite dans la couche, cartographie spectroscopie Raman, d) spectre EDS obtenu dans la couche de produits de corrosion, EDS, SM-aéré.

L'observation au microscope électronique à balayage de la couche de produits de corrosion traitée montre des hétérogénéités de morphologie. En effet, la Figure 60 montre en contraste chimique la présence de cristaux clairs isotropes de diamètre de l'ordre du micron au contact de cristaux de forme plus allongée en baguettes. Ces derniers d'une longueur d'une dizaine de microns sont également présents de façon homogène sur la partie droite de la Figure 60. Enfin, on observe la présence d'un réseau de pores entre les grains de l'ordre du micromètre, essentiellement dans les zones où sont présents les cristaux clairs isotropes, Figure 60.

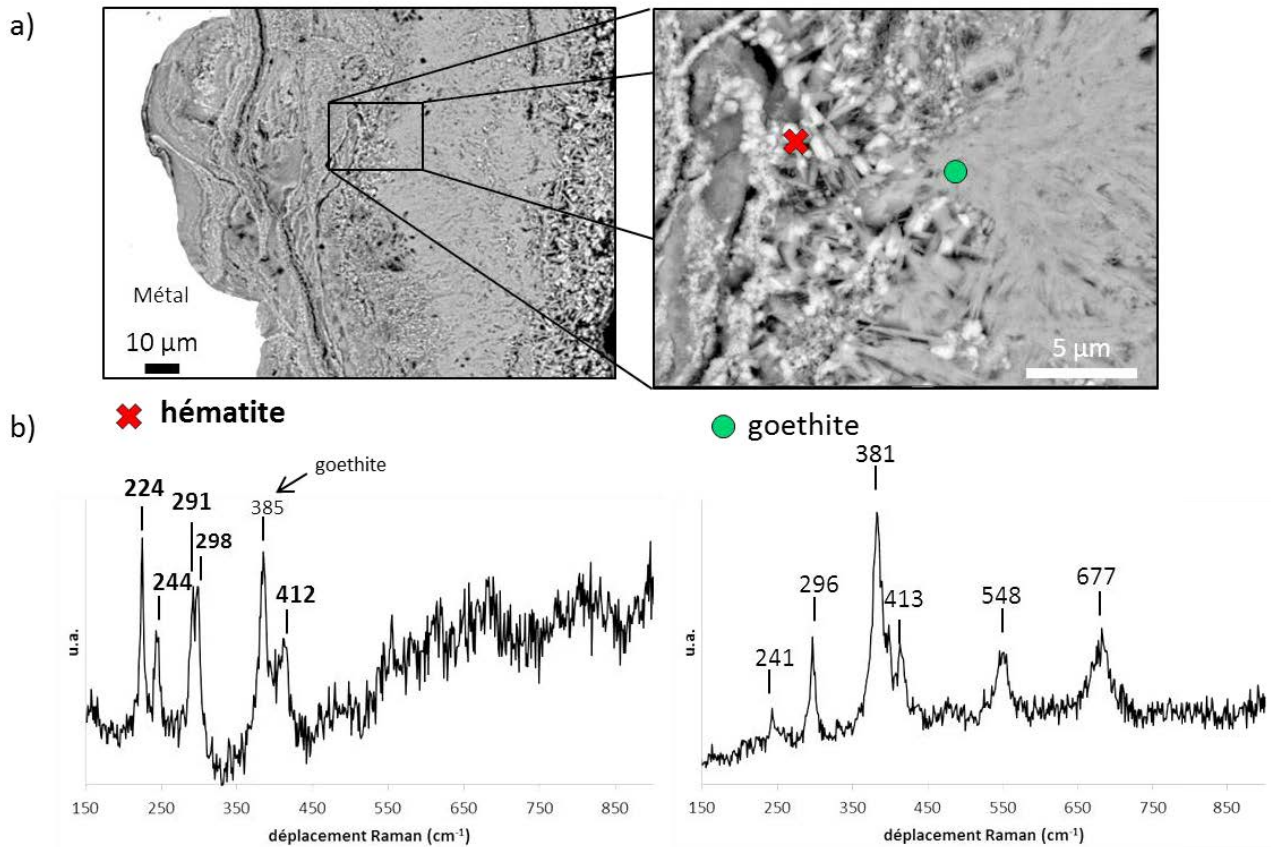


Figure 60 : Hétérogénéité de la couche de produits de corrosion à l'échelle de la microstructure, a) MEB-SE, b) Pointés, spectrométrie Raman, SM-aéré.

La microspectrométrie Raman permet l'identification des phases et met en évidence la présence d'hématite dans les zones de cristaux clairs alors que les baguettes correspondent à la présence de goethite. Ces deux phases, goethite et hématite peuvent donc être mélangées au sein de la microstructure de la couche de produits de corrosion notamment dans les premiers 70 micromètres du profil présenté du fait de la composition donnée par le profil élémentaire de la Figure 59, oscillant pour le fer entre 60 %(m) et 70 %(m). Mais, on note également que des zones de goethite seule sont présentes, comme le montre la partie droite de la Figure 60.

4. Bilan comparatif

L'étude comparative des profils de produits de corrosion avant/après traitement de la barre de fer issue du site des Saintes-Maries-de-la-Mer montre qu'à l'issue de celui-ci, les phases moins stables thermodynamiquement et/ou plus réactives, la ferrihydrite $\text{Fe}_{10}\text{O}_{14}(\text{OH})_2$ et l'akaganeite $\text{FeO}_{1-x}(\text{OH})_{1+x}\text{Cl}_x$ ne sont plus présentes au sein du profil de produits de corrosion. La goethite $\alpha\text{-FeOOH}$ est identifiée avant et après traitement en conditions subcritiques au sein des produits de corrosion. La comparaison des images obtenues en microscopie électronique à balayage en contraste rétrodiffusé permet d'identifier des cristaux en forme de baguettes correspondant à la présence de goethite à la fois avant et après traitement en

conditions subcritiques, Figure 61. Ceux-ci sont de forme et de taille similaire avant et après traitement. Par ailleurs, une augmentation de la porosité de la couche de produits de corrosion est observée à l'issue du traitement. On note que des pores plus nombreux sont présents sur l'image obtenue sur le profil de produits de corrosion traité mais également que de nouveaux types de cristaux sont présents, Figure 61.

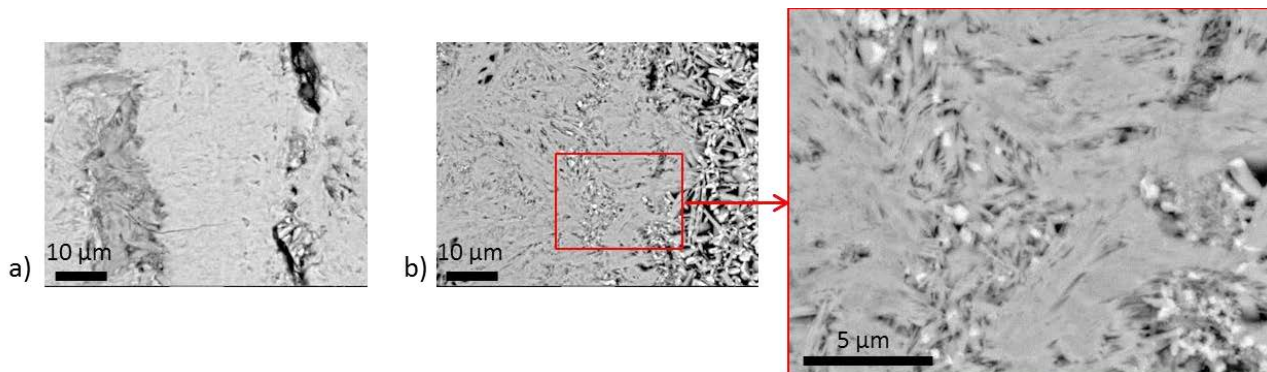


Figure 61 : Comparaison des cristaux de goethite, a) avant traitement, b) après traitement, MEB-SE, SM-aéré.

Les cristaux clairs d'environ 1 µm de diamètre entre les baguettes de goethite ont été identifiés comme des grains d'hématite $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ au sein des couches étudiées après traitement. La stabilisation subcritique a donc permis de transformer les phases chlorées et d'obtenir des phases stables de produits de corrosion pour une durée de douze heures de traitement.

iii. Fragments isolés de couches de produits de corrosion

Afin d'apporter des éléments complémentaires à la transformation des profils de produits de corrosion de type Fe III, des fragments de couches de produits de corrosion provenant d'une barre de fer du site des Saintes-Maries-de-la-Mer et stockée à l'air libre durant plusieurs années ont été prélevés, analysés puis traités à différentes températures au sein de l'autoclave A-CORROS© pendant une durée fixe de 3 heures. Le déroulé d'un traitement au sein de l'enceinte A-CORROS© est présenté au chapitre 2.3.1.

Le Tableau 16 présente les différents traitements appliqués. Dans chacun des cas, les fragments sont ensuite rincés à l'eau distillée puis séchés en étuve à 70°C.

Tableau 16 : Caractéristiques des traitements appliqués aux fragments de couches de produits de corrosion.

Traitement	Température	Pression	durée
REF	Non traité		
1	70	35bars	3h
2	120		
3	150		
4	165		

La nature des mélanges obtenus à différentes températures de traitement est déterminée. Pour cela, les phases cristallines en présence sont identifiées par diffraction des rayons X avant et après les différents traitements. La mesure des surfaces spécifiques est effectuée pour l'échantillon de référence ainsi que pour les échantillons traités à 120°C, 150°C et 165°C.

1. Transformations de phases de produits de corrosion

Chaque fragment de produits de corrosion traités à différentes températures a été analysé par diffraction des rayons X. On présente ci-après dans la Figure 62a les diagrammes de diffraction obtenus dans la gamme comprise entre 4 et 32° en 2 θ . La nature et l'estimation des pourcentages massiques des phases présentes au sein des mélanges pour chacune des températures de traitement appliquées sont précisées dans le graphe de la Figure 62b.

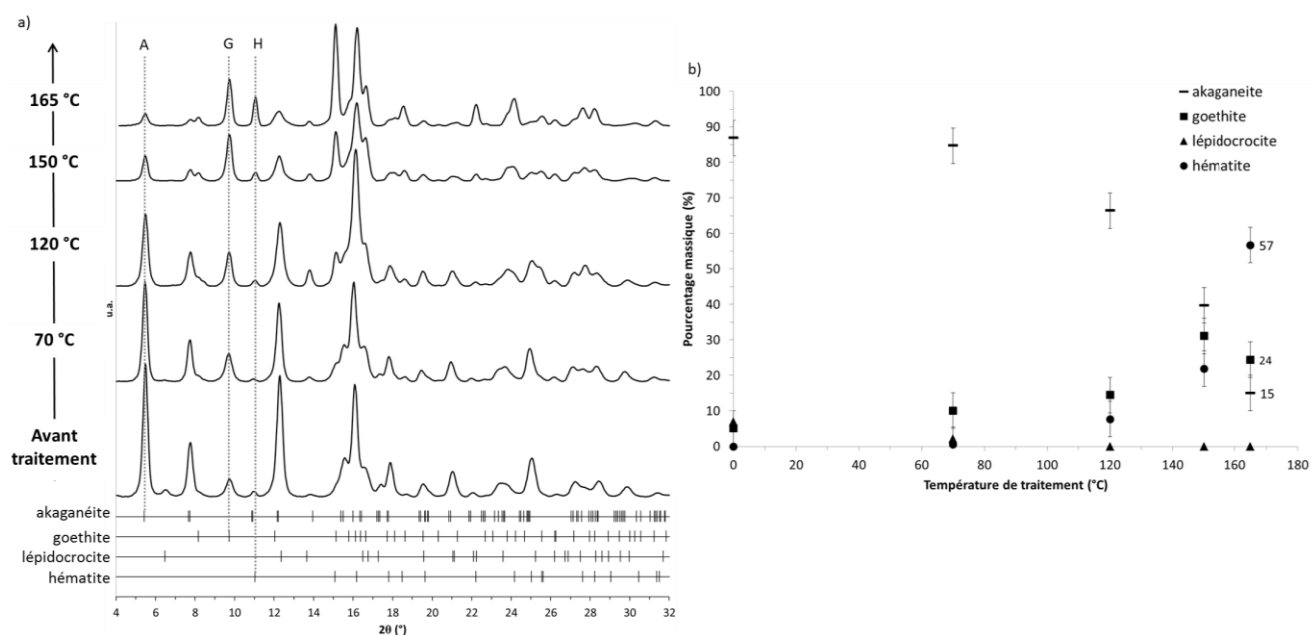


Figure 62 : Analyses DRX des mélanges de fragments de couches de produits de corrosion traités à différentes températures en conditions subcritiques, a) diagrammes de diffraction des fragments, 0,70932 Å b) estimation des pourcentages massiques des phases présentes.

Avant traitement, la phase majoritaire du mélange est l'akaganéite à un taux d'environ 85 %(m). On détecte également les phases de goethite, lépidocrocite à des pourcentages d'environ 5 %(m) et 7 %(m) respectivement. A l'issue du traitement à 70°C, peu de changements sont observés : le pourcentage de goethite est évalué à 10 %(m), l'akaganéite est présente à un taux avoisinant 70 %(m). A partir de 120°C, la phase de lépidocrocite n'est plus détectée au sein du mélange, en revanche, la phase d'hématite apparaît à une teneur de quelques pourcents.

Concernant l'akaganéite, son pourcentage massique diminue avec l'augmentation de la température pour atteindre un taux de 15 %(m) pour un traitement réalisé 3 heures à 165°C. La teneur de goethite suit une évolution différente. En effet, son pourcentage est augmenté avec la température jusqu'à atteindre une teneur maximale de 31 %(m) pour la température de traitement de 150°C. A 165°C, la goethite est caractérisée à une teneur plus faible de 24 %(m). Enfin, concernant la phase d'oxyde de fer formée, l'hématite $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$, celle-ci se forme progressivement avec l'augmentation de la température. Après 3 heures de traitement à 165°C l'hématite est la phase majoritaire et atteint une teneur avoisinant les 60 %(m).

2. Evolution des paramètres physiques du mélange

Les fragments traités à différentes températures en conditions subcritiques ont ensuite été analysés par mesure d'adsorption-désorption de N₂ afin d'évaluer l'évolution des surfaces spécifiques mais également la répartition en tailles de pores. La Figure 63 présente l'ensemble des résultats obtenus.

Tout d'abord, les courbes isothermes d'adsorption-désorption de N₂ présentées en Figure 63a sont dans tous les cas de type II. L'évolution des paramètres physiques présentés ci-après est décrite en deux phases notées (1) et (2) dans la Figure 63. Dans un premier temps, le traitement subcritique appliqué a pour effet d'augmenter la valeur de surface spécifique obtenue sur les mélanges traités (Figure 63c,d). On note qu'avant traitement, la surface BET obtenue est de 13,81 m².g⁻¹. Celle-ci atteint la valeur maximale de 39,48 m².g⁻¹ pour un traitement effectué à 120°C. Ensuite, les valeurs de surfaces spécifiques diminuent avec l'augmentation de la température de traitement. Après un traitement à 165 °C, la valeur de surface spécifique BET obtenue pour le mélange est de 20,62 m².g⁻¹.

L'étude de l'allure des courbes isothermes renseigne sur l'évolution de porosité du mélange analysé. On observe alors que les courbes isothermes obtenues après les traitements à 120°C et 150°C présentent des hystérésis de type H3. La répartition en tailles de pores correspondante montre deux familles de tailles de pores, entre 4 et 7 nm et avoisinant les 40 nm. Le volume de N₂ adsorbé pour des tailles de pores comprises entre 4 nm et 7 nm augmente dès le traitement à 120°C. Ensuite, l'augmentation de la température de traitement a pour effet de diminuer progressivement le volume adsorbé dans la zone de porosité identifiée. Cette gamme de porosité contribue à l'augmentation de la valeur de surface spécifique du mélange. Après les différents traitements en température, la contribution des microporosités à la mesure de surface spécifique BET totale est augmentée de l'ordre de 45 %.

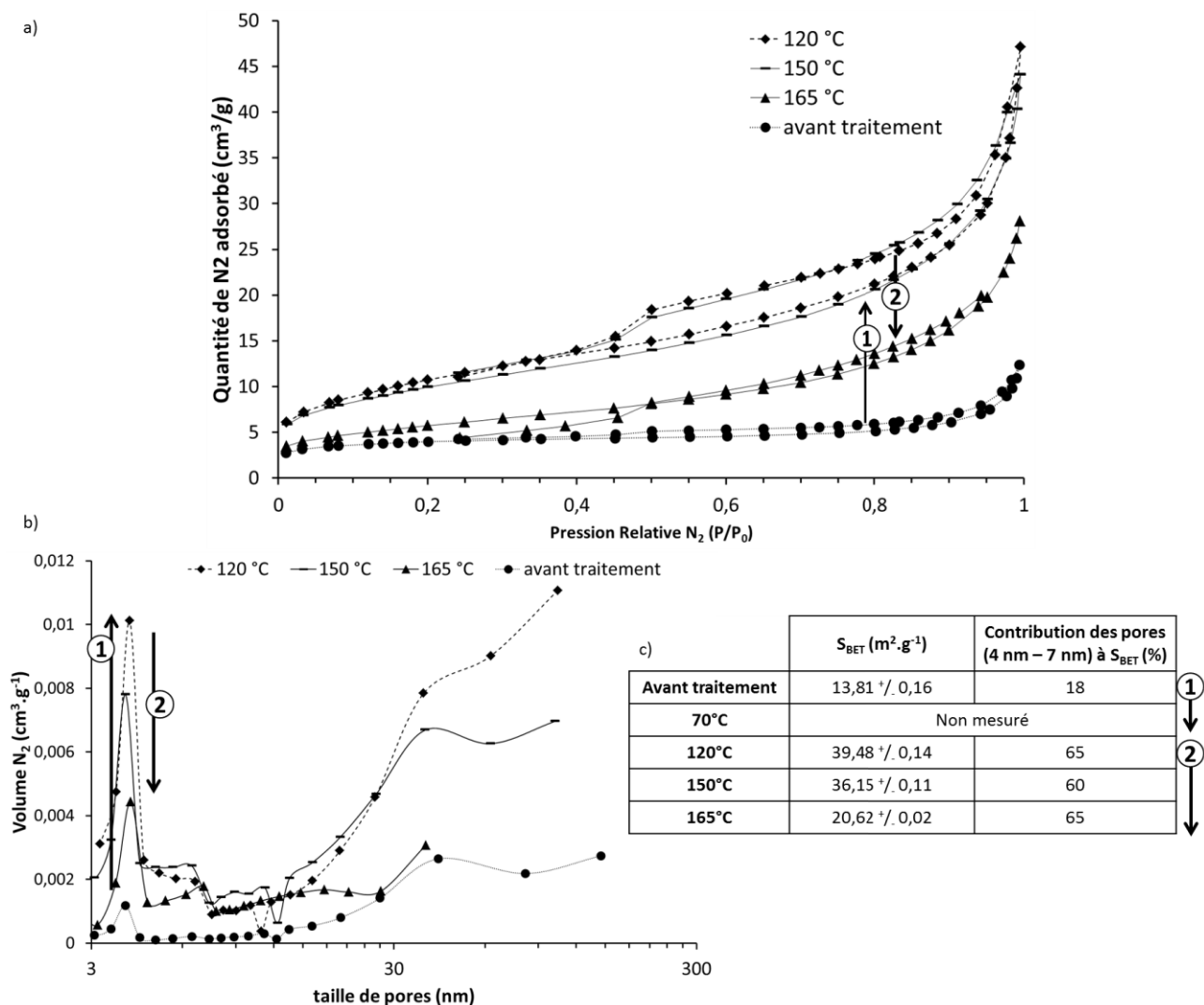


Figure 63 : Caractéristiques physiques des mélanges déterminées par mesure d'adsorption-désorption de N_2 , a) courbes isothermes complètes, b) répartition en tailles de pores BJH par incrément de volume de N_2 , c) tableau des valeurs de surface spécifiques obtenues et contribution de la gamme de porosité (4 nm – 7 nm).

3. Bilan

L'étude de fragments de couches de produits de corrosion soumis au traitement en conditions subcritiques appliqué pendant une durée fixe de trois heures et à différentes températures a montré que les phases d'oxyhydroxydes de fer d'akaganéite et lépidocrocite se transforment lors du processus. La lépidocrocite n'est plus détectée dès le traitement à 120°C. L'akaganéite quant à elle semble se transformer plus progressivement avec l'augmentation de température. Par ailleurs, les teneurs de goéthite obtenues dans les mélanges analysés sont plus importants à l'issue des traitements, notamment pour une température de 150°C.

Enfin, la formation progressive d'un oxyde de fer, l'hématite, $\alpha-Fe_2O_3$ est mise en évidence au cours des différents traitements. Dans le cas du mélange de phases de produits de corrosion étudié, une température

de traitement de 150°C permet de former une quantité de goethite importante alors qu'à 165°C, la phase majoritairement détectée est l'hématite.

Ces observations sont mises en regard avec les résultats obtenus par les mesures de surfaces spécifiques des mélanges traités à différentes températures. De façon générale, les valeurs de surfaces spécifiques augmentent avec les températures de traitement. En revanche, le mélange traité à 165°C a une valeur de surface spécifique inférieure à celui traité à 150°C. La forte teneur d'hématite, de plus faible surface spécifique, dans le mélange formé à plus haute température peut expliquer ce phénomène.

Ensuite, l'étude de la répartition en tailles de pores a montré la présence d'une gamme de porosité comprise entre 4 et 7 nm quels que soient les échantillons. Cette gamme de porosité peut alors correspondre à la mesure d'une rugosité de surface des échantillons. Cette gamme de pores est très présente après le traitement appliqué à 120°C et peut alors être associée aux oxyhydroxydes de fer encore présents à cette température, l'akaganéite et la goethite. Ensuite une diminution du volume occupé par la porosité comprise entre 4 et 7 nm est constatée. La diminution de la porosité mesurée peut alors provenir de la transformation progressive d'akaganéite du mélange montrée par les mesures de diffraction des rayons X.

Ces informations permettent d'ores et déjà de montrer la dépendance de la nature des transformations aux types de phases en présence avant traitement mais aussi à la température de traitement appliquée.

Une étude approfondie de systèmes simplifiés permet, par la suite, d'aborder l'impact de ces différents paramètres sur les transformations de phases en conditions de traitement subcritique.

2. Etude des systèmes modèles

1. Description des systèmes sélectionnés et objectifs

Six phases de synthèse représentatives des phases couramment présentes dans les produits de corrosion du fer archéologique et formées en milieu aéré lors de l'enfouissement ou du stockage, ont été sélectionnées afin d'être étudiées séparément en conditions subcritiques. Ces phases de synthèse sont constituées d'une part d'oxydes de fer et d'autre part d'oxyhydroxydes de fer. L'hématite, la maghémite, et la magnétite, de valence mixte FeII/FeIII, sont les oxydes sélectionnés. Les oxyhydroxydes, quant à eux, sont constitués de fer de valence III et sont la goethite, la lépidocrocite et l'akaganéite, un oxyhydroxyde de fer chloruré pouvant présenter une composition variable en chlore (cf. chapitre 1.2.ii). Afin d'obtenir des résultats représentatifs des réactivités réelles des phases en conditions de traitement subcritiques, on étudie le comportement d'une akaganéite archéologique formée en conditions naturelles sur un objet corrodé issu du patrimoine métallique ferreux sous-marin. Dans un premier temps, l'étude approfondie de la transformation d'un oxyhydroxyde de fer nous permet d'aborder l'étude du type de mécanisme mis en jeu lors des transformations de phases en conditions subcritiques. Dans un second temps, du fait de la présence de chlore dans la structure de l'akaganéite, celle-ci peut présenter un risque potentiel dans le domaine de la conservation. L'étude spécifique de cette phase permet de s'assurer de la maîtrise de sa transformation lors du processus de stabilisation.

L'analyse avant traitement par diffraction des rayons X de la poudre d'akaganéite archéologique, a permis d'évaluer la présence d'environ 3%(m) de goethite et de 4%(m) de quartz.

Ces phases de produits de corrosion qui présentent des réactivités chimiques ou électrochimiques variables en conditions ambiantes sont soumises à un même traitement en conditions subcritiques. On étudie ici les modifications chimiques, morphologiques et structurales induites par un traitement en solution alcaline à pH 13 pressurisée à 35 bars et chauffée à 160°C pendant 3 heures. Les poudres sélectionnées sont plongées en enceinte subcritique A-CORROS©, traitées, rincées à l'eau déminéralisée puis séchées à l'étuve à 70°C.

Les résultats sont présentés en deux parties. Dans un premier temps, on compare les transformations chimiques et morphologiques des phases traitées lors du processus subcritique. Puis, on s'intéresse ensuite aux données structurales des phases résultant de la transformation en conditions subcritiques.

2. Transformations des phases de synthèse en conditions subcritiques

i. Nature chimique des transformations de phases

Les analyses menées par diffraction des rayons X permettent de déterminer les phases présentes avant et après traitement en conditions subcritiques des différents oxydes et oxyhydroxydes précédemment cités. Les quantifications massiques des phases sont obtenues par DRX.

La Figure 64 montre les diffractogrammes obtenus après le traitement sur les oxydes étudiés : hématite, maghémite et magnétite.

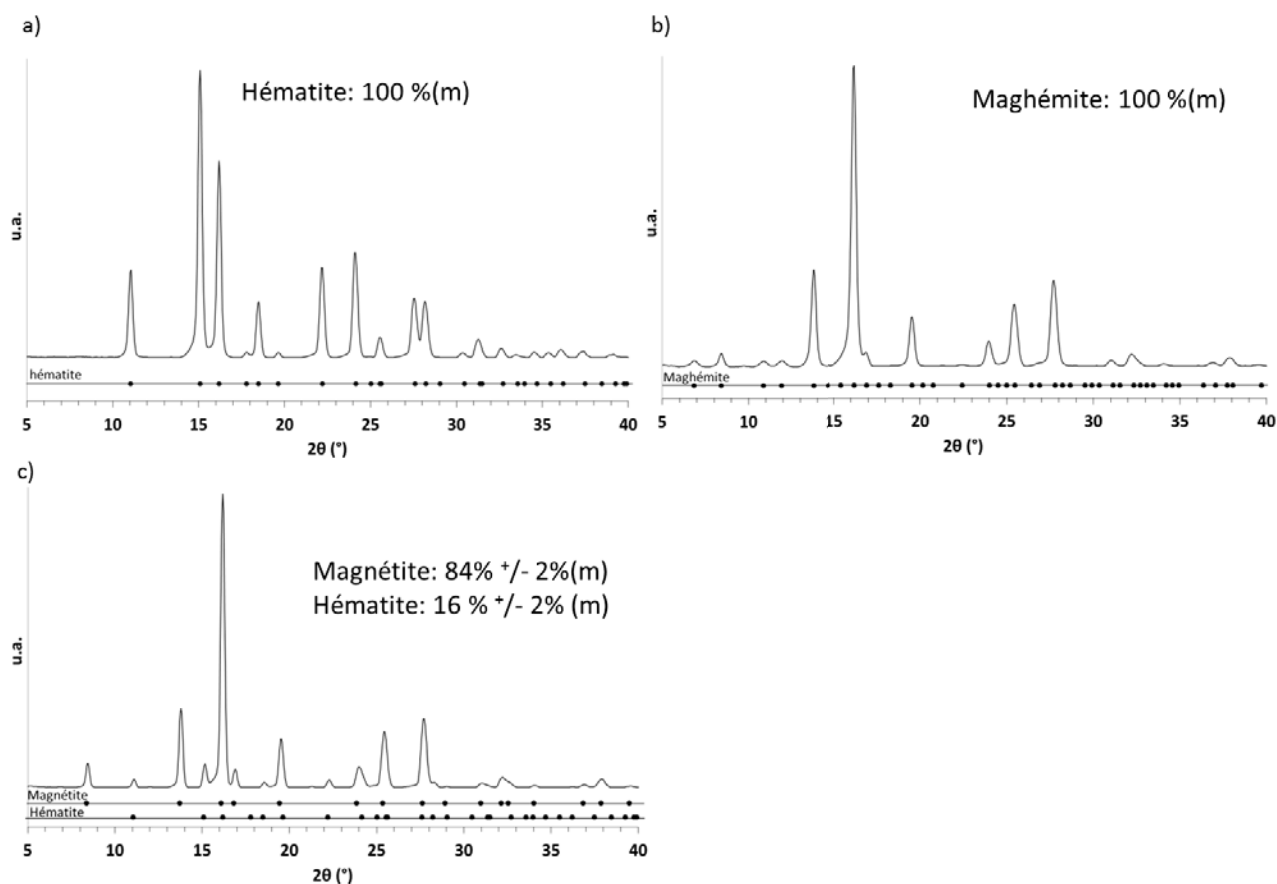


Figure 64 : Diagrammes de diffraction X des phases d'oxydes de fer sélectionnés après traitement subcritique et quantifications associées. a) hématite, b) maghémite, c) magnétite, DRX $\lambda = 0,70932 \text{ \AA}$.

Aucun changement de phase n'est observé pour les phases d'hématite et de maghémite, dans les conditions appliquées. Concernant la magnétite, Fe_3O_4 , un pourcentage d'environ 16%(m) d'hématite, $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$, est détecté. La magnétite est un oxyde de fer de valence mixte II/III, son traitement subcritique a pu oxyder partiellement la phase initiale.

La Figure 65 montre les diffractogrammes obtenus après traitement en conditions subcritiques sur les oxyhydroxydes de fer : la goéthite, la lépidocrocite et l'akaganéite synthétique.

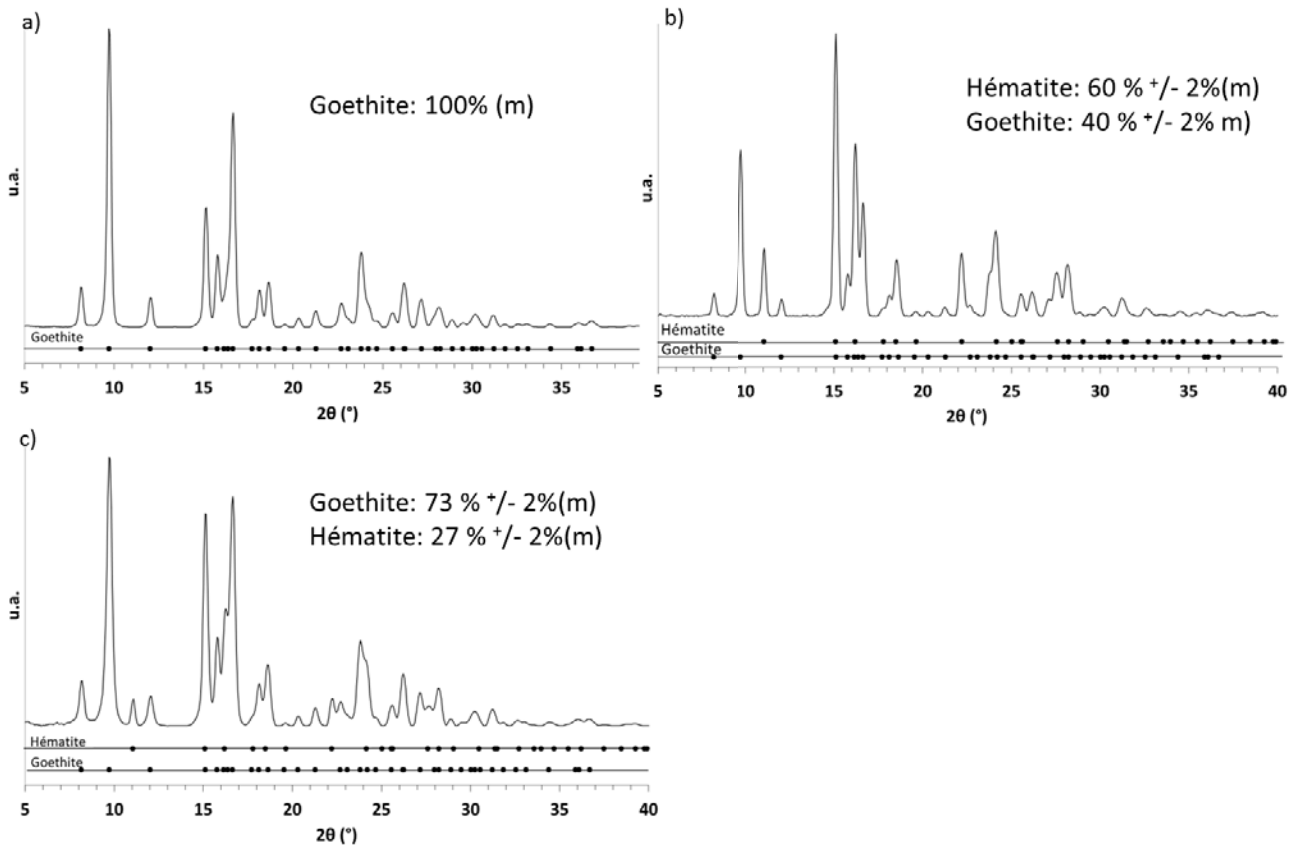


Figure 65 : Diagrammes de diffraction X des phases d'oxyhydroxydes de fer sélectionnés après traitement subcritique et quantifications associées. a) goethite, b) akaganéite, c) lépidocrocite, DRX $\lambda = 0,70932 \text{ \AA}$.

A l'issue de 3 heures de traitement en autoclave A-CORROS[®], la goethite reste inchangée. Par ailleurs, une transformation complète en un mélange goethite-hématite est observée pour la phase de lépidocrocite à des taux massiques respectifs de 73%(m) et 27%(m). L'akaganéite de synthèse, est totalement transformée en un mélange d'hématite et de goethite respectivement de 60 %(m) et 40 %(m).

ii. Evolutions des caractéristiques morphologiques et physiques

Les morphologies des phases de synthèse sélectionnées sont comparées avant et après traitement subcritique. Pour cela, celles-ci sont observées au MEB et les tailles de grains ont été mesurées à partir des images obtenues. Ensuite, des mesures de surfaces spécifiques BET, permettant d'estimer la porosité comprise entre 17 Å et 3000 Å, par mesure de désorption BJH ont été effectuées avant et après traitement. Tout d'abord, on présente les résultats morphologiques obtenus sur les phases d'oxydes de fer peu ou pas transformés (hématite, maghémite, magnétite). Puis, les caractéristiques morphologiques et physiques des phases d'oxyhydroxydes de fer synthétiques (goethite, lépidocrocite, akaganéite synthétique) sont présentées.

1. Phases d'oxydes de fer synthétiques

La Figure 66 présente la morphologie des phases d'oxydes sélectionnées avant et après traitement. Les tailles de particules correspondantes sont présentées en Figure 67. Enfin, le Tableau 17 présente les mesures de surface spécifique et de volume poral obtenues à partir du tracé des courbes d'adsorption-désorption de N₂ pour les phases d'hématite et de maghémite.

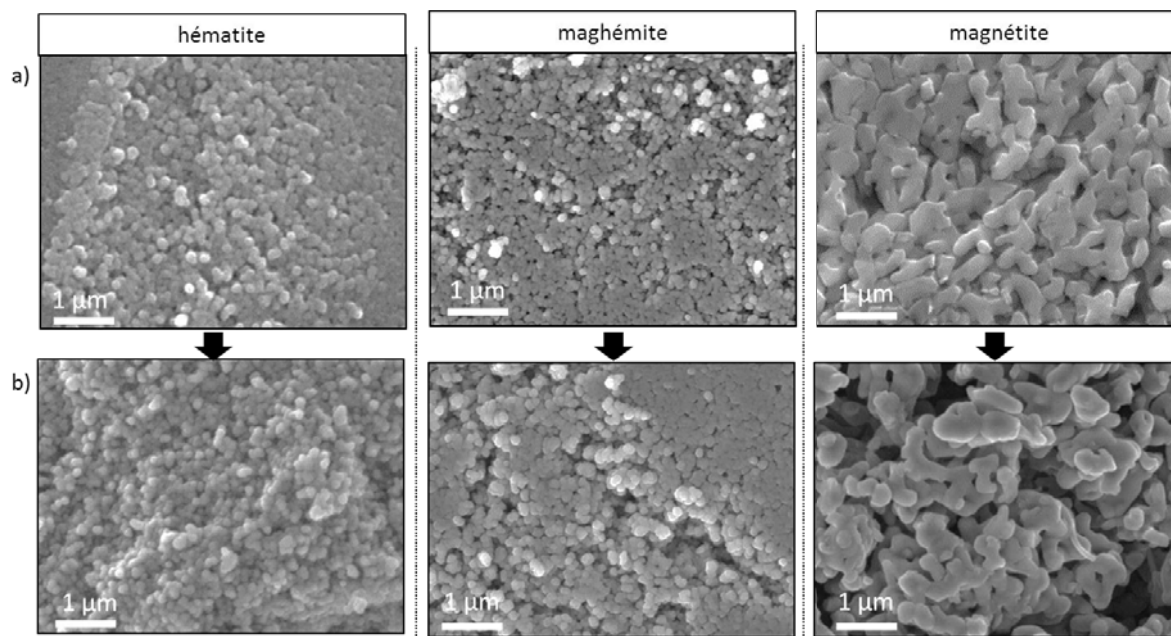


Figure 66 : Morphologies des phases d'oxydes de fer de synthèse sélectionnées, a) avant, b) après 3h de traitement, MEB-SE.

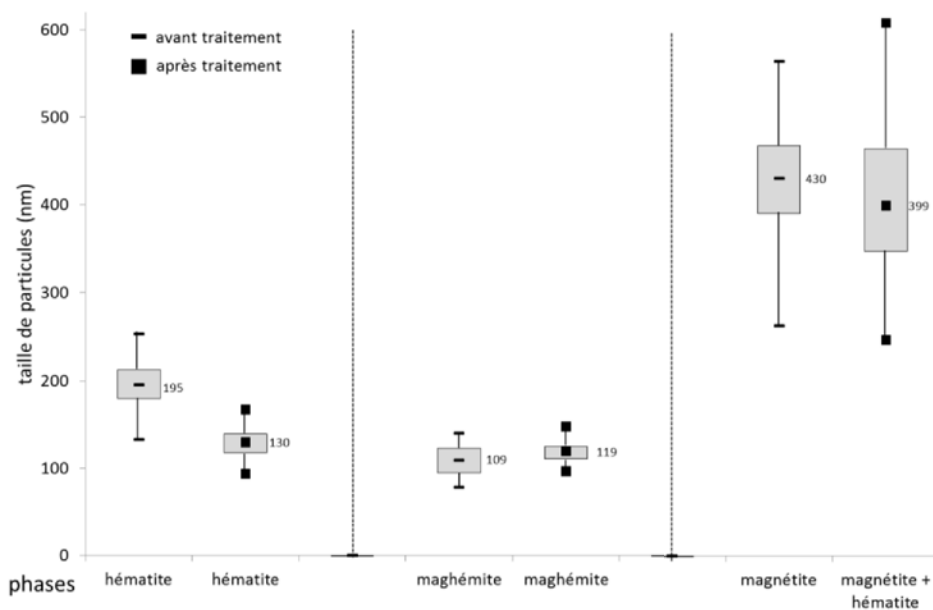


Figure 67 : Tailles de particules des phases d'oxydes de fer synthétiques sélectionnées avant et après traitement subcritique, mesures effectuées à partir des images MEB-SE.

Tableau 17 : Propriétés texturales des oxydes de fer hématite et maghémite avant et après traitement subcritique, N₂-BET.

phase	Avant traitement		Après traitement	
	S_{BET}^a ($m^2.g^{-1}$)	V_{BJH}^b ($cm^3.g^{-1}$)	S_{BET}^a ($m^2.g^{-1}$)	V_{BJH}^b ($cm^3.g^{-1}$)
$\gamma-Fe_2O_3$	40,70	0,322	40,95	0,283
$\alpha-Fe_2O_3$	18,66	0,148	17,85	0,142

* Surface spécifique calculée (méthode Brunauer-Emmet-Teller), ^b Volume de pores calculé (méthode de désorption Barret-Joyener-Halenda)

Tout d’abord, aucun changement morphologique n’est observé à l’issue du traitement pour la phase d’hématite, de forme régulière et arrondie. Celle-ci présente une dimension de tailles de particules comprise entre 100 et 200 nm (Figure 66a,b). La morphologie de la maghémite, également de forme régulière et arrondie est conservée avec une dimension d’une centaine de nanomètres, avant et après traitement (Figure 66a,b). Enfin, la magnétite, présente une morphologie en forme d’agglomérats de particules identiques avant et après traitement et de l’ordre de 400 nm dans leur plus grande dimension (Figure 66a,b). Dans le cas des phases d’hématite et de maghémite, la comparaison des mesures de surfaces spécifiques corroborent cette observation. En effet on note que les ordres de grandeur des valeurs de surface spécifique et de volume poral sont conservés par le traitement (Tableau 17). La trop faible quantité de magnétite n’a pu permettre d’obtenir les caractéristiques texturales de la phase.

2. Phases d’oxyhydroxydes de fer synthétiques

Les morphologies et les dimensions de particules obtenues sur les oxyhydroxydes de fer avant et après traitement subcritique sont présentées sur la Figure 68. La plus grande dimension des particules pouvant être clairement identifiée sur les images obtenues est comparée.

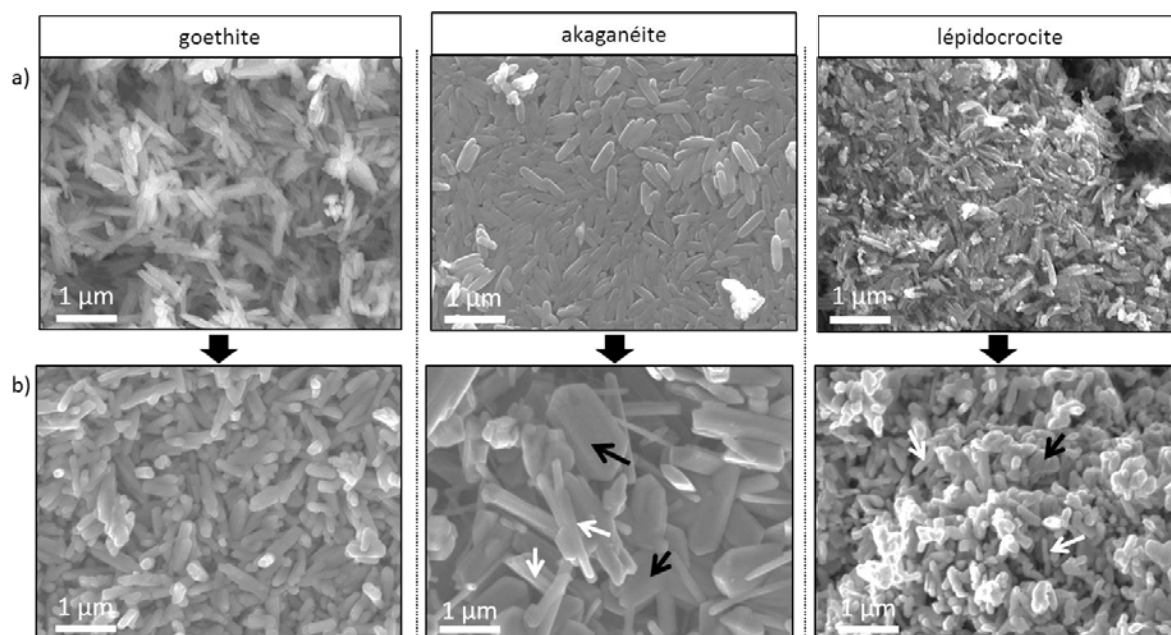


Figure 68 : Morphologies des phases d’oxyhydroxydes de fer de synthèse sélectionnés, a) avant, b) après 3h de traitement, MEB-SE.

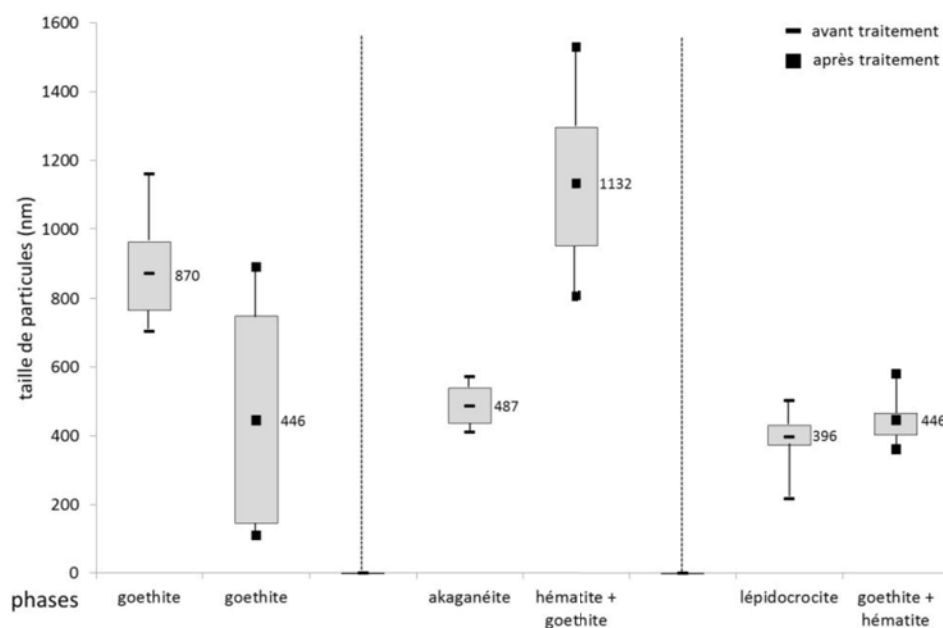


Figure 69 : Tailles de particules des phases d'oxyhydroxydes de fer synthétiques sélectionnés avant et après traitement subcritique, mesures effectuées à partir des images MEB-SE.

La goéthite présente une morphologie en forme de baguettes de l'ordre de 800 μm de longueur. Cette morphologie ne varie pas après traitement. L'akaganéite de synthèse avant traitement présente une morphologie en grains de riz d'environ 500 nm de longueur. Après traitement, deux types de particules sont observés. Des baguettes assez fines indiquées sur la Figure 68 par des flèches noires ainsi que des cristaux de forme hexagonale beaucoup plus gros et morphologiquement composés d'une agglomération de baguettes indiquées par des flèches blanches. L'akaganéite présente un changement important de taille de grains suite au traitement subcritique doublant ainsi ses dimensions jusqu'à environ 1 μm .

Concernant la morphologie de la lépidocrocite, on note avant traitement la présence de baguettes de l'ordre de 400 nm de long. Après traitement, deux types de morphologies sont également mis en évidence : des particules en forme de baguettes indiquées par des flèches blanches ainsi que des particules de forme moins régulière indiqués par une flèche noire sur la Figure 68. Les dimensions obtenues restent par ailleurs similaires à la taille de particules avant traitement, de l'ordre de 450 nm.

Ces modifications morphologiques ont un impact direct sur les valeurs de surface spécifique ainsi que sur la porosité des phases. Les résultats obtenus avant et après traitement en conditions subcritiques sont présentés dans le Tableau 18 ci après.

Tableau 18 : Propriétés texturales des oxyhydroxydes de fer sélectionnés avant et après traitement subcritique, N₂-BET.

<i>Avant traitement</i>			<i>Après traitement</i>		
<i>phase</i>	S_{BET}^a ($m^2 \cdot g^{-1}$)	V_{BJH}^b ($cm^3 \cdot g^{-1}$)	<i>composition</i>	S_{BET}^b ($m^2 \cdot g^{-1}$)	V_{BJH}^c ($cm^3 \cdot g^{-1}$)
α -FeOOH	15,14	0,047	α -FeOOH	11,81	0,037
β -FeO _{1-x} (OH) _{1+x} Cl _x	19,04	0,146	α -Fe ₂ O ₃ 60%(m) + α -FeOOH 40%(m)	2,46	0,008
γ -FeOOH	77,77	0,209	α -FeOOH 73%(m) + α -Fe ₂ O ₃ 27%(m)	39,06	0,217

^a Surface spécifique calculée (méthode de Brunauer-Emmet-Teller), ^bVolume de pores calculé (méthode de désorption Barret-Joyener-Halenda)

Tout d’abord, une diminution de la surface spécifique BET est observée suite à la transformation des phases d’akaganeite et de lépidocrocite respectivement de 87 % et 50 %. Le volume de pores estimé par la méthode BJH montre une forte diminution dans le cas de l’akaganéite alors que celui de la lépidocrocite reste conservé malgré un changement de phases. Ensuite, la surface spécifique de la goethite présente une diminution de 22% suite au traitement.

Seule la phase de goethite n’est pas chimiquement transformée parmi les phases d’oxyhydroxydes de fer synthétiques sélectionnées après trois heures de traitement. Afin de caractériser les transformations physiques de cette phase suite à ce traitement, les courbes isothermes d’adsorption et de désorption N₂ obtenues sont comparées sur la Figure 70a. Par ailleurs, la Figure 70b donne la répartition en tailles de pores BJH de la goethite. Enfin, on évalue les tailles de particules à partir des mesures de surfaces spécifiques BET sur le tableau de la Figure 70c.

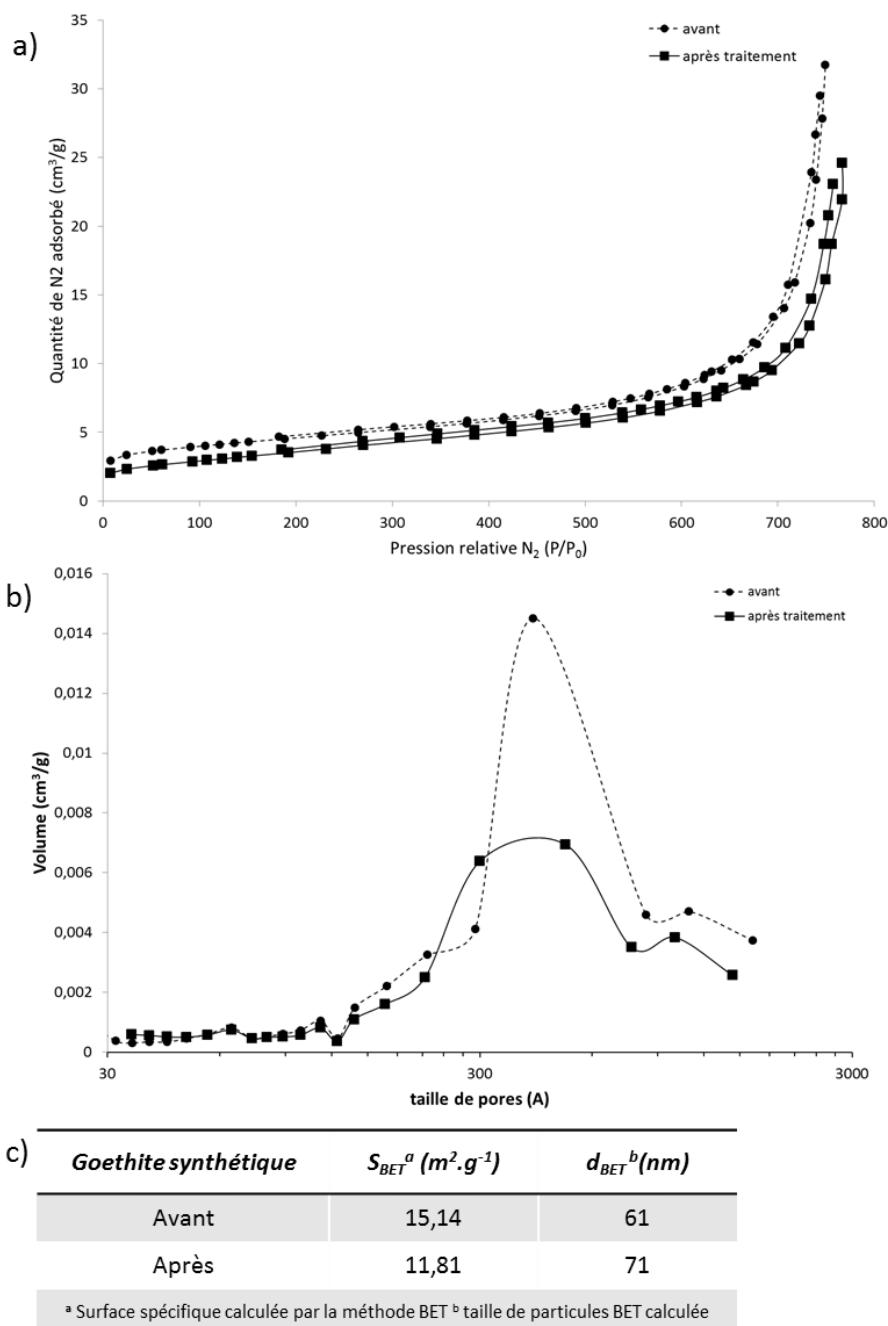


Figure 70 : Caractéristiques physiques de la goethite synthétique avant et après traitement, BET-N₂ a) courbes isothermes d'adsorption et de désorption d'azote, b) répartition en taille de pores BJH par incrément de volume, c) valeurs de surfaces spécifiques et évaluation des tailles de particules, BET-N₂.

Les courbes isothermes de la goethite sont de types II dans les deux cas. La répartition BJH en tailles de pores obtenues par incrément de volume montre une gamme de porosité comprise entre 30 et 70 nm dans les deux cas. Ces mésopores qui peuvent correspondre à une porosité inter-particulaire occupent un volume moindre à l'issue du traitement appliqué. Enfin, les tailles de particules évaluées à partir des mesures de surface spécifique sont de l'ordre de 60 à 70 nm.

3. Transformation de l'akaganéite archéologique en conditions subcritiques

i. Composition globale

L'étude par diffraction des rayons X de l'akaganéite archéologique avant et après trois heures de traitement subcritique montre une évolution de la composition globale. Avant traitement, la phase archéologique présente un pourcentage de 3 %(m) de goethite. Après traitement, la présence conjointe d'akaganéite, de goethite et d'hématite à des taux respectifs d'environ 80%(m), 8%(m) et 4%(m) est observée. Le diagramme de diffraction X haute résolution de l'akaganéite archéologique affiné par la méthode de Rietveld et obtenu après le traitement subcritique est présenté en annexe 3.

ii. Morphologie et composition élémentaire

Les évolutions morphologique et chimique des particules d'akaganéite archéologique à l'issue de trois heures de traitement sont étudiées dans cette partie. La Figure 71 présente les différents types de morphologies observées avant et après traitement partiel de la phase.

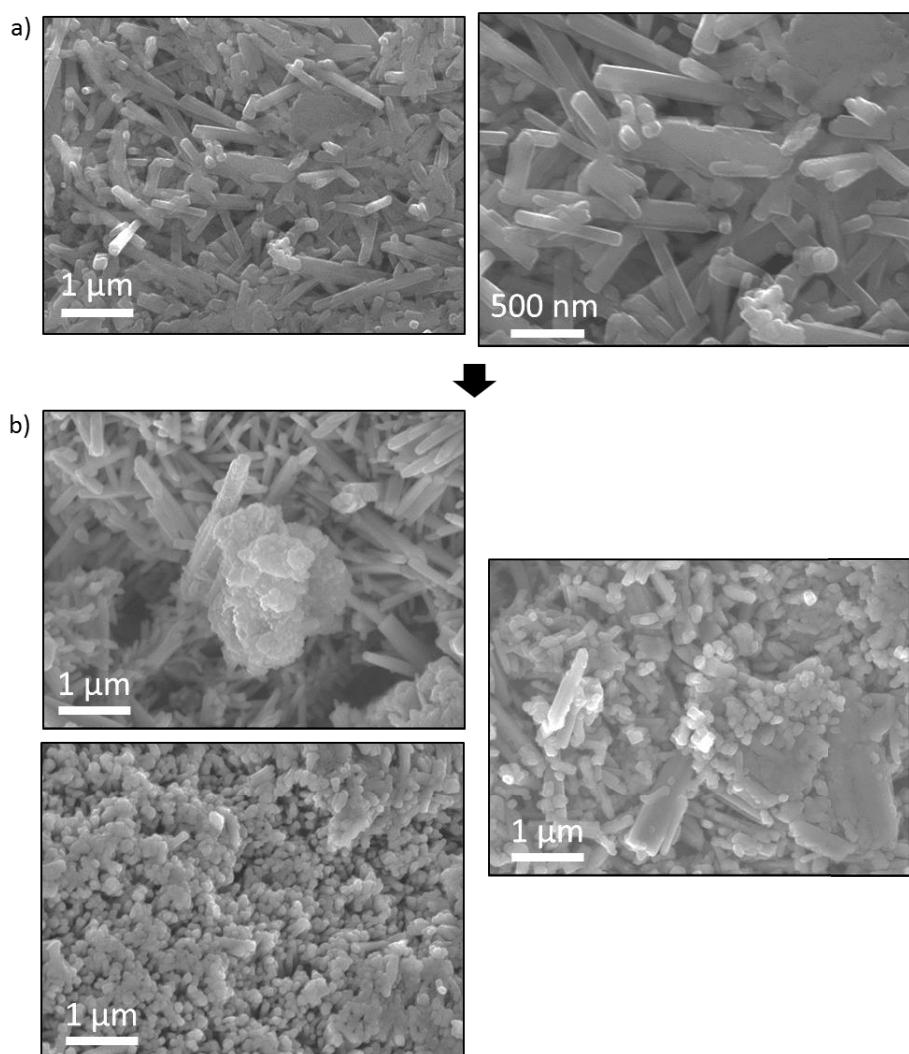


Figure 71: Morphologie de l'akaganéite archéologique, a) avant, b) après traitement subcritique, MEB-SE.

Tout d'abord, avant traitement, les particules d'akaganéite archéologique sont régulières et en forme de baguettes longues d'environ $1170^{\pm}260$ nm et large d'environ $170^{\pm}20$ nm. La composition élémentaire massique de la phase archéologique non traitée montre des taux d'environ 57 %(m) de fer et 25 %(m) d'oxygène. Enfin, selon les particules analysées, pour un même grossissement, un taux de chlore compris entre 10 %(m) et 12 %(m) est détecté.

A l'issue de trois heures de traitement, la morphologie en baguettes observée avant traitement est conservée. Mais, des particules d'une centaine de nanomètres de diamètre sont également observées au sein du mélange de façon plus ou moins agglomérée.

Enfin, l'analyse en composition élémentaire EDS montre que le mélange à l'issue du traitement contient les éléments majoritaires, Fe, O et Cl à des taux massiques respectifs de 71 %(m), 23 %(m) et 3 %(m). Si la phase d'akaganéite archéologique ne s'est pas intégralement transformée à l'issue des trois heures de traitement subcritique, le taux de chlore des particules résiduelles est diminué de 12 %(m) à 3 %(m). Comme pour les phases synthétiques étudiées précédemment et afin d'évaluer les transformations physiques et texturales de l'akaganéite archéologique lors du traitement subcritique, des résultats des mesures d'adsorption-désorption sont présentés ci-après.

iii. Transformations physiques

Les analyses présentées ci-après correspondent à une akaganéite déchlorurée à 3 %(m) et partiellement transformée lors du traitement subcritique. La Figure 72 présente les courbes isothermes d'adsorption et de désorption BET pour les échantillons d'akaganéite avant et après le traitement subcritique.

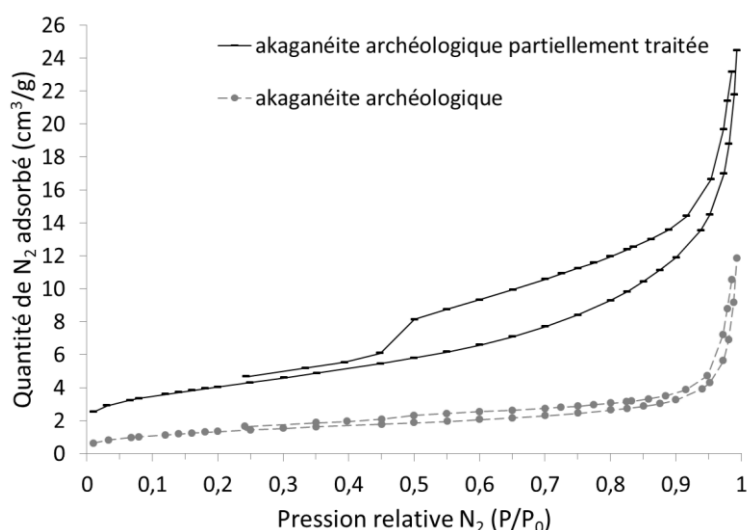


Figure 72 : Courbes isothermes d'adsorption et de désorption de N₂ obtenues sur l'akaganéite archéologique avant et après traitement subcritique, N₂-BET.

Tout d'abord, les courbes isothermes obtenues avant traitement montrent une augmentation progressive de la quantité adsorbée de N₂ en fonction de la pression relative d'équilibre ainsi qu'une hystérésis au niveau

des plus hautes pressions. Ceci nous permet d'affirmer que ces courbes isothermes sont de type II. Nous obtenons donc une adsorption multimoléculaire où la couche adsorbée augmente peu à peu en épaisseur avec l'augmentation de pression.

Après traitement partiel de la phase archéologique, les courbes isothermes obtenues sont également de type II. Aux basses pressions, une adsorption plus importante est observée après traitement, caractérisant ainsi la présence de micropores. Une boucle d'hystérésis de type H3 montre une augmentation de porosité intra ou inter granulaire (Figure 72). Afin de déterminer la nature de la porosité observée, la répartition en tailles de pores obtenue par le modèle BJH est présentée sur la Figure 73 pour les échantillons d'akaganéite archéologique avant et après traitement partiel en conditions subcritiques. Les valeurs de surface spécifique obtenues sont également comparées avant et après traitement.

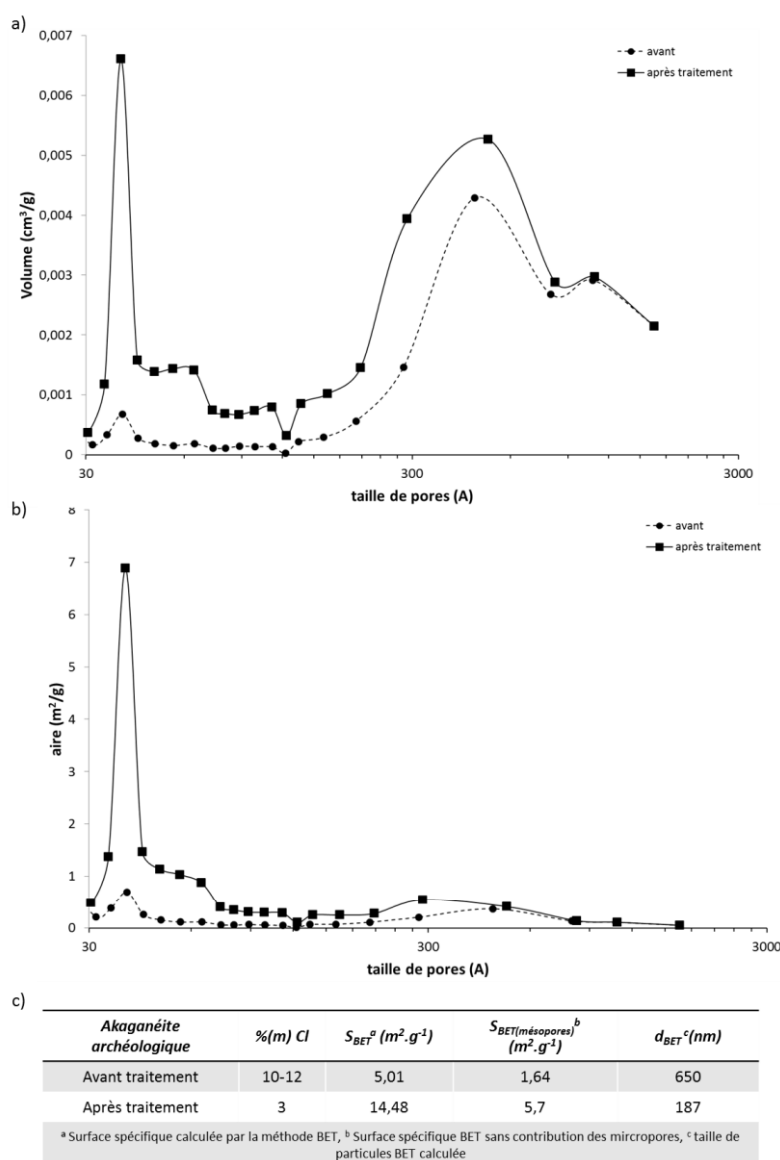


Figure 73 : Caractéristiques physiques de l'akaganéite archéologique avant et après traitement subcritique, a) répartition en tailles de pores BJH par incrément de volume, b) répartition en tailles de pores BJH par incrément de surface, c) valeurs de surfaces spécifiques et évaluation des tailles de particules., BET-N₂.

Avant traitement, deux familles de tailles de pores sont présentes, des micropores de dimension 4 ± 2 nm ainsi que des mésopores entre 30 et 50 nm de dimensions, particulièrement visibles sur la répartition en volume de N_2 adsorbé de la Figure 73a. La gamme de porosité observée entre 30 et 50 nm peut être de nature intra ou inter-particulaire. Après traitement, ces deux familles de tailles de pores sont également présentes mais le volume des microporosités a été augmenté d'environ un facteur 10. La contribution des micropores à la mesure de surface spécifique est très importante comme le montre la répartition obtenue sur la Figure 73b. Cette microporosité peut quant à elle correspondre à la porosité de l'akaganéite due à sa structure en canaux ou à une certaine rugosité de surface. La taille des particules par mesure de surface BET est évaluée avant et après traitement en s'affranchissant des mesures de surface obtenues sur la microporosité. Le tableau de la Figure 73c présente les valeurs obtenues. On observe tout d'abord que le traitement subcritique a augmenté la valeur de surface spécifique de l'akaganéite archéologique. En s'affranchissant de la contribution de la microporosité, les valeurs de surface spécifiques initialement à $5,01 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ et $14,48 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ sont réduites à $1,64 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ et $5,7 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ avant et après traitement respectivement. Ces valeurs permettent ensuite d'évaluer des tailles de particules selon la méthodologie décrite au chapitre 2.4.4.ii. L'akaganéite avant traitement présente des particules de l'ordre de 650 nm. Après traitement, la dimension est réduite à environ 187 nm.

4. Caractéristiques structurales et tailles de cristallites des phases issues de la transformation

Les précédents résultats ont montré que certaines phases d'oxyhydroxydes de fer III synthétiques (lépidocrocite, akaganéite) peuvent se transformer avec des cinétiques différentes en un mélange d'hématite et de goethite lors du traitement subcritique. De plus, l'akaganéite archéologique a été partiellement transformée dans les mêmes conditions. Enfin, la goethite n'a montré aucune transformation chimique pourtant, ses paramètres physiques (surface spécifique, tailles de particules) ont évolué.

Les caractéristiques physico-chimiques des phases néoformées et des phases en cours de transformation lors du traitement subcritique sont comparées. Pour cela, des affinements de Rietveld sont effectués sur les diagrammes de diffraction X haute résolution (DiffAbs) dans le domaine angulaire complet en 2θ (3° - 60°). Les valeurs de tailles de cristallites sont obtenues à partir de l'étude des largeurs à mi-hauteur des pics principaux des diagrammes de diffraction et du tracé des diagrammes de Williamson-Hall. Les diagrammes de diffraction avec les affinements de Rietveld sont présentés en annexe 3.

Dans un premier temps, les structures cristallines et les tailles de cristallites sont comparées selon la nature du précurseur pour les phases de goethite et d'hématite formées. Dans un second temps, les paramètres de maille ainsi que les tailles de cristallites pour les oxyhydroxydes de fer encore présents après trois heures de traitement subcritique sont obtenus.

i. Phases néoformées à l'issue du traitement subcritique

Les valeurs des paramètres de maille cristalline obtenus par affinements de Rietveld des diagrammes de diffraction de la goethite et de l'hématite issues de la transformation de la lépidocrocite, de l'akaganéite synthétique et de l'akaganéite archéologique lors du traitement subcritique sont présentés dans le Tableau 19.

Tableau 19 : Valeurs des affinements de Rietveld obtenues sur les phases issues de la transformation des oxyhydroxydes de fer étudiés, a) goethite, b) hématite, DRX haute résolution.

a)	phase issue de la transformation	précurseur	symétrie	a (Å)	b (Å)	c (Å)	α (°)	β (°)	γ (°)	V	Rp (%)
	goethite	lépidocrocite synthétique	Pbnm	4,601	9,939	3,018	90	90	90	138,0	3,98
		akaganéite synthétique		4,597	9,945	3,017	90	90	90	138,0	4,92
		akaganéite archéologique		4,607	9,873	3,008	90	90	90	136,8	5,77
b)	phase issue de la transformation	précurseur	symétrie	a (Å)	b (Å)	c (Å)	α (°)	β (°)	γ (°)	V	Rp (%)
	hématite	lépidocrocite synthétique	R3c	5,027	5,027	13,729	90	90	120	300,5	3,98
		akaganéite synthétique		5,028	5,028	13,731	90	90	120	300,6	4,92
		akaganéite archéologique		5,020	5,020	13,700	90	90	120	299,0	5,77

Les paramètres de maille cristalline obtenus pour la goethite et l'hématite formées peuvent être considérés comme invariants selon le précurseur. Aucune déformation structurale visible n'est constatée.

En revanche, l'étude des largeurs à mi-hauteur des raies de diffractions principales de ces phases après trois heures de traitement subcritique permet d'évaluer la taille des cristallites. Dans un premier temps, les résultats obtenus sur les phases de synthèse (lépidocrocite et akaganéite) sont comparés. Le Tableau 20 présente les tailles de cristallites des phases de goethite et d'hématite formées selon la nature du précurseur. Ensuite, ces résultats sont confrontés à ceux obtenus à partir de l'akaganéite archéologique lors de sa transformation partielle en goethite et hématite.

Tableau 20 : Tailles des cristallites évaluées par diagramme de Williamson – Hall des phases à l'issue de la transformation en conditions subcritiques des phases de synthèse : akaganéite et lépidocrocite et de l'akaganéite archéologique.

Précurseur	Taille de cristallites (nm) +/- 2 nm	
	hématite	goethite
Lépidocrocite	101,4	20,8
Akaganéite synthétique	118,3	64,5
Akaganéite archéologique	10,0	1,4

D'une part, l'hématite formée dans le cas de la transformation des phases de synthèse présente une taille de grains de l'ordre d'une centaine de nanomètres. La goethite obtenue par la transformation de l'akaganéite et de la lépidocrocite présente quant à elle des tailles de cristallites différentes de 64,5 et 20,8 nm respectivement. D'autre part, la transformation partielle d'akaganéite archéologique en goethite et hématite a formé des cristallites de tailles bien inférieures, de l'ordre de 1,4 et 10 nm respectivement.

Après trois heures de traitement, les phases de goethite synthétique et d'akaganéite archéologique ne sont pas intégralement transformées. Les évolutions de leurs paramètres de maille cristalline et des tailles de cristallites correspondantes sont abordées au paragraphe suivant.

ii. Phases d'oxyhydroxydes de fer non transformées

Tout d'abord, les paramètres de maille cristalline des phases d'oxyhydroxydes de fer non transformées (goethite, akaganéite archéologique) sont comparés avant et après les trois heures de traitement subcritique.

Tableau 21 : Valeurs des affinements de Rietveld obtenues sur les phases d'oxyhydroxydes de fer non transformées. a) goethite synthétique, b) akaganéite archéologique, DRX haute résolution.

a)	Phase analysée		symétrie	a (Å)	b (Å)	c (Å)	α (°)	β (°)	γ (°)	V	Rp (%)
Goethite synthétique	Avant	Pbnm		4,598	9,944	3,017	90	90	90	138,0	1,34
	Après traitement			4,598	9,944	3,017	90	90	90	138,0	3,56
b)	Phase analysée		symétrie	a (Å)	b (Å)	c (Å)	α (°)	β (°)	γ (°)	V	Rp (%)
Akaganéite archéologique	Avant	I2/m		10,482	3,026	10,583	90	90,27	90	335,7	5,09
	Après traitement			10,476	3,004	10,399	90	90,80	90	327,3	5,77

La goethite synthétique de groupe spatial Pbnm ne présente pas de modification de ses paramètres de maille cristalline à l'issue du traitement subcritique. L'akaganéite archéologique, de symétrie monoclinique I2/m et partiellement transformée, montre, quant à elle des modifications notables. L'angle β est augmenté de 90,26 à 90,80°. Cette modification des paramètres de maille cristalline a un effet direct sur le volume de maille qui est diminué de 335,9 à 327,3 Å³ après trois heures de traitement.

Par ailleurs, la Figure 74 compare les tailles de cristallites de goethite synthétique et d'akaganéite archéologique à l'issue du traitement subcritique.

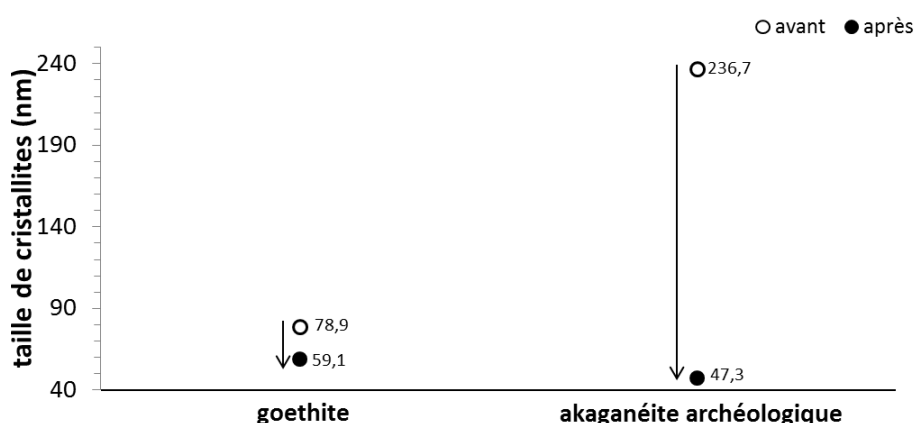


Figure 74 : Tailles des cristallites évaluées par diagramme de Williamson – Hall des phases de goethite synthétique et d'akaganéite archéologique avant et après traitement subcritique, valeurs +/- 2 nm.

Initialement les tailles de cristallites de goethite synthétique sont de l'ordre de 80 nm alors que la phase d'akaganéite archéologique présente une taille de cristallite de l'ordre de 240 nm. Les phases de goethite et

d'akaganéite archéologique présentent toutes deux une diminution de leur taille de cristallites à l'issue du traitement subcritique respectivement de 25 % et 80 %.

5. Bilan des transformations

L'analyse par diffraction des rayons X avant et après traitement des poudres de synthèse nous permet d'identifier les transformations de phases qui ont eu lieu dans les conditions de traitement appliquées. Le Tableau 22 fait le bilan des phases étudiées ainsi que les produits de transformation obtenus à l'issue du traitement subcritique pour une durée de trois heures.

Tableau 22 : Phases sélectionnées avant et après traitement subcritique, bilan des phases analysées par DRX.

avant traitement		après traitement	
Goethite	$\alpha\text{-FeOOH}$	Goethite	$\alpha\text{-FeOOH}$
Akaganéite synthétique	$\beta\text{-FeO}_{1-x}(\text{OH})_{1+x}\text{Cl}_x$	Hématite + Goethite	$\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3 + \alpha\text{-FeOOH}$
Akaganéite archéologique	$\beta\text{-FeO}_{1-x}(\text{OH})_{1+x}\text{Cl}_x$	Akaganéite + Goethite + Hématite	$\beta\text{-FeO}_{1-x}(\text{OH})_{1+x}\text{Cl}_x + \alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3 + \alpha\text{-FeOOH}$
Lépidocrocite	$\gamma\text{-FeOOH}$	Hématite + Goethite	$\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3 + \alpha\text{-FeOOH}$
Magnétite	Fe_3O_4	Magnétite + Hématite	$\text{Fe}_3\text{O}_4 + \alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$
Hématite	$\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$	Hématite	$\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$
Maghémite	$\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$	Maghémite	$\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$

Les systèmes simplifiés sélectionnés pour l'étude des réactivités de phases de synthèse au cours du traitement subcritique montrent des différences de composition chimique (oxyhydroxydes et oxydes de fer) mais aussi des différences physiques (morphologie et tailles de grains).

Tout d'abord, aucun changement n'est observé pour les phases d'oxydes de fer synthétiques étudiés (hématite, maghémite). La magnétite semble s'être partiellement oxydée en hématite.

Ensuite, les phases d'oxyhydroxydes de fer (lépidocrocite et akaganéite synthétique) se sont transformées intégralement en un mélange hématite-goethite dans les conditions de traitement appliquées. Les proportions de phases de goethite et d'hématite varient selon la réactivité de la phase. Une phase de plus grande surface spécifique et donc plus réactive (lépidocrocite) se transforme majoritairement en goethite (73%) alors que l'akaganéite, de plus faible surface spécifique et présentant une teneur de chlore adsorbé non négligeable, se transforme majoritairement en hématite (60%). Dans les deux cas, la transformation de phases a conduit à une diminution de la surface spécifique BET du mélange.

Les phases d'hématite obtenues à l'issue de la transformation de la lépidocrocite et de l'akaganéite en conditions de traitement subcritique présentent toutes des tailles de cristallites de l'ordre de 100 nm alors que pour la goethite, il semblerait qu'il y ait un effet du précurseur sur les tailles de cristallites obtenues.

Par ailleurs, la goethite ne se transforme pas chimiquement dans les conditions de traitement appliquées. Pourtant, une diminution de sa surface spécifique BET et de sa taille de cristallites conduit à l'hypothèse que la goethite a subi des transformations physiques. Il est envisageable que la goethite ait formé des

agglomérats réduisant ainsi la valeur de porosité interparticulaire. Après traitement, la phase semble encore très bien cristallisée d'après le diffractogramme obtenu (Figure 65a).

Enfin, les traitements des phases d'akaganéite archéologique et de synthèse ont également montré l'impact de l'origine de la phase sur sa réactivité. Contrairement à une phase de synthèse, l'akaganéite archéologique ne s'est que partiellement transformée dans les mêmes conditions de traitement. Les analyses morphologiques et cristallines ont montré une diminution de sa taille de particules, de son volume de maille et de sa taille de cristallites. La composition élémentaire de l'akaganéite a également été modifiée par le traitement notamment en ce qui concerne son taux de chlore qui a diminué de 12%(m) à 3%(m). Ces informations couplées à l'augmentation de sa surface spécifique BET ainsi que de son volume poral dans les gammes de porosité de 4 nm et entre 30 et 50 nm permet de montrer que la phase a subi une déchloruration partielle ainsi que l'amorce d'une dissolution de ses cristallites.

Contrairement aux phases de synthèse de lépidocrocite et d'akaganéite totalement transformées à l'issue des trois heures de traitement, la phase archéologique d'akaganéite n'est que partiellement affectée. Cette différence de réactivité permet d'aborder plusieurs aspects de la transformation de phase en conditions subcritiques. Une étude paramétrique de la transformation d'akaganéite lors du traitement subcritique, utilisant à la fois l'échantillon synthétique et l'échantillon formé en conditions archéologiques, est présentée ci-après. La cinétique de transformation plus importante de la phase d'akaganéite synthétique permet de travailler sur la nature des produits formés et l'influence des paramètres du traitement. L'étude de l'akaganéite archéologique en conditions subcritiques permet plus particulièrement d'aborder les spécificités de sa transformation.

3. Transformation de l'akaganéite : influence des conditions expérimentales

Dans cette partie, la transformation de l'akaganéite (d'origines synthétique et archéologique) en conditions de traitement subcritique est étudiée. Afin de déterminer l'influence des conditions expérimentales sur la transformation de phases en conditions de traitement subcritique, un autoclave HP-HT a été utilisé afin de contrôler les paramètres du traitement. Les réglages utilisés lors de cette expérience sont ceux de l'expérience 1 énoncée dans chapitre 2.3.2.

La présentation des résultats se partage en deux parties. Tout d'abord, la transformation de l'akaganéite synthétique en conditions subcritiques est obtenue. Pour cela, un suivi du traitement permet de déterminer par mesure XAS au seuil K du fer, quand intervient la transformation, à l'aide de l'autoclave HP-HT positionné dans le faisceau de la ligne de lumière FAME BM30B à l'ESRF. La cinétique de transformation rapide de l'akaganéite synthétique permet d'évaluer l'impact de certains paramètres du traitement (température, rampe de chauffe, durée de traitement) sur la thermodynamique du système transformé. Suite aux résultats obtenus sur la phase synthétique notamment en ce qui concerne la gamme de température de traitement, la seconde partie est consacrée à l'étude de l'akaganéite archéologique à différents stades du traitement subcritique. En effet, sa cinétique de transformation plus lente permet d'étudier l'évolution de la phase d'akaganéite dans les premiers stades de sa transformation. Pour cela, un même traitement a été appliqué à un échantillon d'akaganéite archéologique pour des durées et des températures variables. L'étude du mélange obtenu lors du traitement subcritique partiel permet également de quantifier les phases formées au fur et à mesure du processus de transformation.

1. Transformation de l'akaganéite de synthèse

La première partie de l'étude menée sur l'akaganéite de synthèse consiste à déterminer le moment de sa transformation au cours du traitement selon les paramètres de durée et de température.

i. Suivi in-situ de la transformation

1. *Transformation à 180°C*

La Figure 75 présente les spectres XANES obtenus en surface de l'échantillon d'akaganéite lors d'un traitement d'une durée totale de 54 minutes ainsi que les premières dérivées des signaux d'absorption X. Un spectre de XANES est acquis durant 10 minutes. La Figure 75a présente le premier spectre obtenu à 30°C ainsi que celui obtenu à 180°C. Les résultats sont comparés aux spectres de référence obtenus en dehors de l'autoclave à partir de phases de synthèse diluées à 2%(m) dans du nitrure de bore. Le signal obtenu lors du suivi in-situ des transformations est atténué par la présence de l'autoclave HP-HT mais aussi par l'épaisseur de solution de traitement.

Concernant le premier signal mesuré sur l'akaganéite à 30°C, le seuil positionné à 7122 eV est calculé en prenant la première dérivée du spectre XANES. Cette position correspond à un composé de degré d'oxydation +III.

Les structures de seuil et pré seuil révèlent la structure électronique et la coordination des atomes de Fe dans le composé étudié. Ainsi, les structures du pré seuil, visibles à 7112 eV, correspondent aux transitions 1s-3d, observées du fait de l'hybridation des orbitales. Elles permettent de conclure à l'environnement octaédrique du Fe dans le cas de l'akaganéite. La raie blanche, dont le maximum est situé à 7131 eV est associée à la transition dipolaire 1s-4p. L'épaule qui suit la raie blanche à 7146 eV correspond à la diffusion multiple et/ou multi-excitations électroniques. De plus, une oscillation large est située à 7185 eV au début de la région EXAFS est principalement attribuée à la diffusion multiple des premiers voisins, l'oxygène dans ce cas.

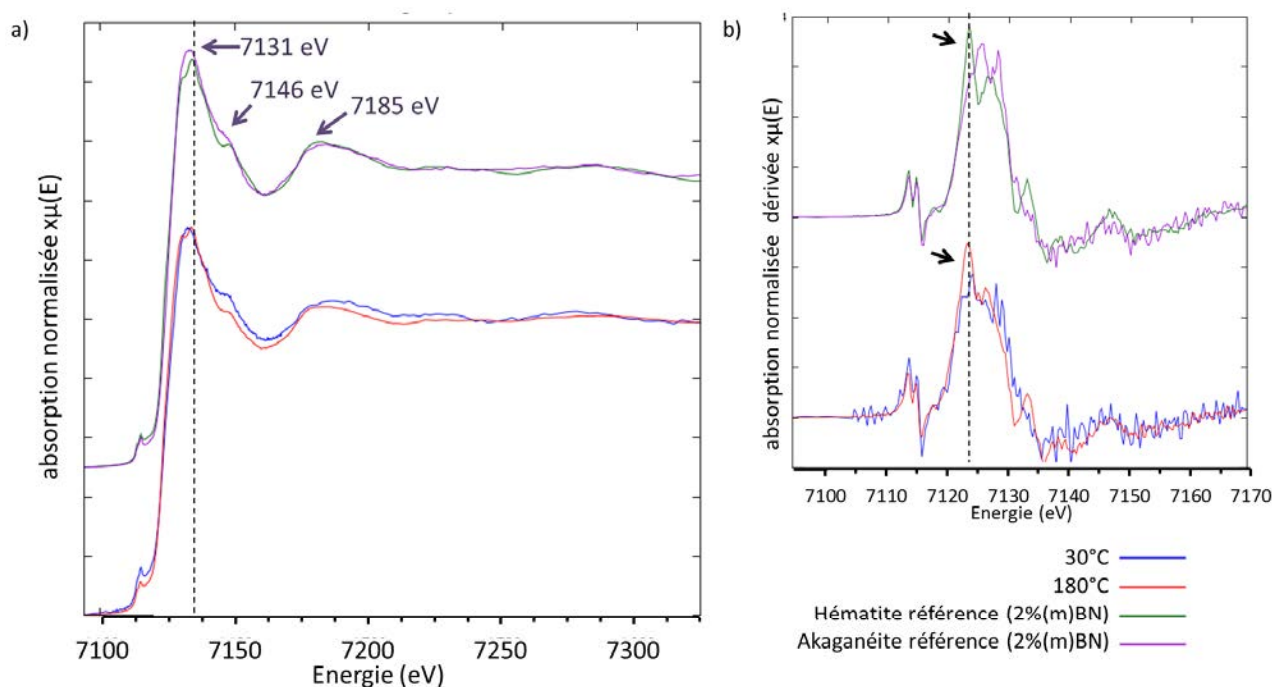


Figure 75 : Suivi in-situ du traitement subcritique de l'akaganéite synthétique et comparaison avec les phases de références, a) spectres XANES au seuil K du fer de l'akaganéite synthétique en début et en fin de traitement et phases de références, b) premières dérivées du signal XANES correspondantes.

Dès les premières dix minutes de traitement (180°C, 35 bar), une modification du spectre d'adsorption X ainsi que de sa dérivée est constatée (Figure 75).

En effet, la position du seuil n'est pas modifiée (7121 eV) indiquant la conservation du degré d'oxydation Fe III pour la phase néoformée. En revanche, le sommet de la raie blanche est dédoublé, à 7130 eV et à 7134 eV. L'épaule située après la raie blanche est positionnée à 7148 eV et l'oscillation large au début du domaine EXAFS est déplacée à 7181 eV. Ces modifications du signal XANES confortent l'identification de l'hématite pour le spectre à 180°C (Figure 75).

Cette expérience a permis de mettre en évidence la transformation, pour une température de 180°C, de l'akaganéite de synthèse en hématite en moins de 10 minutes au cours d'un traitement en conditions subcritiques. Afin de déterminer la température d'apparition de l'hématite mais également afin d'étudier l'impact d'une chauffe progressive, un suivi in-situ des transformations est effectué lors d'une montée en température par paliers.

2. Influence de la montée en température

L'autoclave A-CORROS© utilisé dans le cadre de la stabilisation des objets archéologiques présente une durée de chauffe d'environ 1h30 selon la température de traitement choisie, le débit de solution et la température extérieure. L'utilisation d'un autoclave de petit volume et en système fermé relié à une régulation de pression-température permet de maîtriser ce paramètre et de comparer l'influence de paliers de température sur la nature des transformations de l'akaganéite en conditions subcritiques.

1. Description de l'expérience

L'impact de paliers de température appliqués sur la transformation de la phase d'akaganéite a été étudié par suivi in-situ en conditions de traitement subcritique. Pour cela, l'autoclave HP-HT a été utilisé à nouveau afin de réaliser des mesures d'absorption X au seuil K du fer à différents stades du traitement.

Une fois l'échantillon mis en place au sein de la cellule, celui-ci est soumis à une pression de 35 bars puis la chauffe à 180°C est appliquée progressivement par paliers de température d'une durée de 16 minutes chacun. Deux acquisitions XANES par palier de température sont obtenues. La durée de traitement totale est de 1h57 avec la durée de chauffe progressive associée à 1 heure de traitement à température nominale de 180°C. Ensuite, l'échantillon d'akaganéite synthétique traité avec la rampe de température est analysé par diffraction des rayons X haute résolution (DiffAbs, SOLEIL). Le résultat obtenu est comparé à deux expériences menées pour une température de 180°C atteinte directement sans palier d'une durée de 1 et 2 heures de traitement.

La Figure 76 schématise les trois mesures comparées dans le cas de la transformation de l'akaganéite synthétique avec et sans paliers de température.

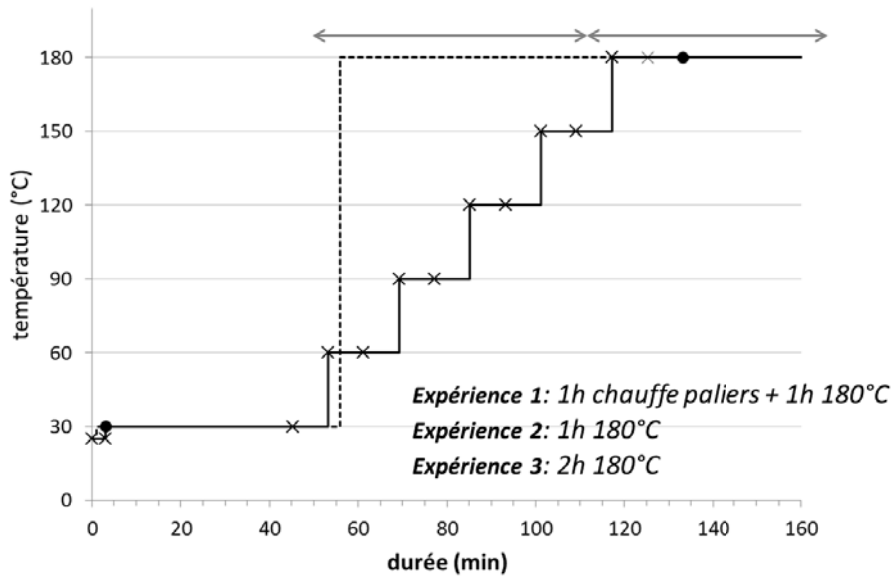


Figure 76 : Diagramme des protocoles suivis pour les expériences avec et sans paliers de température appliqués lors du suivi in-situ de la transformation d'une pastille d'akaganéite synthétique lors du traitement subcritique.

2. Suivi in-situ

Dans le cas de l'expérience 1 (Figure 76) où la chauffe est appliquée par paliers de température, on effectue un suivi in-situ de la transformation. Deux mesures XANES au seuil K du fer de 8 minutes chacune sont réalisées sur chacun des paliers de températures : 30°C, 60°C, 90°C, 120°C, 150°C puis 180°C.

La Figure 77 présente le premier spectre de chacun des paliers réalisés ainsi que les dérivées du signal obtenu.

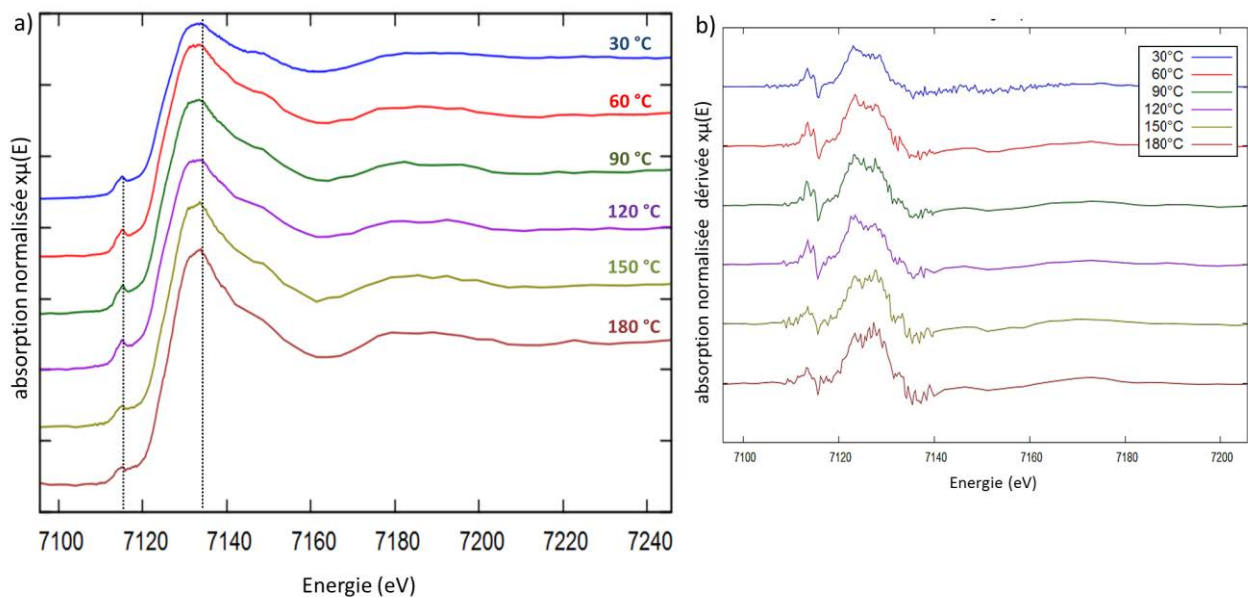


Figure 77 : a) premiers spectres XANES obtenus à chacun des paliers de température appliqués pendant le suivi in-situ de la transformation de l'akaganéite de synthèse, b) premières dérivées des signaux de XANES obtenus, XANES seuil K du Fe.

Tout d'abord, on observe sur la Figure 77a que les spectres d'absorption sont modifiés au niveau du seuil à partir du spectre réalisé à 150°C. De plus, on observe sur la Figure 77b une évolution sur les deux dernières dérivées obtenues pour les températures de 150°C et 180°C.

Afin d'identifier plus finement ces évolutions et leur occurrence lors de l'expérience, les spectres obtenus sur chacun des paliers sont décomposés linéairement à partir de deux signaux. On utilise le premier spectre correspondant à la phase d'akaganéite et le dernier spectre obtenu lors du suivi in-situ de la transformation et proche du signal de l'hématite. La décomposition est appliquée à la zone englobant le pré-seuil, le seuil et la première oscillation. La Figure 78 présente les résultats obtenus.

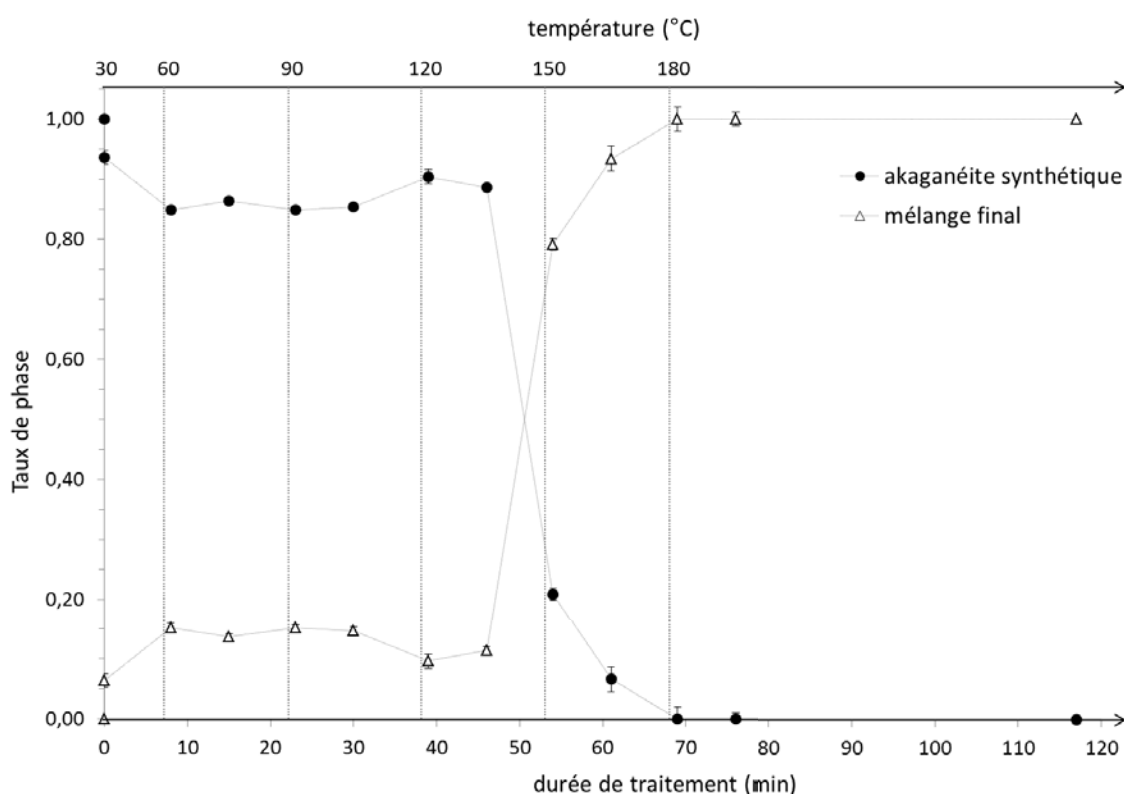


Figure 78 : Teneurs respectives des spectres XANES initial et final obtenues par combinaison linéaire dans chaque spectre acquis lors de la transformation de l'akaganéite de synthèse soumise à des paliers de température, XANES seuil K du Fe.

La Figure 78 montre que le changement de phase a lieu entre les paliers de 120°C et 150°C. On note qu'au premier spectre obtenu à 150°C la phase majoritaire n'est plus l'akaganéite mais correspond au mélange final à 75%. L'acquisition suivante effectuée 8 minutes plus tard à 150°C montre que ce taux est augmenté à environ 90%.

Lors des deux expériences menées précédemment lors du traitement en conditions subcritiques de la phase d'akaganéite synthétique, on a tout d'abord montré qu'à 180°C l'hématite apparaît dans les dix premières minutes du processus. Par ailleurs, lors de l'application d'une rampe de température (sur une durée d'une heure) au moment de la chauffe de l'échantillon, la phase d'hématite est détectée entre 120°C et 150°C. On compare alors à présent la nature des phases formées à l'issue des transformations.

3. Analyses après traitement des phases formées

La Figure 79 présente les diagrammes de diffraction des rayons X haute résolution obtenus sur les échantillons d'akaganéite synthétiques traités : deux heures avec montée progressive à 180°C pendant une heure (exp1), une et deux heures à 180°C sans rampe de température (exp2 et exp3).

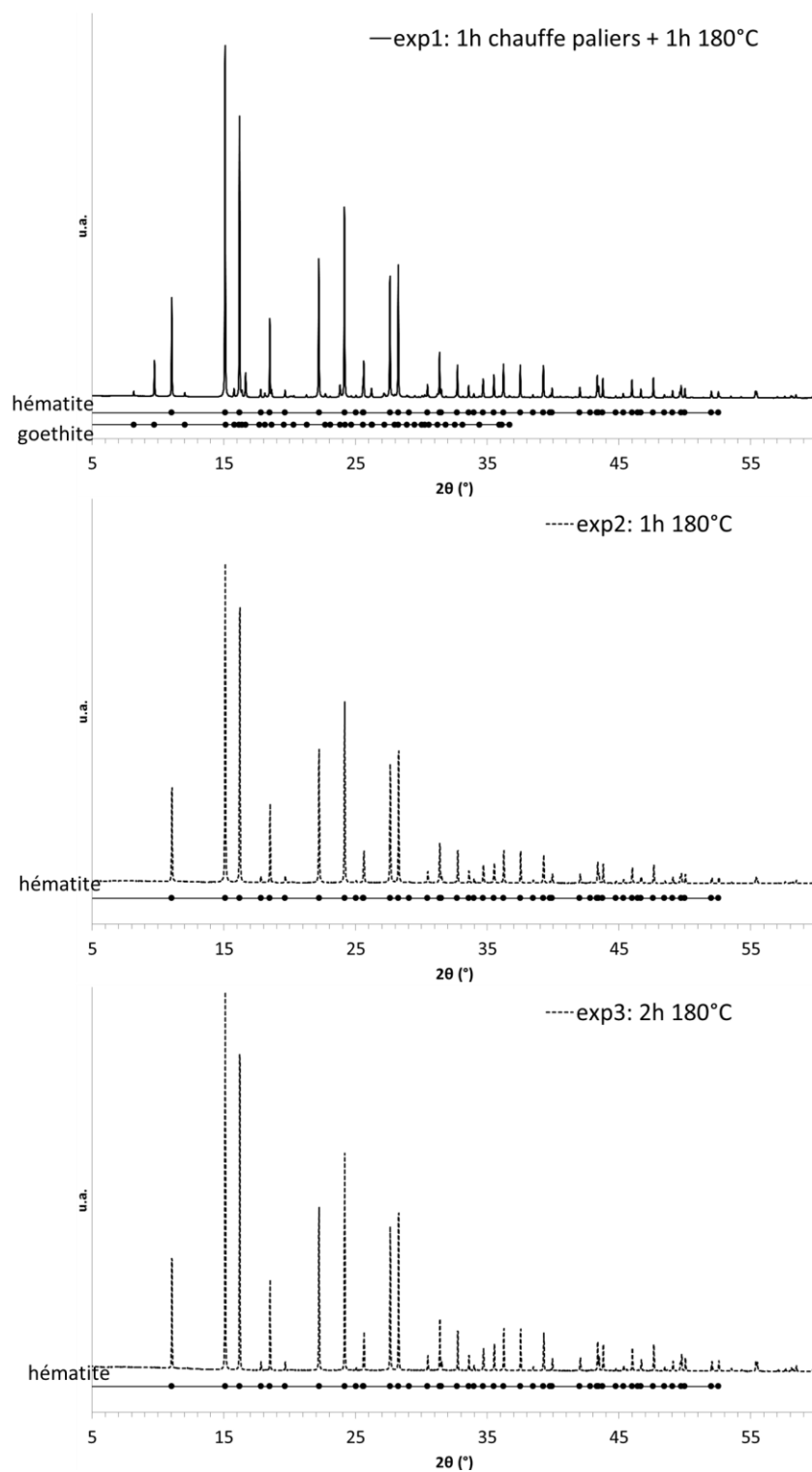


Figure 79 : Diagrammes de diffraction X haute résolution obtenus à l'issue du traitement de l'akaganéite synthétique avec et sans palier de température lors du traitement subcritique.

Lorsqu'aucun palier de température n'est appliqué, l'échantillon se transforme intégralement en hématite à la fois après une et deux heures de traitement.

ii. Influence de la durée de traitement sur la phase formée

Nous avons pu voir précédemment que l'akaganéite de synthèse se transforme intégralement en hématite après quelques minutes en conditions de traitement subcritiques à 180°C. Dans ce paragraphe, l'évolution morphologique des particules d'hématite lors du traitement est étudiée en fonction de la durée appliquée. La Figure 80 présente les clichés MEB-SE des phases d'akaganéite synthétiques traitées en autoclave HP-HT à 180°C et 35 bar sans rampe de température après 54, 129 et 460 minutes.

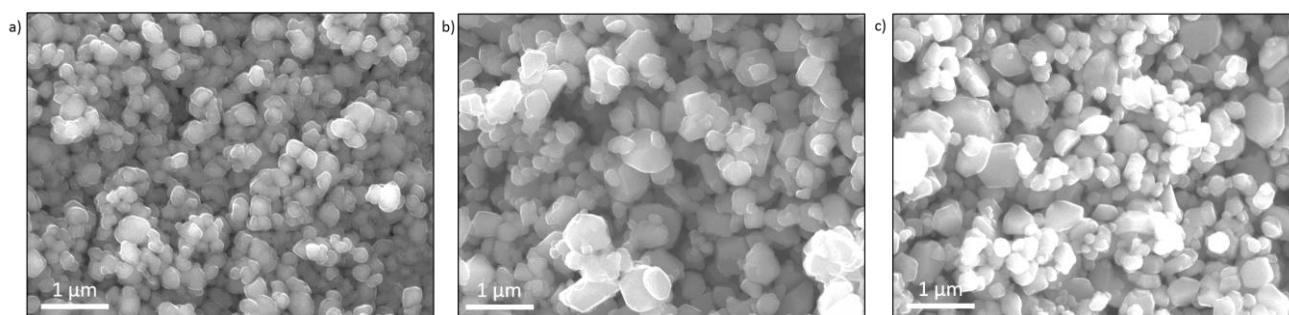


Figure 80 : Morphologies de grains d'hématite issus de la transformation de l'akaganéite synthétique pour différentes durées de traitement, a) après 54 minutes, b) après 129 minutes, c) après 460 minutes, MEB-SE.

Les particules d'hématite formées à l'issue de la transformation de l'akaganéite de synthèse présentent une morphologie identique pour chacune des durées de traitement appliquées (entre 54 minutes et 460 minutes dans le cas présent). De forme arrondie, elles présentent en revanche des tailles variables. La mesure des tailles de particules à partir des images obtenues par microscopie électronique à balayage est présentée sur la Figure 81.

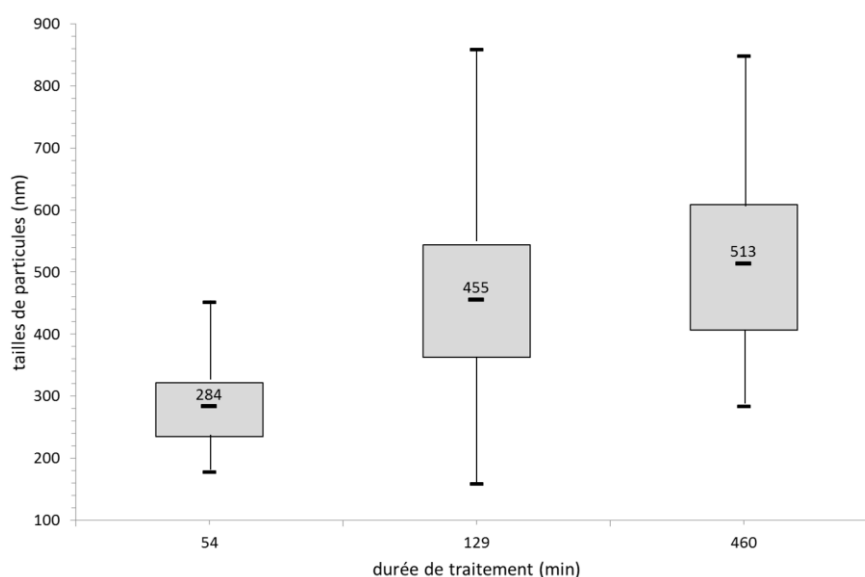


Figure 81 : Tailles de particules d'hématite formée à l'issue de la transformation de l'akaganéite de synthèse en conditions subcritiques, Mesures effectuées à partir des clichés MEB.

La taille moyenne des particules d'hématite augmente avec la durée du traitement de 284 nm pour 54 minutes de traitement à 513 nm après un traitement de 460 minutes. Si une augmentation générale de la taille de particules entre 54 et 129 minutes est notée, la distribution en tailles de particules est également élargie. Après 460 minutes de traitement, la taille moyenne des particules augmente légèrement alors que la distribution en tailles de particules diminue. Si l'augmentation générale de la taille des particules d'hématite formée est plus faible, les particules de plus petites tailles (< 250 nm) ne sont plus présentes après 460 minutes de traitement. Le traitement ayant lieu en système fermé, l'augmentation de la taille des particules peut alors provenir de la dissolution des plus petits nuclei formés lors de la transformation de l'akaganéite.

iii. Bilan

En conditions de traitement subcritiques à 180°C, l'akaganéite synthétique se transforme en hématite en quelques minutes (moins de 10 minutes). L'étude de sa transformation in-situ lors de l'application de paliers de température au protocole expérimental a montré que l'hématite apparaît entre 120 °C et 150 °C. De plus, si cette expérience a permis d'identifier la gamme de températures dans laquelle peut se former la phase d'hématite, l'analyse post-traitement par diffraction des rayons X a montré que la présence d'une chauffe lente conduit à la formation d'un mélange goethite – hématite. Les tests effectués sans rampe de chauffe progressive montrent que seule l'hématite se forme à 180°C suite à la transformation de l'akaganéite synthétique en conditions subcritiques.

Enfin, considérant l'évolution de la phase formée (l'hématite) suite à la transformation de l'akaganéite synthétique à 180°C en système fermé, la morphologie des particules est conservée quelle que soit la durée de traitement mais que leur taille augmente avec le temps. La distribution en taille de particules est plus importante avec l'augmentation de la durée de traitement avec cependant une disparition des particules de plus petites tailles pour la durée de traitement la plus longue.

2. Transformation de l'akaganéite archéologique

Nous avons vu précédemment que l'akaganéite synthétique se transforme rapidement en conditions de traitement subcritiques (moins de 10 minutes). L'étude de cette phase a permis de comprendre l'impact de certains paramètres sur la thermodynamique du système transformé. L'étude à présent de la phase d'akaganéite archéologique qui présente une réactivité plus représentative des phases présentes au sein des profils de produits de corrosion archéologique permet d'aborder les premières étapes de sa transformation et d'apporter des éléments de réponse sur les mécanismes mis en jeu lors du processus de stabilisation subcritique.

i. Description du système

Dans cette partie, des échantillons d'akaganéite archéologique empastillés ont été étudiés à différentes durées de traitement dans les mêmes conditions.

Avant traitement, un échantillon de référence est étudié en coupe transversale afin de servir d'élément de comparaison dans les analyses présentées ci-après. La Figure 82 présente la coupe transversale d'un échantillon d'akaganéite archéologique non traité et poli au diamant 1 μm observée en microscopie optique et électronique à balayage.

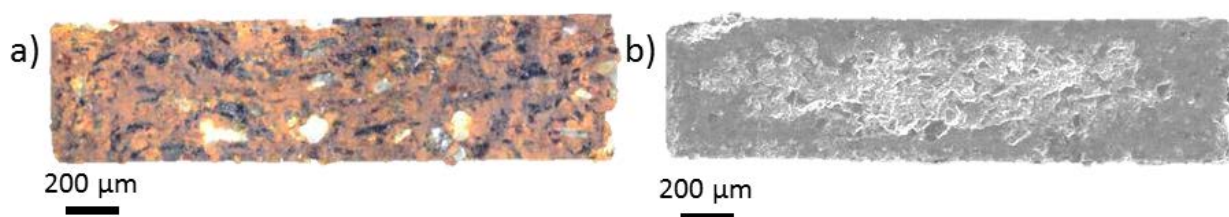


Figure 82 : Coupes transversales d'un échantillon d'akaganéite archéologique non traité, a) MO, b) cliché MEB-SE.

La pastille semble homogène et présente une coloration orangée en microscopie optique. Elle présente néanmoins des particules blanches correspondant à des grains de quartz. L'observation MEB de la coupe transversale de l'échantillon présente une coque d'une épaisseur d'environ 150 μm plus dense ainsi que des agglomérats positionnés aléatoirement dans la pastille. Il semble que le pastillage de la phase d'akaganéite archéologique induit une zone plus compacte tout autour de l'échantillon laissant une porosité globale plus importante au cœur de la pastille.

Ces pastilles ont été traitées dans l'autoclave HP-HT en système fermé pour des durées allant de 2 à 120 minutes pour une température de 180°C atteinte en quelques secondes et sous une pression de 35 bars.

Dans un premier temps, l'étude quantitative globale, menée sur les échantillons traités à différents stades du processus, est présentée. Puis, les résultats obtenus localement en surface des échantillons ou en coupe transversale sont présentés. L'hétérogénéité de distribution des phases présentes au sein des échantillons

d'akaganéite archéologique traités à différentes durées est alors prise en compte. Enfin, l'étude structurale de la phase d'akaganéite à différents stades du traitement est présentée.

ii. Evolution quantitative globale

Afin de déterminer et de quantifier les phases en présence à différentes durées de traitement, des analyses par diffraction des rayons X ont été menées sur une sélection d'échantillons traités, sur la ligne de lumière DiffAbs au Synchrotron SOLEIL. La Figure 83 présente le taux d'akaganéite ainsi que celui de l'hématite évalués au sein des échantillons pour des durées de traitement de 15 minutes à 2 heures.

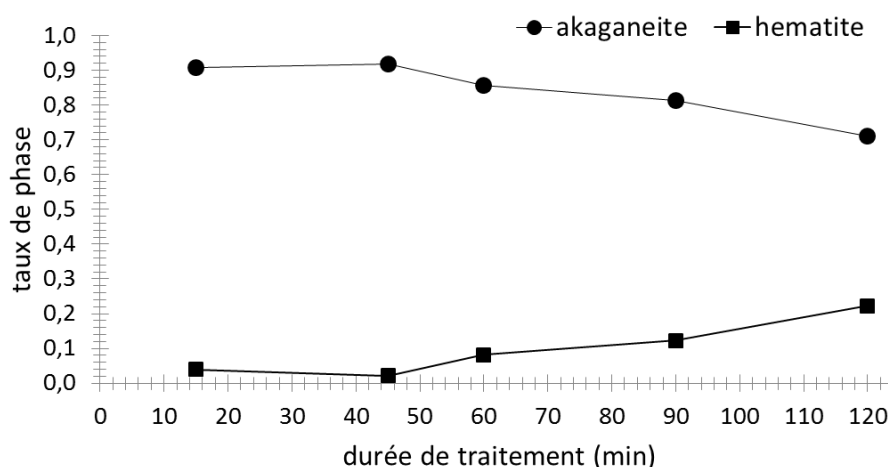


Figure 83 : Taux d'akaganéite archéologique et d'hématite formée à différentes durées de traitement en conditions subcritiques, DRX haute-résolution, (les valeurs données sont évaluées à $\pm 5\%$).

Progressivement, le taux d'akaganéite diminue pour atteindre un taux avoisinant les 70 % (m) après deux heures de traitement. En opposition, l'hématite initialement absente des échantillons se forme progressivement et atteint un teneur d'environ 25 % (m) après deux heures de traitement. Il est donc observé que l'akaganéite est encore majoritaire au sein des échantillons partiellement traités.

Les pastilles d'akaganéite archéologique se transforment progressivement en hématite au cours du traitement subcritique. Cependant l'analyse globale des échantillons ne permet pas de prendre en compte l'hétérogénéité de distribution de l'hématite au sein de ceux-ci. Pour cela, les échantillons traités (de 2 minutes à 120 minutes) sont étudiés en coupe transversale.

iii. Analyses locales de la coupe transversale

1. Nature et distribution des phases

Tout d'abord, on rappelle que l'hématite n'est pas détectée par les analyses DRX globales menées sur l'échantillon traité 2 minutes en conditions subcritiques du fait de la trop faible proportion de la phase. Pourtant, l'hématite est localement détectée par microspectrométrie Raman. La Figure 84 présente la coupe transversale de la pastille observée par microscopie optique et associée à des pointés Raman obtenus

localement sur l'échantillon. Ceci montre ainsi l'intérêt d'étudier de façon complémentaire, des échantillons à différentes échelles d'analyses.

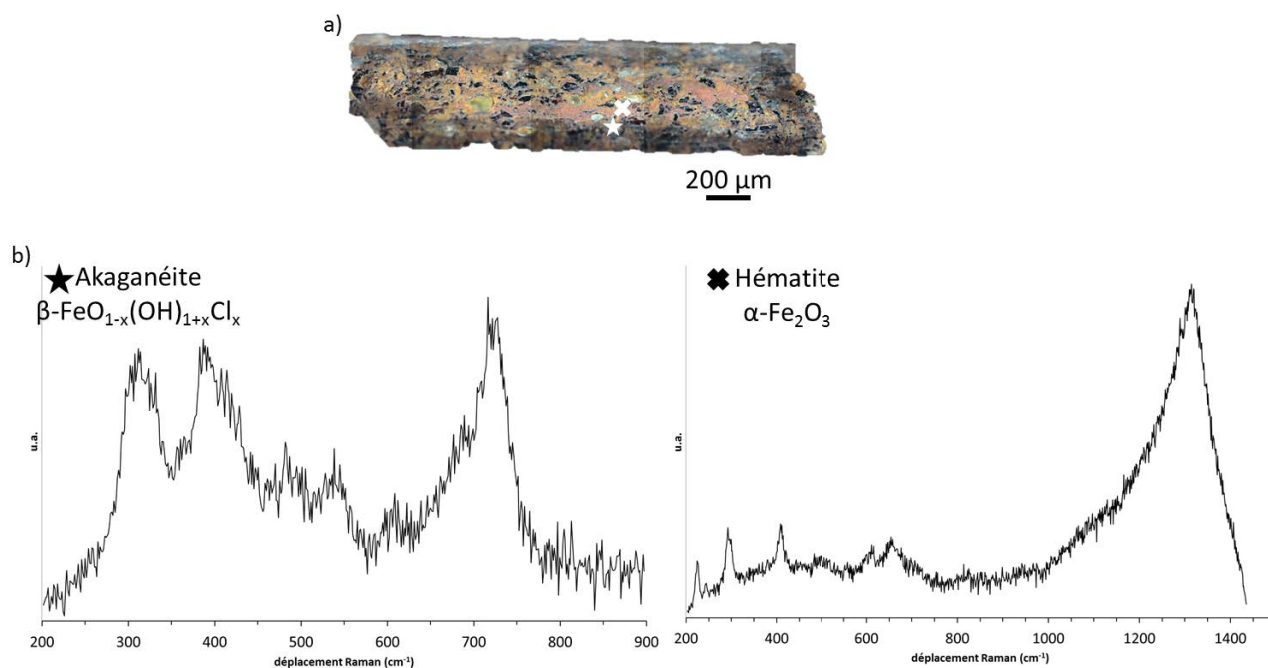


Figure 84 : Coupe transversale de l'échantillon d'akaganéite archéologique traitée 2 minutes à 180 °C, a) MO, b) pointés spectrométrie Raman.

La distribution des phases présentes au sein des échantillons d'akaganéite archéologique partiellement transformée est observée de façon similaire sur l'ensemble des pastilles traitées entre 2 et 120 minutes. Une cartographie en coupe transversale par microspectrométrie Raman de l'échantillon traité 120 minutes est présentée ci-après dans la Figure 85. Ces résultats sont représentatifs de ceux obtenus sur l'ensemble des échantillons traités entre 2 et 120 minutes.

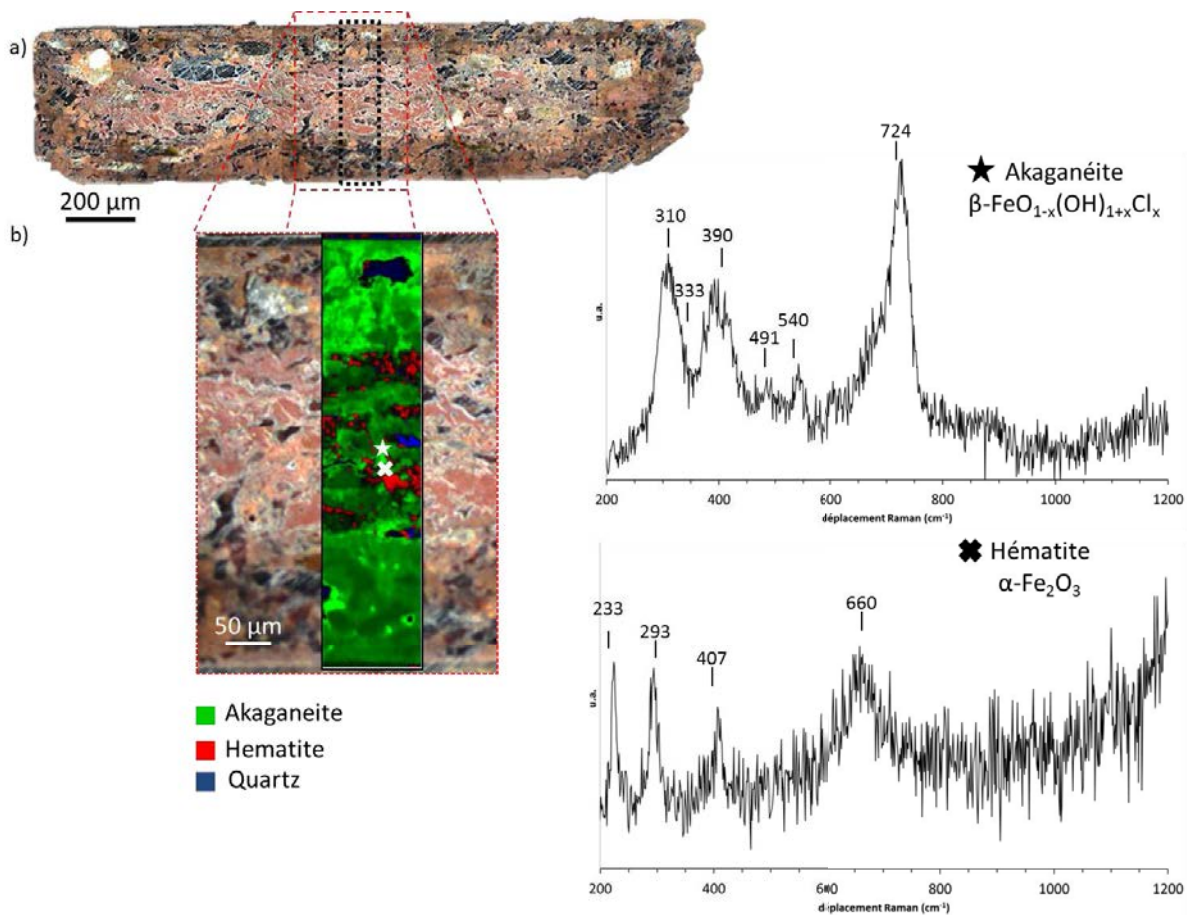


Figure 85 : Coupe transversale de l'échantillon d'akaganéite archéologique traité 120 minutes à 180°C en conditions subcritiques, a) MO, b) cartographie et pointés par spectrométrie Raman.

L'observation par microscopie optique de la coupe transversale de l'akaganéite partiellement traitée 120 minutes montre la présence d'une coloration rouge au cœur de l'échantillon (Figure 85a). L'analyse par microspectrométrie Raman de la même zone (Figure 85b) montre la présence d'hématite localisée au centre de la pastille sur une épaisseur d'environ 200 μm. L'akaganéite reste présente en pourtour de la pastille sur une épaisseur irrégulière d'environ 150 μm ainsi que par amas irréguliers au centre de la pastille. Très localement, des zones de goéthite et des grains de quartz sont répartis aléatoirement sur l'ensemble de l'échantillon.

Les pastilles d'akaganéite archéologique, partiellement traitées entre 2 et 120 minutes, ne sont donc pas totalement transformées dans les conditions de traitement appliquées. Dans la suite de cette partie, l'akaganéite archéologique encore présente au sein des échantillons est étudiée plus particulièrement.

2. Répartition en composition élémentaire

L'étude en coupe transversale des échantillons traités entre 2 et 120 minutes par MEB-EDS a permis de quantifier les éléments majoritaires, Fe, O, Cl. Pour cela, la Figure 86 présente le profil de composition élémentaire EDS obtenu sur un échantillon traité durant 120 minutes en conditions subcritiques dans la zone précédemment analysée par microspectrométrie Raman (Figure 85). La quantification élémentaire est obtenue en moyennant le signal obtenu sur des rectangles de 12 μm de largeur et 50 μm de longueur. Le rectangle blanc en pointillés de la Figure 86a représente la zone quantifiée.

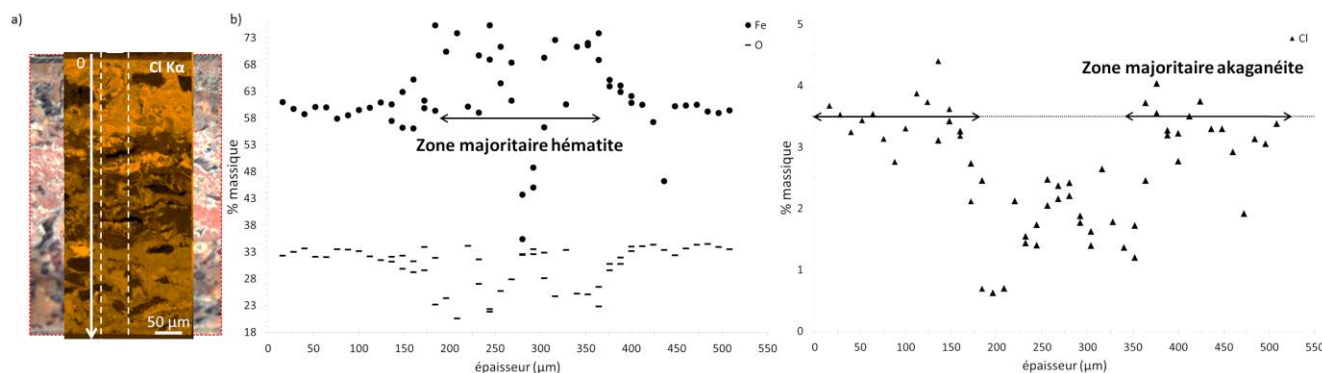


Figure 86 : Coupe transversale de l'échantillon d'akaganéite archéologique traité 120 minutes à 180°C en conditions subcritiques, a) cartographie EDS de répartition du Cl, b) profils de composition EDS (Fe, O, Cl).

La cartographie de répartition élémentaire du Cl obtenue sur l'ensemble de la coupe transversale montre que celui-ci est situé essentiellement en bordure de pastille et localement au centre. Par comparaison avec la cartographie Raman de la Figure 85, les zones dépourvues de chlore correspondent aux zones d'hématite et présentent une composition massique avoisinant les 70 % (m) à 75 % (m) en fer et entre 25% (m) et 30 % (m) en oxygène. Enfin, les zones chlorurées à un taux d'environ 3,5 % (m) correspondent bien aux zones où l'akaganéite a été détectée par microspectrométrie Raman.

Cette même quantification a été appliquée pour l'ensemble des échantillons traités entre 2 et 120 minutes. En sélectionnant les zones correspondant à la phase d'akaganéite archéologique résiduelle non transformée, le taux de chlore moyen présent au sein de la phase d'akaganéite archéologique est évalué. Les résultats obtenus sont présentés en Figure 87.

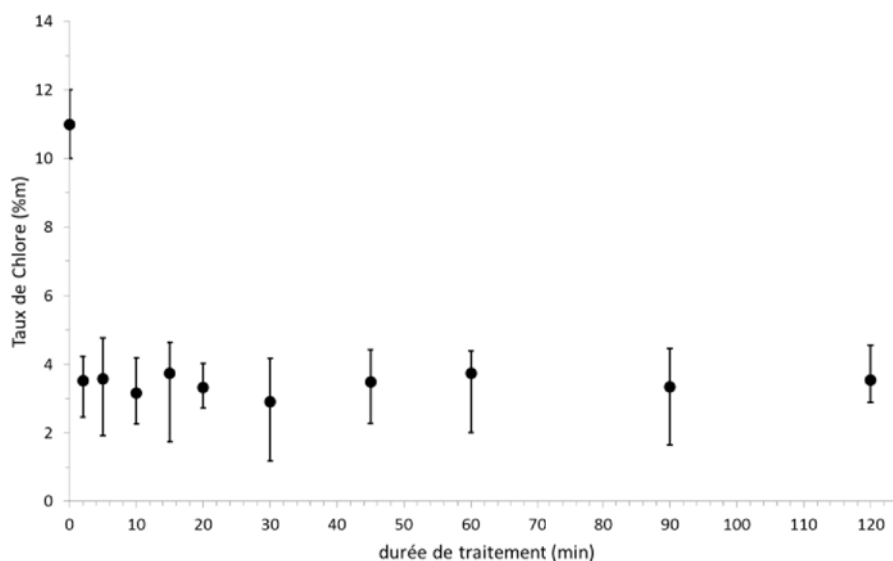


Figure 87 : Taux de Chlore présent au sein des pastilles d’akaganéite archéologique traitées en fonction de la durée de traitement, MEB-EDS.

Si l’akaganéite avant traitement peut atteindre un taux de chlore de 12 %(m) en moyenne, l’ensemble des échantillons d’akaganéite archéologique non transformés par le traitement partiel en conditions subcritiques présente un taux de chlore de 3,5 %(m) en moyenne dès deux minutes. Ensuite, ce taux reste inchangé pour l’ensemble des durées de traitement appliquées.

3. Interface de transformation

Afin de mieux comprendre l’interface entre ces zones d’akaganéite archéologique et les zones d’hématite néoformées, un profil a été effectué en microspectrométrie Raman au niveau d’une interface de transformation de l’échantillon traité 120 minutes. Cette analyse est couplée à la cartographie de distribution élémentaire obtenue par analyses EDS permettant d’obtenir un profil de composition en chlore sur la zone d’intérêt. Les résultats sont présentés dans la Figure 88. La Figure 88a présente un cliché MEB de la zone étudiée associé à la cartographie de distribution en Cl obtenue par analyses EDS. Le profil de composition massique en Cl réalisé sur 20 μm avec un pas de 1 μm est présenté en Figure 88b. Enfin, les spectres Raman associés et obtenus également avec un pas de 1 μm sur la même zone sont observés en Figure 88c.

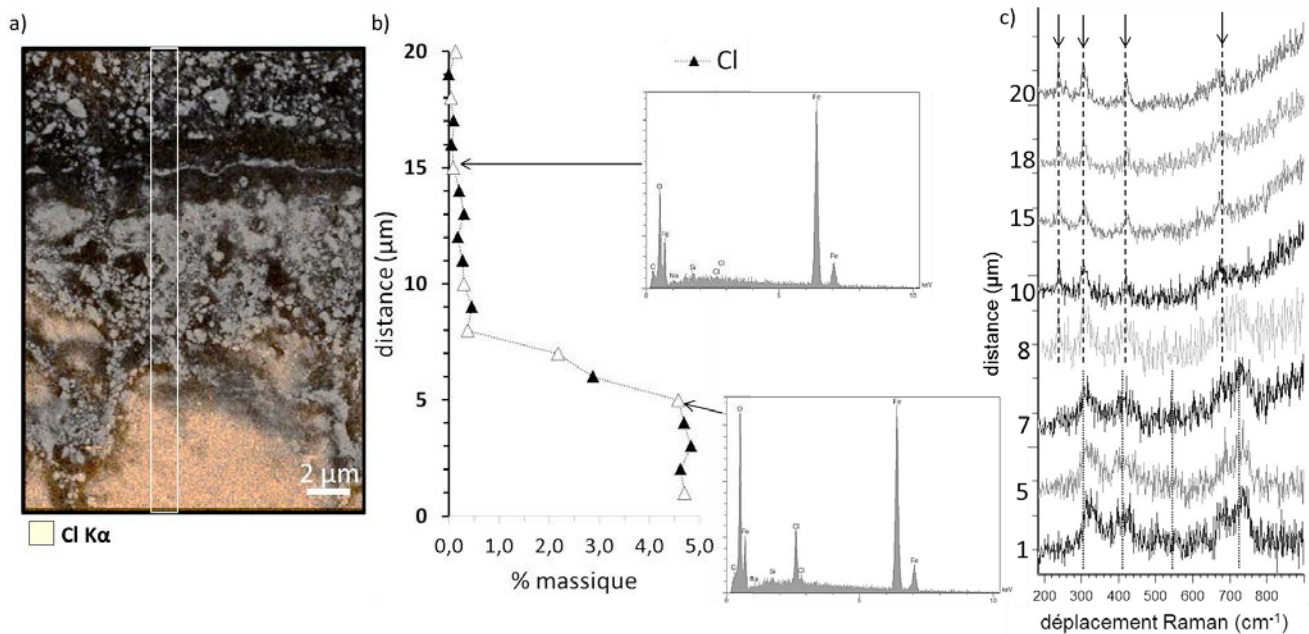


Figure 88 : Interface de transformation de l'akaganéite archéologique en hématite, a) cliché MEB-BSE, et cartographie de répartition élémentaire du Cl, b) profil de distribution du taux de chlore massique, EDS (1 x 1 µm²), c) profil de distribution de phases, spectrométrie Raman.

tout d'abord que le chlore est détecté à un taux massique d'environ 4,5 %(m) uniquement sur la zone dense identifiée sur le cliché MEB présenté en Figure 88a. La zone intermédiaire ne présente pas de chlore, le premier pic de chlore détecté est identifié au point 5 µm du profil comme le montre le spectre EDS de la Figure 88b. Les spectres Raman correspondants à certains points du profil de composition (triangles vides) sont présentés sur la Figure 88c. La zone chlorurée correspond à un signal d'akaganéite seule (points 1 et 5). Ensuite une zone intermédiaire est identifiée notamment sur les spectres 7 et 8 où les pics d'hématite (235 cm⁻¹ et 673 cm⁻¹) s'ajoutent à ceux de l'akaganéite. Enfin, dans la zone supérieure correspondant aux grains nouvellement formés, seule l'hématite est détectée (points 10, 15, 18 et 20).

iv. Morphologies de transformation de l'akaganéite archéologique

Il a été montré précédemment que la phase d'akaganéite archéologique se transforme progressivement en hématite au cours du traitement en conditions subcritiques. On s'intéresse à présent à son évolution morphologique plus particulièrement aux interfaces de transformation pour les échantillons traités entre 2 et 120 minutes lors du processus subcritique.

L'akaganéite archéologique non traitée présente des particules allongées d'environ 1 µm de longueur et de l'ordre de 170 nm de largeur. Le pastillage des échantillons a induit la formation d'agglomérats de particules d'akaganéite plus ou moins denses. Dans un premier temps, il s'agit d'identifier si ces zones plus agglomérées ont été favorisées par l'application du traitement en conditions subcritiques. Pour cela, les surfaces correspondant aux zones agglomérées pour l'ensemble des pastilles traitées ont été comptabilisées.

Ces zones agglomérées restent présentes pour l'ensemble de la durée du traitement. En revanche, dans les zones peu agglomérées, on observe une évolution morphologique particulière des baguettes d'akaganéite dues à sa transformation progressive.

Pour les durées de traitement les plus courtes (entre 2 et 45 minutes) les particules d'akaganéite sont facilement identifiées. La Figure 89 présente des clichés MEB obtenus en contraste chimique sur les pastilles traitées 10 et 20 minutes.

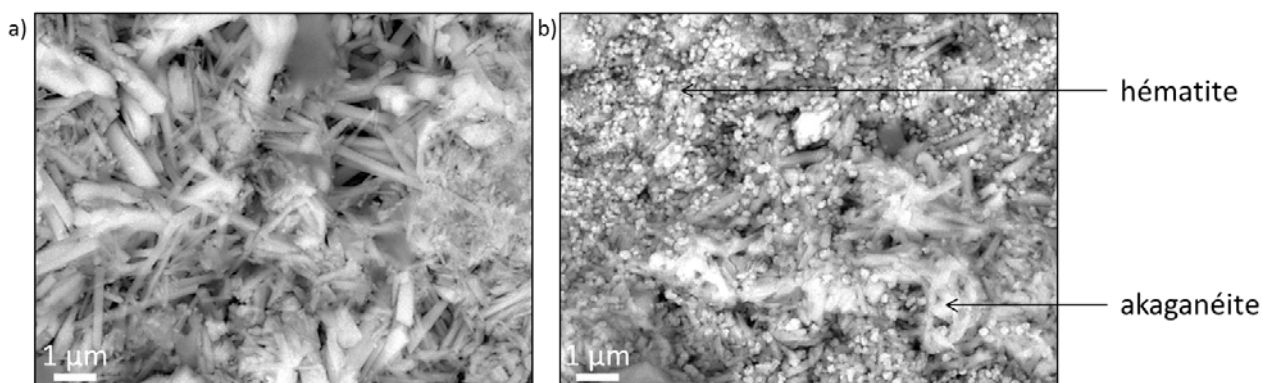


Figure 89 : Morphologies de particules, akaganéite archéologique après traitement subcritique partiel, a) à 10 minutes, b) à 20 minutes, clichés MEB-BSE.

Des baguettes plus ou moins épaisses sont observées sur la Figure 89a. La Figure 89b présente deux types de particules, des baguettes d'akaganéite et des particules isotropes de dimensions très inférieures à 1 µm. Ces particules sont essentiellement localisées au cœur des pastilles analysées et correspondent à l'hématite formée.

Après 45 minutes de traitement, la morphologie initiale des baguettes d'akaganéite n'est que peu observée dans l'ensemble des pastilles. La Figure 90 présente des clichés MEB obtenus par contraste chimique au sein de l'échantillon traité 90 minutes en conditions subcritiques au niveau d'une interface de transformation de l'akaganéite archéologique en particules d'hématite.

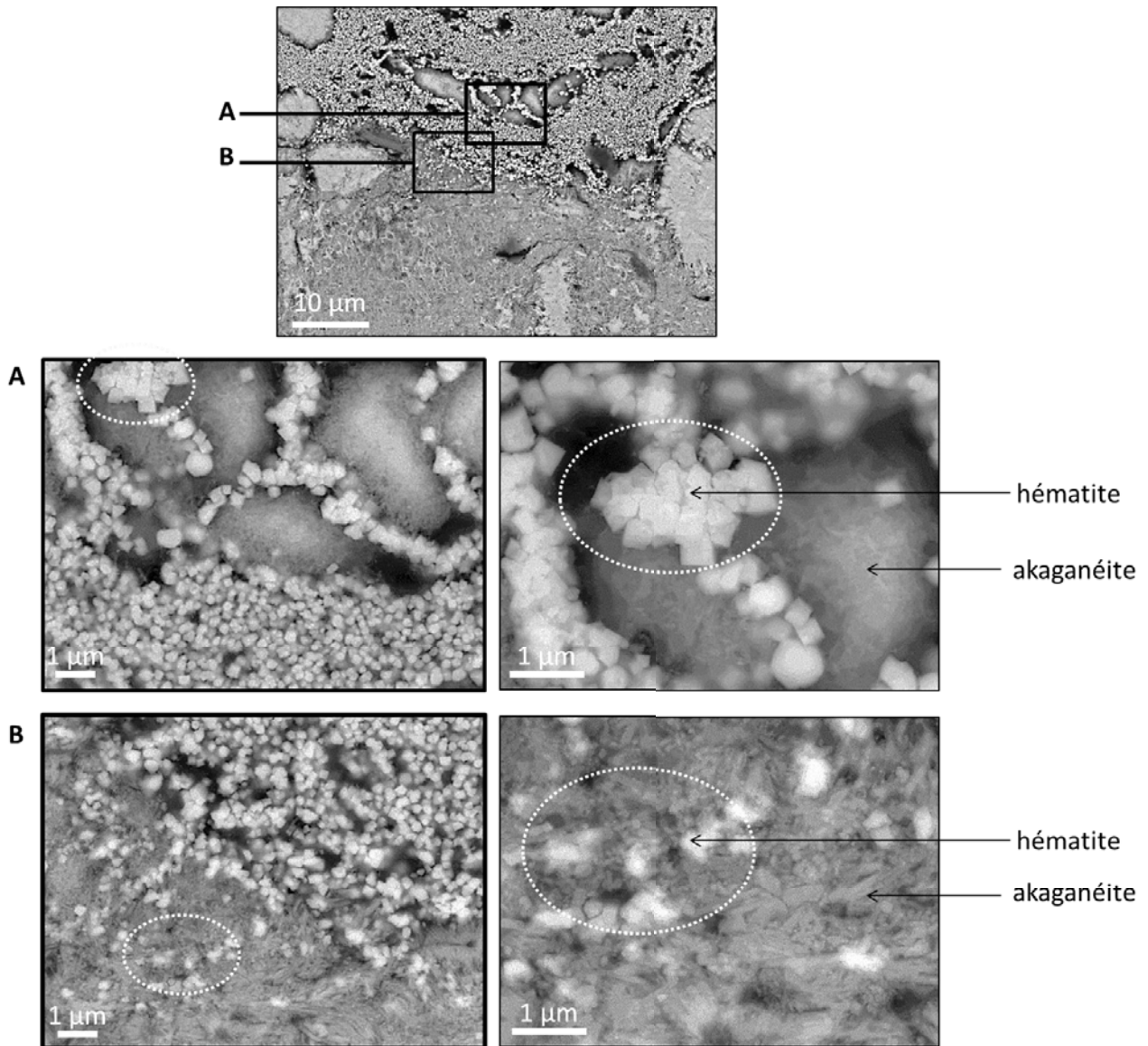


Figure 90 : Interfaces de transformation de l'akaganéite archéologique dans une zone peu dense, à 90 minutes de traitement, clichés MEB-BSE.

Dans les deux zones identifiées, des baguettes d'akaganéite très fines (< 100 nm de large) sont présentes. Des particules d'hématite de forme cubique plus ou moins bien définies se sont formées. Ces particules sont de tailles variables de l'ordre de quelques centaines de nanomètres. Ces particules néoformées ne sont pas attenantes à celles de l'akaganéite archéologique et que des chemins de formation sont observés au sein des zones de particules en baguettes fines.

Pour les longues durées de traitement, la phase d'akaganéite est identifiée majoritairement au niveau de zones plus denses. La Figure 91 présente une interface entre une zone dense d'akaganéite et une zone d'hématite néoformée, observée dans l'échantillon traité 90 minutes en conditions subcritiques.

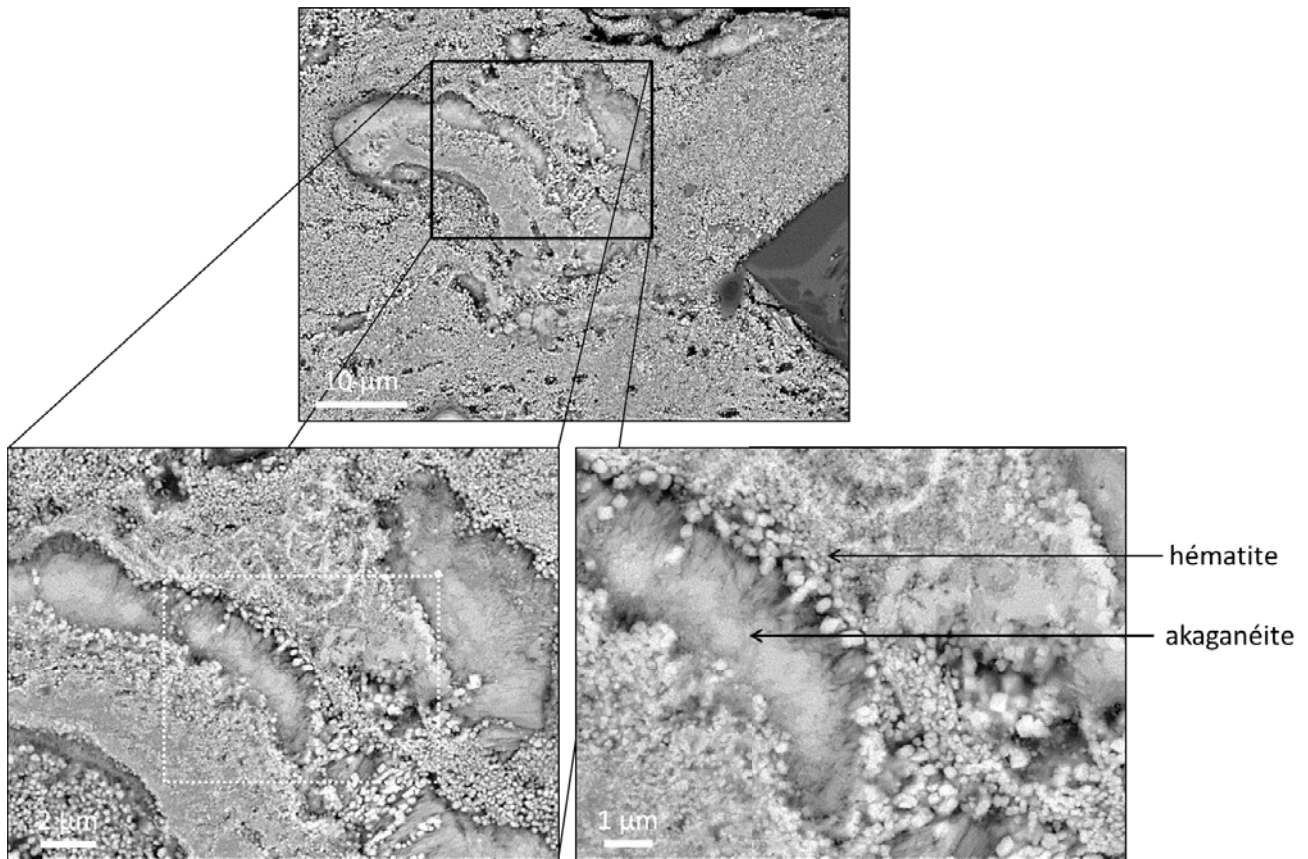


Figure 91 : interface de transformation de l'akaganéite archéologique dans une zone dense, à 90 minutes de traitement, cliché MEB-BSE.

L'interface présentée sur les clichés MEB de la Figure 91 montre la présence de particules denses de tailles irrégulières correspondant à la phase d'hématite en contact avec une zone d'akaganéite en cours de transformation.

Ces zones plus agglomérées présentent une surface développée moins importante que les zones plus poreuses de l'échantillon. Leur réactivité étant plus faible, leur transformation au contact de la solution de traitement est plus lente.

Les résultats ont montré que la phase d'akaganéite évolue morphologiquement et chimiquement avant sa transformation en hématite lors du processus subcritique. On cherche alors à obtenir les informations structurales pour ces deux phases à différents stades du traitement.

v. Evolution structurale des phases à l'échelle micrométrique

1. Evolution structurale de l'akaganéite archéologique

Dans cette partie, on présente l'évolution des paramètres de mailles et les tailles de cristallites de l'akaganéite archéologique au cours du traitement appliqué à 180°C durant 2 à 120 minutes. Des diagrammes de diffraction haute résolution ont été obtenus sur les mélanges de phases pour certaines durées de traitement. Un affinement de Rietveld permet d'atteindre les paramètres de maille de la phase d'akaganéite archéologique en cours de transformation. Comme il a été montré précédemment, si la composition élémentaire de l'akaganéite archéologique reste homogène quel que soit l'échantillon, celle-ci présente différentes morphologies de transformation. Les résultats présentés ci-après correspondent donc à une valeur moyenne et globale de la phase d'akaganéite archéologique non transformée.

Tableau 23 : Paramètres de maille de l'akaganéite archéologique en fonction de la durée de traitement subcritique, DRX haute résolution, affinement de Rietveld.

Durée de traitement (min)	a (Å)	b (Å)	c (Å)	β (°)	V (Å ³)	Rp (%)
120	10,375	3,018	10,50	90,57	328,9	3,82
90	10,384	3,020	10,51	90,58	329,7	3,93
60	10,373	3,019	10,49	90,56	328,9	4,34
45	10,378	3,021	10,50	90,54	329,3	3,96
15	10,363	3,019	10,491	90,59	328,3	5,55
0	10,482	3,026	10,583	90,27	335,7	5,09
incertitude	+/- 0,001			+/- 0,01	+/- 0,1	

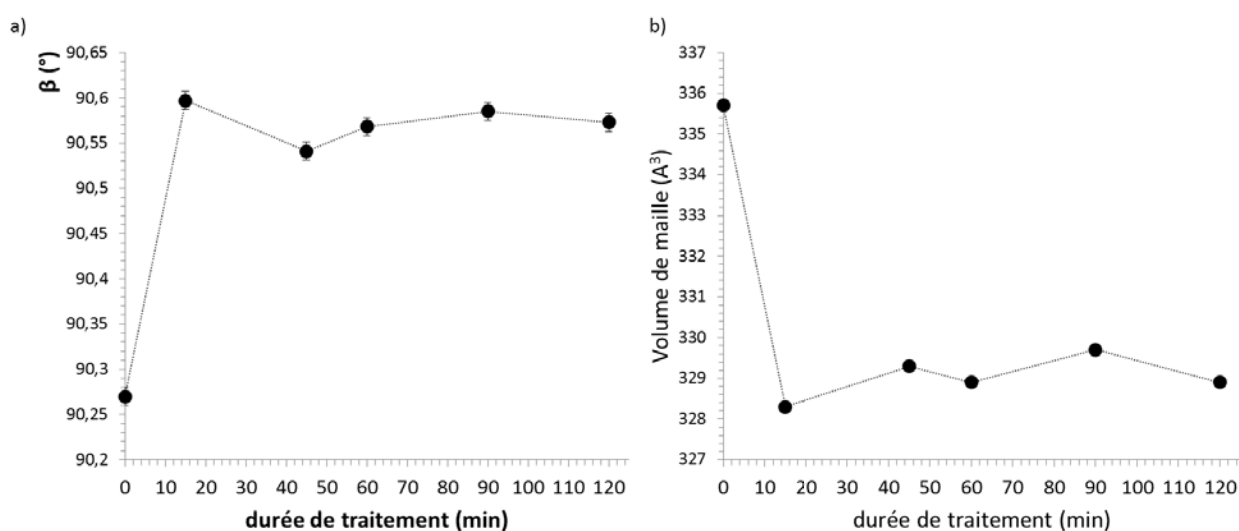


Figure 92 : Evolution des paramètres de maille cristalline de l'akaganéite archéologique à différents stades du traitement subcritique, a) β , b) Volume de maille cristalline (Å³), DRX-haute résolution et affinement de Rietveld.

On observe que l'angle β de la maille cristalline dans le système monoclinique 12/m de l'akaganéite est augmenté de 0,4° entre l'état initial et après 15 minutes de traitement. Ensuite, pour les durées de

traitement de 60, 90 et 120 minutes, l'angle reste stable. Les paramètres de maille a, b et c diminuent, ce qui impliquent la diminution du volume de maille cristalline de $335,7 \text{ \AA}^3$ avant traitement à $328,9 \text{ \AA}^3$ après transformation partielle quelle que soit la durée appliquée. Ces résultats montrent que la maille de l'akaganéite est contractée, dans le sens de la longueur et de la largeur du canal de la phase, et que cette observation est corrélée à un plus faible taux de chlore après l'application du processus subcritique.

A présent à l'évolution des tailles de cristallites de l'akaganéite archéologique, est décrite. Dans le cas de l'akaganéite qui présente un risque d'orientation préférentielle, les tailles de cristallites sont obtenues par le tracé des diagrammes de Williamson-Hall à partir des affinements de Rietveld des diagrammes de diffraction X. Les largeurs à mi-hauteur des pics de diffraction présentent une augmentation progressive avec l'augmentation de l'angle en 2θ . Ceci, indiquant la présence de microdéformations ne permet pas d'établir les tailles de cristallites avec la loi de Scherrer. La Figure 93 présente les valeurs de tailles de cristallites obtenues pour l'akaganéite après traitement partiel pour des durées de 15, 45, 60, 90 et 120 minutes.

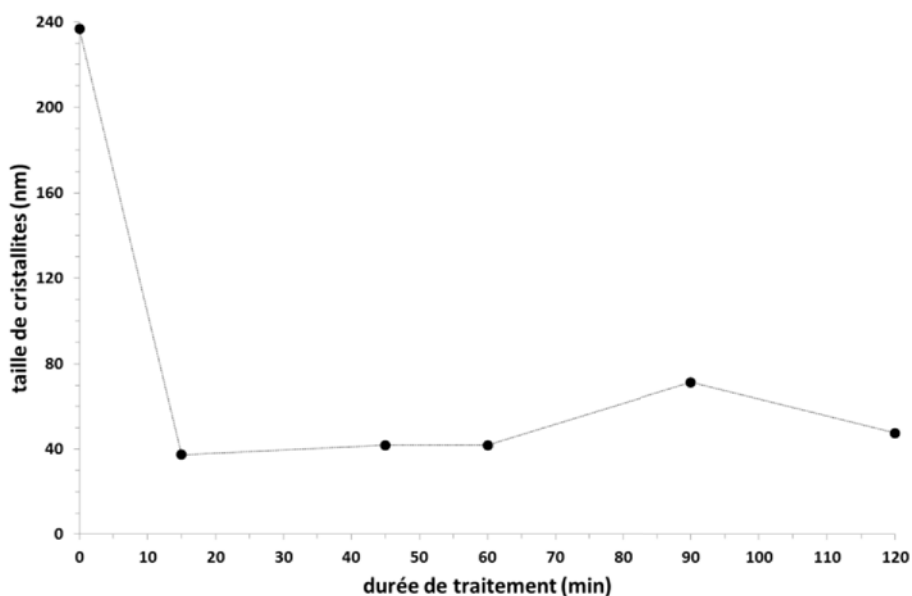


Figure 93 : Tailles de cristallites (+/- 2 nm) de l'akaganéite archéologique obtenues par le tracé des diagrammes de williamson-Hall en fonction de la durée de traitement subcritique, DRX haute résolution et affinement de Rietveld.

D'après la Figure 93, la taille des cristallites d'akaganéite est diminuée d'environ 80 % entre le moment initial et après un traitement subcritique partiel de 2 minutes. Ensuite le même ordre de grandeur (entre 30 et 60 nm) est conservé entre 15 minutes et 120 minutes de traitement.

2. Evolution de l'hématite formée

L'évolution des tailles de cristallites de la phase d'hématite issue de la transformation de l'akaganéite archéologique est obtenue à différentes durées de traitement. Ces tailles sont calculées à partir de la loi de Scherrer et des diagrammes de diffraction X haute résolution. Aucun effet de microdéformation n'est constaté, les largeurs à mi-hauteurs des pics de diffraction permettent d'établir des tailles de cristallites

homogènes et suffisamment distribuées. La Figure 94 présente les valeurs obtenues après 15, 45, 60, 90 et 120 minutes.

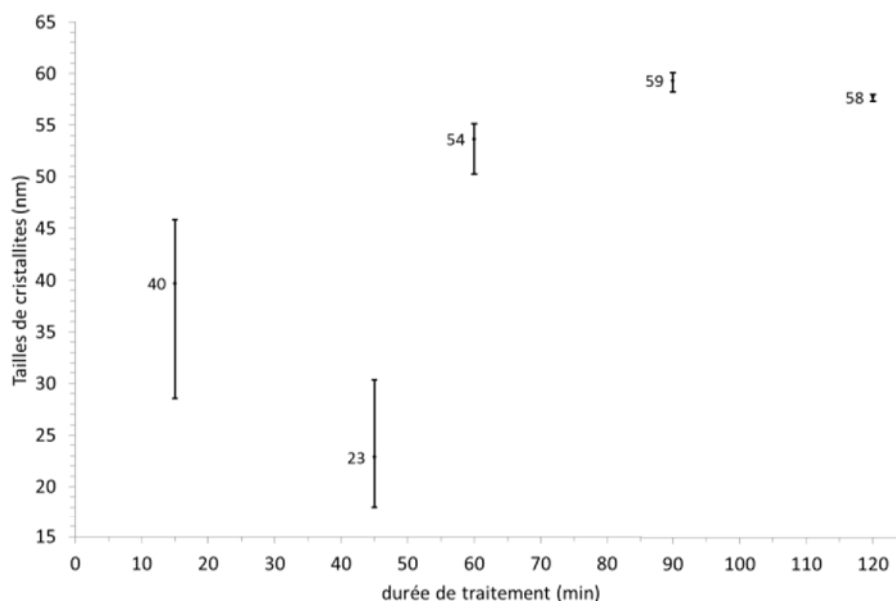


Figure 94 : Evolution des tailles de cristallites de l'hématite obtenues par la loi de Scherrer sur les diagrammes de diffraction X haute résolution (DiffAbs, SOLEIL) après affinement de Rietveld.

La taille moyenne des cristallites d'hématite augmente avec la durée de traitement appliquée. Après 15 minutes de traitement, ceux-ci sont évalués à 40 nm alors qu'après 120 minutes, leur dimension est de l'ordre de 58 nm. Par ailleurs, le point obtenu sur l'échantillon traité 45 minutes est plus faible (23 nm). Cette observation peut être liée à l'impact des autres facteurs du traitement notamment l'état de porosité de l'échantillon pouvant varier d'une pastille à l'autre. Enfin, il est également noté que la distribution en taille de particules est progressivement diminuée avec l'augmentation de la durée de traitement.

vi. Bilan

L'étude de l'akaganéite archéologique lors du traitement subcritique permet d'obtenir des informations sur les étapes de transformation d'une phase formée en conditions naturelles et plus proche de celles retrouvées au sein des profils de produits de corrosion du fer archéologique.

Plusieurs échantillons d'akaganéite archéologique ont été traités à 180°C et 35 bars pour des durées variant de 2 à 120 minutes.

Tout d'abord, l'analyse quantitative globale des échantillons par diffraction des rayons X a montré une transformation progressive en hématite jusqu'à atteindre un pourcentage d'environ 25 %(m) d'hématite après 120 minutes en conditions subcritiques. Cette analyse globale de la composition du mélange n'a pas révélé la présence d'hématite dans les plus courtes durées de traitement. Pourtant, l'analyse locale de la

distribution des phases au sein d'une pastille étudiée en coupe transversale a montré la présence de particules d'hématite issues de la transformation partielle de la phase d'akaganéite dès 2 minutes de traitement subcritique. Du fait d'une variabilité de la porosité apparente des échantillons suite à la mise en forme par pastillage des poudres traitées, l'étude de la répartition locale des phases au sein des échantillons montre que l'hématite se forme initialement dans les zones les plus poreuses.

Ensuite, concernant l'évolution physico-chimique de la phase d'akaganéite archéologique résiduelle présente au sein des pastilles traitées de 2 à 120 minutes, il a été observé que dès deux minutes de traitement, le taux massique de chlore présent au sein de la phase est en moyenne de 3,5 %(m). Celui-ci reste ensuite stabilisé jusqu'à 120 minutes de traitement. L'étude d'interfaces de transformation par la réalisation de profil en microspectométrie Raman et analyses EDS ne montre pas de gradient de concentration en chlore. Aucune concentration intermédiaire n'est détectée.

La morphologie des particules d'akaganéite archéologique initialement en forme de baguettes de l'ordre du micromètre évolue au cours du processus subcritique. Les particules se dissolvent peu à peu dans les zones les plus poreuses des échantillons empastillés. Des particules d'akaganéite en forme de baguettes effilées de plus faibles dimensions ($< 1 \mu\text{m}$) sont au contact de particules isotropes d'hématite nouvellement formées pouvant atteindre quelques centaines de nanomètres. Du fait de la variation de densité de l'échantillon, les zones de particules d'akaganéite archéologique agglomérées semblent se dissoudre plus doucement et perdurent au cours du traitement.

Suite aux observations morphologiques, les caractéristiques structurales de la phase d'akaganéite archéologique ont été déterminées à différentes durées de traitement. Une diminution du volume de maille de la phase d'akaganéite résiduelle montre une contraction de celle-ci dans les deux directions des canaux de la structure de l'akaganéite. Ce phénomène est potentiellement dû à l'évacuation d'une partie du chlore présent. De même, les tailles de cristallites d'akaganéite sont diminuées par la dissolution de la phase au cours du traitement.

Enfin, les tailles de cristallites de l'hématite néoformées augmentent en moyenne avec la durée de traitement montrant ainsi un phénomène de croissance de la phase.

Chapitre 4 :

Discussion

Chapitre 4 : Discussion

L'ensemble des résultats obtenus et présentés au chapitre 3 permettent de comprendre les phénomènes de transformation mis en jeu lors de traitements en conditions subcritiques. Dans un premier temps, le bilan des expériences menées sur les transformations des faciès de corrosion conduit à formuler des hypothèses quant à l'impact de la nature chimique du précurseur sur la transformation de phases. Ensuite, les transformations de phases observées sur les systèmes simplifiés mettent en évidence des différences de réactivités dues à leur nature physico-chimiques. Enfin, une dernière partie de cette discussion est consacrée à l'apport de la technique de stabilisation en conditions subcritiques pour la conservation d'objets archéologiques ferreux.

1. Bilan des transformations de phases en conditions de traitement subcritique

L'étude d'un corpus d'objets issus d'environnements archéologiques variés a mis en évidence, lors du traitement subcritique, un ensemble de transformations dépendantes de la nature des phases de produits de corrosion formées en contexte archéologique.

Quatre profils ont été étudiés avant et après traitement subcritique. Les échantillons sont représentatifs des objets soumis aux processus de stabilisation du fait de la présence de phases réactives et instables lors du stockage des objets à l'air sans contrôle des conditions de température ou d'humidité relative. Trois profils, issus de fouilles sous-marines et terrestres, contiennent des phases. Le quatrième profil étudié, issu du site subaquatique Arles Rhône 3, permet de conforter et de compléter les observations sur les hypothèses de mécanismes de transformations des couches de produits de corrosion liés au traitement subcritique. Comme il a été montré au chapitre 1.1, lors de précédentes études, les profils de produits de corrosion formés en milieu archéologique dépendent directement des conditions environnementales du site. Leur évolution physico-chimique au cours d'un stockage en sortie de fouilles mais surtout lors de processus de stabilisation est liée à la nature et aux morphologies des phases en présence dans les couches de produits de corrosion.

Dans un premier temps, l'étude de la transformation de couches de produits de corrosion archéologiques a mis en évidence l'effet de la nature de la phase d'origine sur la phase néoformée. Ensuite, grâce à l'étude des morphologies des couches de produits de corrosion transformées, des hypothèses sur les mécanismes de leur transformation ont pu être formulées.

1. Influence du degré d'oxydation des phases d'origine sur la nature de la transformation

i. Systèmes archéologiques

Les transformations de phases observées au sein des profils de produits de corrosion archéologiques lors d'un traitement en conditions subcritiques sont résumées dans le Tableau 24 ci-dessous.

Tableau 24 : Nature chimique des phases avant et après transformations lors du traitement subcritique, des profils de produits de corrosion archéologiques, en gras : élément majoritaire.

Milieu archéologique	Phases majoritaires présentes dans les CPC <u>initiales</u>	Degré d'oxydation du fer	Phases majoritaires présentes dans les CPC <u>transformées</u>	Degré d'oxydation du fer
Sous – marin	$\beta\text{-Fe}_2(\text{OH})_3\text{Cl}$	Fe II	Fe_3O_4	Fe II / Fe III
Subaquatique (eau douce)	$\text{Fe}_2(\text{OH})_2\text{CO}_3$ FeCO_3 FeS_2, FeS	Fe II	Fe_3O_4	Fe II / Fe III
	$\text{Fe}_3\text{S}_4, \text{Fe}_3\text{O}_4$	FeII / FeIII	FeS_2	Fe II
Sous – marin stocké à l'air	$\beta\text{-FeO}_{1-x}(\text{OH})_{1+x}\text{Cl}_x$ $\alpha\text{-FeOOH}$	Fe III	$\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ $\alpha\text{-FeOOH}$	Fe III
Terrestre	$\beta\text{-Fe}_2(\text{OH})_3\text{Cl}$ Fe_3O_4	Fe II FeII / Fe III	Fe_3O_4	Fe II / Fe III
	$\beta\text{-FeO}_{1-x}(\text{OH})_{1+x}\text{Cl}_x$ $\alpha\text{-FeOOH}$ $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$	Fe III	$\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ $\alpha\text{-FeOOH}$	Fe III

Deux phases d'oxydes de fer sont formées lors du traitement subcritique, l'hématite $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ de valence III et la magnétite Fe_3O_4 de valence mixte II/III. Dans les paragraphes suivants, les objets archéologiques ont été répartis en deux classes distinctes nommées « de type Fe II » et « de type Fe III » selon le degré d'oxydation du fer majoritaire.

Concernant les profils de type Fe II, les objets issus de fouilles sous-marines présentent très majoritairement la phase d'hydroxychlorure de fer II, $\beta\text{-Fe}_2(\text{OH})_3\text{Cl}$. Les objets issus du site subaquatique (eau douce) quant à eux se sont corrodés en milieu anoxique et ont formé des couches de produits de corrosion composées majoritairement de carbonates et de sulfures de fer, tous phases de fer II. Si les sulfures de fer semblent peu affectés lors du processus de stabilisation, la transformation des phases d'hydroxychlorure de fer II et de carbonates de fer a conduit à la formation de magnétite de valence mixte II/III. De plus, les couches de magnétite formées en contexte archéologique restent inchangées lors du traitement dans les conditions appliquées.

A température ambiante et en solution alcaline, la dissolution de la phase de $\beta\text{-Fe}_2(\text{OH})_3\text{Cl}$ est attestée [8, 27, 71]. Le tracé des diagrammes E-pH à 25°C, par Kergourlay, a montré la prédominance de la formation de magnétite lors du traitement que ce soit en solutions aérée ou désaérée [3].

Malgré l'absence de constante thermodynamique pour les phases chlorurées (akaganéite et hydroxychlorure de fer II), la comparaison avec des diagrammes thermodynamiques tracés en température et obtenus dans la littérature montre que la magnétite présente également un domaine de prédominance en conditions réductrices. En utilisant les diagrammes potentiel-pH proposés par Cook et al. à 300°C (considérant une concentration en ions FeII de 10^{-6} M) et sous une pression de 10 MPa, la magnétite présente un domaine de stabilité pour un pH alcalin (compris entre 8 et 9,5 aux températures considérées) correspondant à celle d'un traitement de stabilisation indiqué en rouge sur la Figure 95 [96].

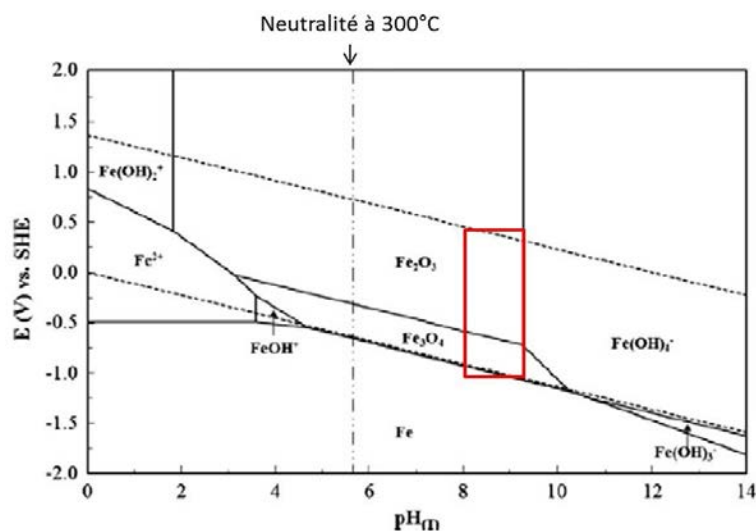


Figure 95 : Diagramme E-pH du système Fe-H₂O à 300°C, 10 MPa, [Fe²⁺] = 10⁻⁶ mol/kg, en rouge : zone correspondant aux conditions du traitement subcritique, d'après [96].

Concernant les profils de type Fe III, les couches de produits de corrosion sont plus hétérogènes. Avant tout traitement, les objets issus de sites sous-marins mais re-exposés à l'air après la fouille archéologique sans contrôle des conditions environnementales, présentent des phases de types oxyhydroxydes de fer, dont l'akaganéite, β -FeO_{1-x}(OH)_{1+x}Cl_x, localisée en couches parallèles à l'interface métal/couches de produits de corrosion. A l'issue du traitement subcritique, l'oxyde de fer III, hématite, est détecté dans les couches de produits de corrosion.

Le cas des objets terrestres est particulier du fait que ceux-ci ne présentent pas de degré d'oxydation du fer majoritaire mais à la fois des phases de FeII et des phases de FeIII en grande quantité.

Avant traitement, les couches de produits de corrosion sont formées de phases de fer II en interne (β -Fe₂(OH)₃Cl) et de phases plus oxydées (β -FeO_{1-x}(OH)_{1+x}Cl_x, α -FeOOH) sur la partie plus externe de la couche de produits denses. Ce profil correspond à celui établi par Reguer aux cours de ses travaux de thèse et classé selon la typologie 3c rappelée au chapitre 1.1.ii.2 [31]. Lors du traitement en conditions subcritiques, les phases de magnétite en interne et hématite en externe des couches de produits de corrosion se sont formées.

Dans les deux cas étudiés concernant les profils de type Fe III, la goethite est encore présente à l'issue du processus, localisée préférentiellement sur les parties externes de la couche de produits denses. La présence de cette phase avant et après traitement a soulevé la question de sa transformation lors du processus de stabilisation. L'étude de systèmes simplifiés basés sur des phases modèles de synthèse d'un ensemble de phases de degré d'oxydation III a permis d'aborder la question de la transformation de chacune d'entre elles lors du processus. Ces résultats sont discutés dans les paragraphes qui suivent.

ii. Systèmes modèles

Dans un premier temps, dans les conditions de traitement appliquées au cours de cette étude, il a été montré que les phases d'oxydes de fer hématite et maghémite restent inchangées. Par ailleurs, la phase de magnétite s'est partiellement oxydée.

Concernant à présent l'évolution des oxyhydroxydes de fer en conditions de traitement subcritiques, les réactivités des phases sont différentes. Après trois heures de traitement à 160°C, l'akaganéite et la lépidocrocite, sont intégralement transformées en des mélanges de goethite et hématite. La goethite, quant à elle, n'est pas transformée. Ce premier constat permet de dire que la phase de goethite peut à la fois provenir de la transformation de phases d'oxyhydroxydes de fer telles que la lépidocrocite et l'akaganéite mais qu'elle peut également être conservée lors du traitement.

Les précédentes études menées sur les transformations de phases en conditions de traitement subcritique ont montré des résultats similaires. Drews et al. montrent la transformation de phases standards de synthèse et de haute pureté lors de traitements à 180°C et sous une pression de 52 bars [86]. Les résultats de quantification obtenus par spectrométrie Mössbauer sont comparés à ceux déterminés par analyses DRX, dans notre étude, dans le Tableau 25. Les durées de traitements appliquées dans leur étude, ne sont pas rigoureusement les mêmes et peuvent expliquer certaines des différences observées, commentées ci-dessous.

Tableau 25 : Quantification des phases obtenues à l'issue du traitement subcritique de phases de synthèse, ¹ par DRX lors de cette étude, ² par spectrométrie Mössbauer d'après [86].

Phase modèle avant traitement		Après traitement			
		Cette étude ¹ 160°C, 25 bars, NaOH 0,5%(m)		Selon Drews et al. ² 180°C, 52 bars, NaOH 0,5%(m)	
Hématite	$\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$	$\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$	3h	$\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$	75h
Maghémite	$\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$	$\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$		$\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$	76h
Magnétite	Fe_3O_4	84%(m) Fe_3O_4 + 16%(m) $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$		78%(m) Fe_3O_4 + 22%(m) $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$	76h
Goethite	$\alpha\text{-FeOOH}$	$\alpha\text{-FeOOH}$	3h	5%(m) $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ + 95%(m) $\alpha\text{-FeOOH}$	75h
Akaganéite	$\beta\text{-FeO}_{1-x}(\text{OH})_{1+x}\text{Cl}_x$	40%(m) $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ + 60%(m) $\alpha\text{-FeOOH}$		54%(m) $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ + 46%(m) $\alpha\text{-FeOOH}$	24h
Lépidocrocite	$\gamma\text{-FeOOH}$	27%(m) $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ + 73%(m) $\alpha\text{-FeOOH}$		68%(m) $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ + 32%(m) $\alpha\text{-FeOOH}$	29h

De façon générale, les résultats restent similaires à ceux obtenus dans la présente étude. Les phases obtenues à l'issue du traitement sont majoritairement l'hématite, la magnétite et la goethite. Pourtant des différences sont observées. Concernant les oxydes de fer, la maghémite, intacte après 3 heures de traitement à 160°C est totalement transformée en hématite lors du processus appliqué à 180°C pendant 76 heures. De la même façon, la durée de traitement semble avoir favorisée l'oxydation de la magnétite à 180°C, un pourcentage de 22%(m) d'hématite est détecté. Concernant les oxyhydroxydes de fer, deux points de différences sont constatés. Tout d'abord, la phase de goethite non transformée en 3 heures de traitement (160°C) présente 5%(m) d'hématite à l'issue de 75 heures de traitement à 180°C. Selon l'approche thermodynamique, l'hématite est la phase la plus stable à 180°C, mais, la vitesse de transformation de la goethite initiale semble relativement lente pour permettre le maintien de celle-ci en conditions subcritiques. Après 75 heures de processus, un début de transformation de la phase de goethite est alors constaté. Enfin, si l'akaganéite et la lépidocrocite sont dans les deux cas intégralement transformées en un mélange d'hématite et de goethite, les phases prépondérantes diffèrent selon la phase d'origine et la durée du traitement. Cette variation peut être directement liée aux paramètres des protocoles de traitement appliqués. Pour un traitement de 3 heures à 160°C, la goethite est majoritairement formée alors qu'à 180°C pour des durées de 24 et 29 heures, l'hématite est la phase prépondérante.

Ces constatations ont conduit à comparer l'influence de certains paramètres sur la transformation de phases au cours du traitement subcritique. La partie suivante aborde la question de l'effet de la température appliquée mais également de la nature de la phase d'origine et de ses caractéristiques propres sur les produits obtenus au cours du traitement.

2. Réactivités des phases en conditions de traitement subcritique

Lors de l'étude du comportement des phases modèles d'oxyhydroxydes de fer synthétiques et archéologiques en conditions de traitement subcritiques, les phases de goethite, akaganéite et lépidocrocite ont présenté des réactivités variables. Dans un premier temps, il s'agit de discuter de l'effet de la température de traitement sur la nature des transformations de phases. Puis, les résultats obtenus sur les

trois oxyhydroxydes de fer traités, sont confrontés afin de caractériser les réactivités propres à la nature chimique de la phase d'origine. Enfin, dans le cas de l'akaganéite, des échantillons, synthétique et archéologique, présentant des caractéristiques physiques et texturales différentes sont abordés et comparés.

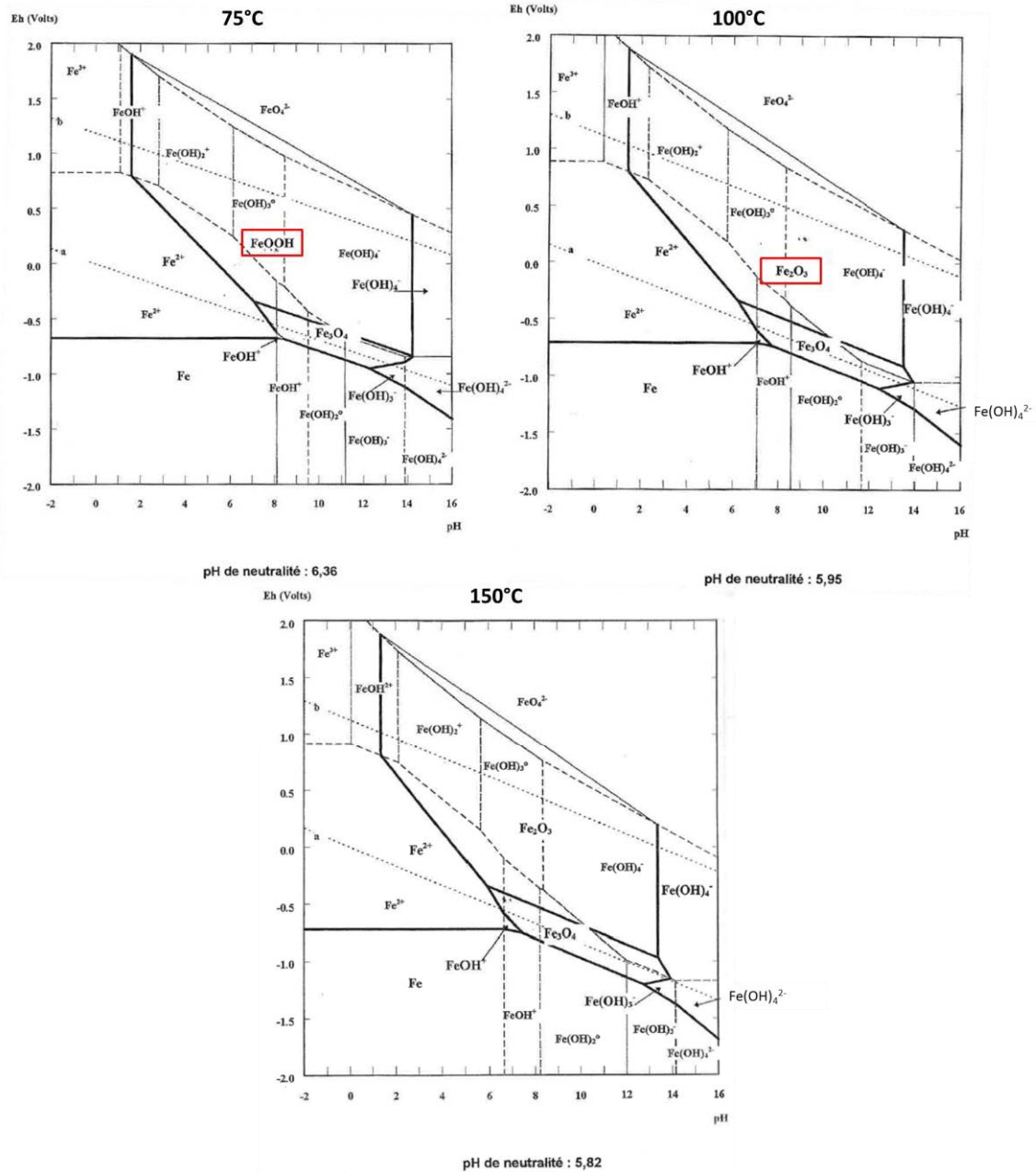
i. Influence de la température de traitement

Le traitement en autoclave A-CORROS© nécessite une chauffe progressive du système dont la durée peut varier selon la température de traitement choisie et les conditions environnementales extérieures. La confrontation des résultats obtenus sur la transformation de l'akaganéite synthétique avec et sans rampe de température a montré que la nature des phases obtenues varie. A 180°C, l'akaganéite synthétique se transforme intégralement en hématite. En revanche, l'application d'une chauffe par paliers de température a permis de mettre en évidence deux phénomènes :

- (i) La formation de goethite induite par la montée progressive en température.
- (ii) L'apparition d'hématite entre les températures de 120°C et 150°C.

Ces résultats sont en accord avec les précédentes études menées sur la transformation de l'akaganéite en conditions de pression-température. Globalement, et quelle que soit la nature du milieu réactionnel, la revue bibliographique a montré que l'hématite, $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$, est observée dans la gamme de température comprise entre 150 et 200°C. A plus faible température, les phases d'oxyhydroxydes de fer les plus stables (goethite et akaganéite) précipitent ou restent inchangées, si la concentration en chlore de la solution le permet [102, 104].

Enfin, l'approche thermodynamique que propose Chivot pour le système Fe-H₂O à 75°C, 100°C et 150°C montre que le domaine de prédominance de l'hématite apparaît aux dépens de celui de la goethite à partir de la température de 100°C et confirme les observations faites dans le cadre de cette étude (Figure 96). Le tracé de ces diagrammes est effectué sans considérer ni la présence de chlore, ni la formation d'akaganéite en raison de l'absence de constante thermodynamique pour cette phase dans les conditions de températures considérées.



Espèces solides prises en compte :
 Fe, Fe(OH)₂, Fe(OH)₃, FeOOH, Fe₂O₃, Fe₃O₄. Concentration du fer en solution : 10⁻⁶ mol.Kg⁻¹.

Figure 96 : Diagrammes E-pH du système Fe-H₂O à 75°C, 100°C et 150°C, d'après [40].

ii. Influence de la surface spécifique sur les cinétiques de transformation de phases

Considérons à présent les réactivités entre les différents oxyhydroxydes traités. Le traitement des phases synthétiques de lépidocrocite et d'akaganéite en conditions subcritiques a permis d'obtenir un mélange de goethite et d'hématite dans des proportions différentes, la phase de goethite synthétique n'étant pas transformée après trois heures de traitement en régime nominal (160°C, 35 bars).

Ces différences de réactivités peuvent être expliquées par les caractéristiques physico-chimiques différentes des phases étudiées. Notamment, les surfaces spécifiques BET qui correspondent aux surfaces développées des particules, montrent des valeurs distinctes pour les phases étudiées. Ainsi, les valeurs obtenues permettent d'effectuer un classement des phases par ordre de réactivités croissantes, la goethite (15,14 m².g⁻¹) puis l'akaganéite (19,04 m².g⁻¹) et enfin la lépidocrocite (77,77 m².g⁻¹).

$$S_{BET} \alpha - FeOOH < S_{BET} \beta - FeO_{1-x}(OH)_{1+x}Cl_x < S_{BET} \gamma - FeOOH$$

Ces mesures sont en accord avec les ordres de grandeur des valeurs obtenues dans la littérature des phases d'oxyhydroxydes de fer notamment, dans les gammes les plus basses citées par Cornell et Schwertmann [1]. Les surfaces spécifiques de la goethite et la lépidocrocite peuvent atteindre 200 m².g⁻¹ selon les conditions de synthèse. L'akaganéite synthétisée au laboratoire présente la valeur de surface spécifique BET la plus faible de l'ordre de 20 m².g⁻¹ communément retrouvée pour les particules de forme somatoïdale [1]. Ces différences de propriétés texturales peuvent avoir une répercussion directe sur les cinétiques de dissolution des phases à conditions de traitement égales.

Les courbes de dissolution de ces phases ont été obtenues par Cornell et al. à partir des données expérimentales à 76°C et en milieu acide. Celles-ci présentées sur la Figure 97b montrent que le taux de dissolution de la lépidocrocite atteint 70% pour une durée de 30 minutes environ. En comparaison, celui de l'akaganéite est plus faible et n'est qu'à 10% pour une même durée. Le taux de dissolution de 70% n'est atteint qu'après une durée de 120 minutes. Ces courbes, obtenues dans des conditions différentes de celles des traitements subcritiques [128] peuvent néanmoins être utilisées à partir de deux constats exposés au Chapitre 1.3.1.i.2. Tout d'abord, l'augmentation de la température a tendance à augmenter la solubilité des phases mais conserve les positions relatives des courbes de solubilité les unes par rapport aux autres à pH fixé. Ensuite, la solubilité, variable avec le pH, présente néanmoins des valeurs équivalentes pour des pH supérieures à 10 et inférieures à 4 [1].

En tenant compte de ces caractéristiques, les courbes de dissolution des deux phases (akaganéite et lépidocrocite) d'après Cornell et al., permettent d'expliquer les proportions des phases finales (goethite et hématite) obtenues lors du traitement subcritique (Figure 97) [128]. Pour cela, la Figure 97a, tracée à partir de nos données expérimentales schématise la montée en température appliquée lors du traitement subcritique (prototype A-CORROS[®]) sur ces échantillons. Au bout de 35 minutes environ, la solution atteint la température de 70°C puis après 100 minutes, la température est de 120°C.

Les résultats obtenus en cellule in-situ ont montré que l'hématite est la phase majoritairement précipitée à partir de 120°C.

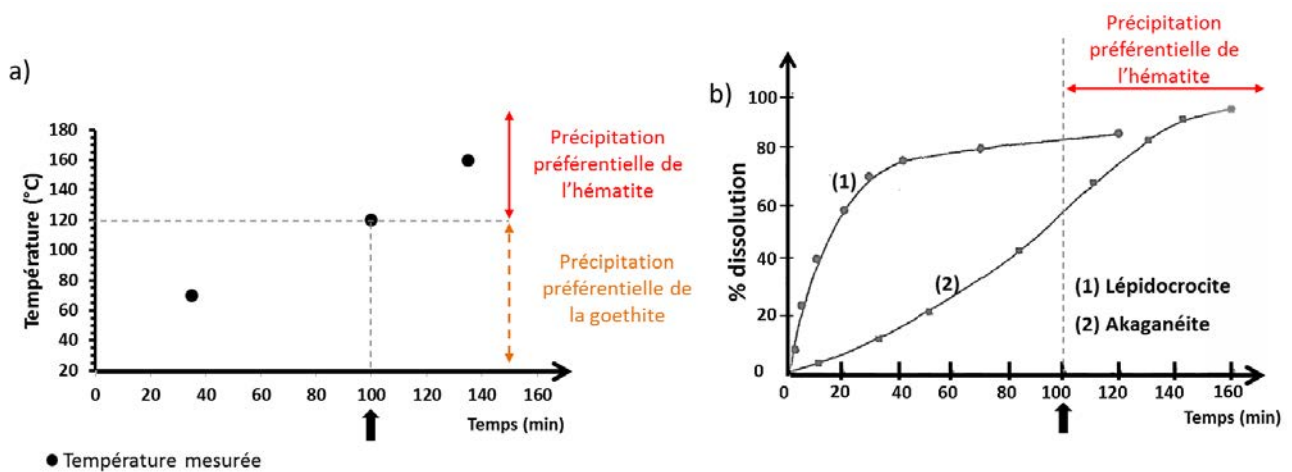


Figure 97 : a) rampe de chauffe appliquée lors du traitement subcritique, données expérimentales, température mesurée dans l'enceinte du traitement, b) comparaison des taux de dissolution à 76°C de la lépidocrocite et de l'akaganéite, d'après [128].

Dans le cas de notre montage, 100 minutes sont nécessaires pour atteindre la température de 120°C. Cette durée a été reportée (droite en pointillés) sur la courbe de dissolution de la Figure 97b. Dans le cas de notre expérience, l'hématite précipite. Les courbes de solubilité de l'akaganéite et de la lépidocrocite de Cornell et Schwertmann mettent en évidence que la quasi-totalité de la lépidocrocite est dissoute et donc potentiellement déjà transformée en goéthite. L'akaganéite, quant à elle, se dissout plus lentement, ralentissant la nucléation de goéthite. Ensuite, une plus grande quantité d'akaganéite est dissoute dans la durée de traitement restante, formant ainsi des grains d'hématite en proportion plus importante.

Ainsi dans le cas de notre expérience, les phénomènes étant accélérés par une plus haute température, il est cependant possible de considérer que la lépidocrocite a été dissoute dès les premiers instants contrairement à l'akaganéite. Ces différences de solubilité entre les phases de lépidocrocite et akaganéite, dans les première 100 minutes de traitement (favorables à la précipitation de goéthite), peuvent expliquer les différences de tailles de cristallites d'hématite et de goéthite obtenues à l'issue du traitement de lépidocrocite et d'akaganéite (cf. Chapitre 3 Figure 74).

En considérant que la goéthite précipite selon un mécanisme de nucléation homogène pour une valeur de sursaturation théorique en fer III fixée à S_{lim} , les courbes de solubilité (Figure 97b) nous permettent d'affirmer que la sursaturation de la solution est atteinte plus rapidement dans le cas de la lépidocrocite par rapport à celui de l'akaganéite. La précipitation de phases solides conduit à diminuer la sursaturation au cours du temps.

L'évolution schématique de la sursaturation en fer III retracée à partir des données de la littérature, est schématisée sur la Figure 98 [64, 108]. Lorsque dans les deux cas (dissolution de lépidocrocite et d'akaganéite) la sursaturation limite S_{lim} est atteinte, la nucléation de goéthite se produit. Rapidement, les processus de croissance cristalline sont alors amorcés, comme indiqué sur la Figure 98.

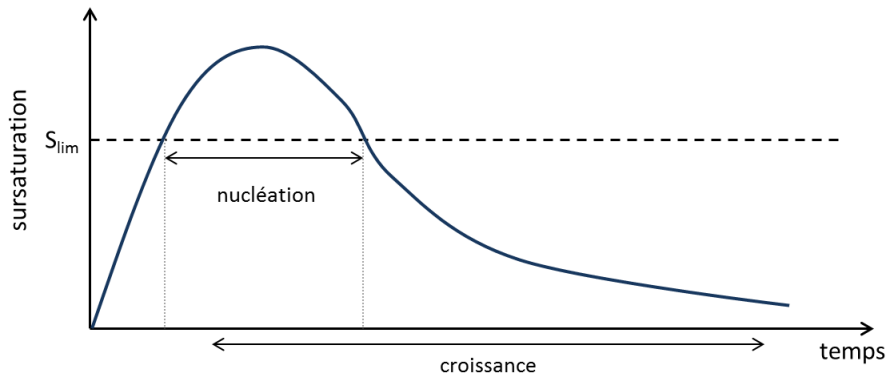


Figure 98 : Variation schématique de la valeur de sursaturation en fonction du temps, S_{lim} = valeur à partir de laquelle la goéthite précipite, [129].

Or, la fréquence de nucléation, c'est à dire, le nombre de cristaux issus de la nucléation en fonction du temps augmente avec la valeur de sursaturation [64, 108]. La Figure 99a présente schématiquement la fréquence de nucléation en fonction de la sursaturation [64, 108]. Comme la lépidocrocite est dissoute plus rapidement que l'akaganéite, la valeur de la sursaturation est très supérieure à la valeur S_{lim} , telle que $S_{lépidocrocite} > S_{akaganéite} > S_{lim}$. La fréquence de nucléation est donc la plus élevée dans le cas de la dissolution de lépidocrocite comme schématisé sur la Figure 99a [108].

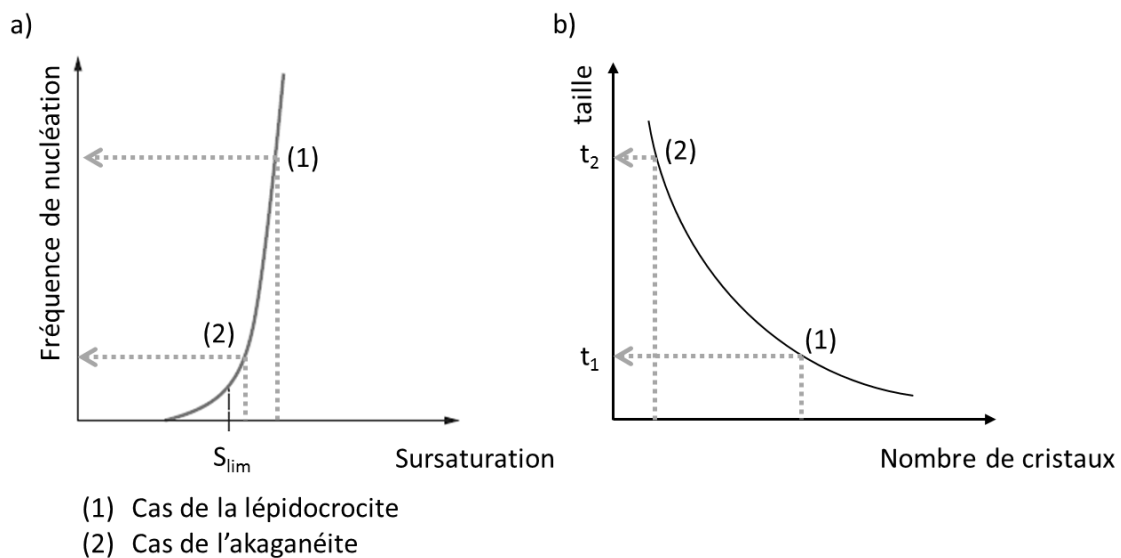


Figure 99 : Schématisation des différences de tailles de cristallites de la goéthite formée, a) fréquence de nucléation en fonction de la valeur de sursaturation, b) taille de cristaux en fonction de leur nombre, avec t_1 et t_2 tailles des cristaux de goéthite issus de la transformation de la lépidocrocite et de l'akaganéite respectivement.

Enfin, en considérant le nombre de cristaux issus de la nucléation, il est alors possible d'estimer une taille correspondante. En effet, leur taille évolue inversement avec la densité de population [64, 129] comme cela est schématisé sur la Figure 99b .

Ainsi, dans le cas supposé de la lépidocrocite (1) sur la Figure 99, la sursaturation de la concentration élevée de fer en solution implique une grande fréquence de nucléation et donc un grand nombre de cristaux de

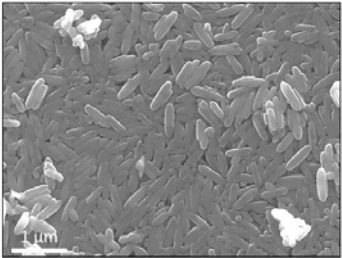
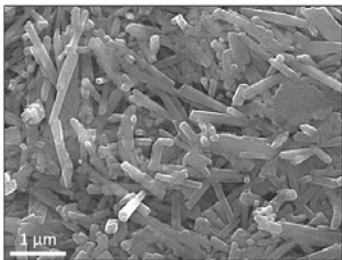
petites tailles. La situation est inverse pour l'akaganéite (2) sur la Figure 99, sa dissolution, plus lente, implique une sursaturation plus faible et donc une fréquence de nucléation plus basse. Le faible nombre de cristaux formés correspond à des tailles de ceux-ci plus élevées.

Ensuite, lorsque le système atteint la température de 120°C, l'hématite se forme à partir des quantités résiduelles des phases non transformées en présence, plus importantes dans le cas de l'akaganéite (Figure 97). A plus haute température, la vitesse de croissance des cristaux étant accélérée [64], l'hématite formée présente une plus grande homogénéité de taille de cristallites dans les deux cas de la transformation que pour la goethite.

iii. Influence de la morphologie de la phase

Pour des conditions de traitement identiques, les phases d'akaganéite d'origines différentes (archéologique ou synthétique) ont montré des réactivités variables. Si lors d'un même traitement, la phase de synthèse s'est intégralement transformée en un mélange d'hématite et de goethite, seulement 4 %(m) d'hématite s'est formée dans le cas de l'akaganéite d'origine archéologique. Une augmentation de la teneur en goethite de quelques pourcents a également été constatée. Cette différence de réactivité peut être liée à un ensemble de facteurs énoncés au Chapitre 1.1.1.i et discutés par la suite : (i) Forme et tailles de particules, (ii) Surface spécifique, (iii) Taux de chlore. Ces trois paramètres sont rappelés et comparés dans le Tableau 26 ci-dessous pour les deux akaganéite d'origines différentes.

Tableau 26 : Caractéristiques physico-chimiques des phases d'akaganéite synthétique et archéologique à l'origine des différences de réactivités chimiques lors du traitement subcritique.

Akaganéite – Forme / Tailles de particules (nm)		Cl (K α) (%m)	S _{BET} (m ² .g ⁻¹)	d _{BET} (nm)
Synthétique		8-10	19,04	60
Somatoïde 490+/-40 126+/-25				
Archéologique		10-12	5,01	650
Baguette 1170+/-260 170+/-20				

Les différences de morphologies des phases d'akaganéite étudiées ont une répercussion directe sur leur surface spécifique BET. La phase de synthèse qui présente des particules somatoïdales de plus petites dimensions présente une surface spécifique de l'ordre de quatre fois plus importante que la phase

archéologique. La surface réactive de la phase en conditions de traitement subcritique est alors diminuée pour la morphologie en baguettes limitant le phénomène de dissolution. Ces observations rappellent les résultats obtenus par Atkinson et al. présentés au Chapitre 1.4.2 : à 65°C en solution NaOH pour un pH de l'ordre de 12 à 12,5, la durée de transformation de l'akaganéite en goethite est plus importante pour les particules en forme de baguettes contrairement aux particules somatoïdales qui subissent la transformation en quelques semaines [15]. Les conditions de formation de la phase, sa cristallinité ainsi que la taille de ses particules permettent de modifier sa cinétique de dissolution dans un même milieu. De plus, la phase d'akaganéite archéologique présente un taux de chlore supérieur à celui de la phase de synthèse. Comme rappelé au Chapitre 1.4.2, la présence d'éléments adsorbés (Si, Ca...) ou de complexants (carbonatés, chlorurés...) en solution peut avoir des effets limitant sur la nucléation de goethite et d'hématite dans le cas de la dissolution de la phase d'akaganéite en diminuant la surface réactive au contact de la solution [15, 130].

Dans le cadre des recherches conduites pour la conservation du patrimoine métallique ferreux, les phases de synthèse, souvent utilisées à titre de comparaison avec le matériel archéologique, apportent des données de thermodynamique essentielles. En revanche, les cinétiques de transformation peuvent varier d'une phase à l'autre selon leurs caractéristiques physiques et texturales et ainsi modifier les réactivités établies. Le cas de l'akaganéite nous montre l'importance de considérer les paramètres physico-chimiques des phases formées en milieu archéologique.

2. Mécanismes de transformation de l'akaganéite

L'étude de l'akaganéite en conditions de traitement subcritique apporte des éléments d'information sur les phénomènes de transformation des phases d'oxyhydroxydes de fer en général. Mais, l'étude particulière de cette phase du fait de la variabilité de la maille cristalline et de sa composition élémentaire en chlore présente un intérêt premier dans le cadre de la conservation du patrimoine métallique ferreux. Dans un premier temps, les résultats obtenus sur l'évolution structurale de la phase au cours du traitement subcritique sont discutés. Ensuite, les modifications texturales induites par le traitement subcritique permettent d'appuyer les hypothèses formulées et de proposer les étapes de transformation inhérente à l'akaganéite.

L'akaganéite archéologique présente une structure monoclinique de groupe spatial I2/m (voir annexe 1), obtenue par affinement de Rietveld à partir de diffractogrammes X haute résolution. Contrairement à l'akaganéite synthétique, la structure quadratique I4/m, de plus haute symétrie, n'a pas permis d'affiner correctement l'akaganéite formée en conditions naturelles, pouvant s'expliquer par la présence plus importante de défauts. Reguer et al. ont mis en évidence l'impact de la teneur en chlore sur l'évolution des paramètres de maille cristalline de la phase lors de lavages successifs à température ambiante à l'eau déminéralisée [47]. Nous avons montré que l'akaganéite archéologique partiellement traitée présente un taux de chlore (3%(m)) très inférieur à celui de la phase initiale (10-12%(m)).

Deux points sont alors soulevés :

- 1) La diminution du taux de chlore est-elle progressive avec la durée du traitement en conditions subcritiques et quelles sont les répercussions de celle-ci sur les paramètres de maille cristalline ?
- 2) Quel est le taux de déchloruration maximal de l'akaganéite avant dissolution de la phase en conditions de traitement subcritique ?

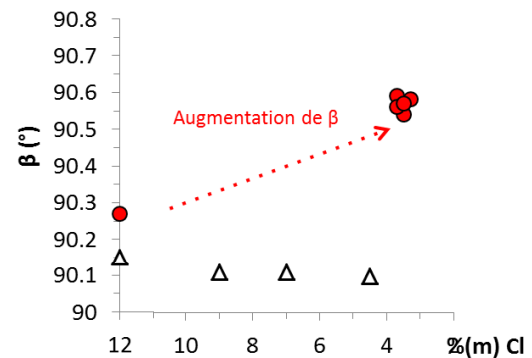
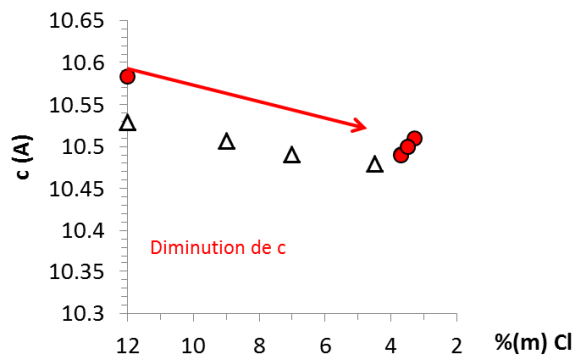
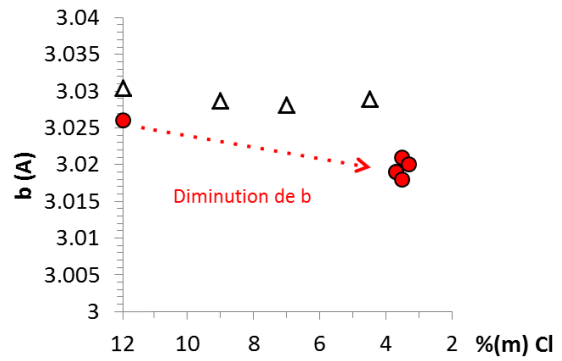
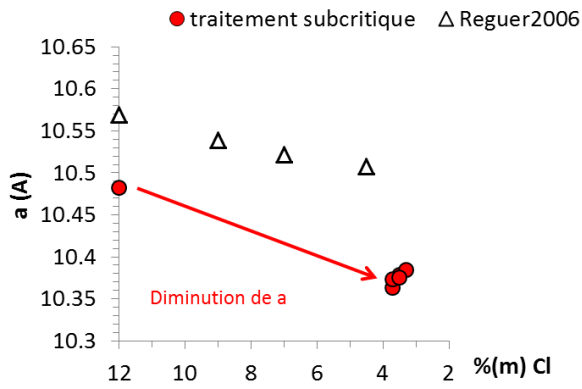
La comparaison des résultats obtenus à partir d'échantillons traités pour des durées différentes à 180°C a montré que dès deux minutes de traitement, l'akaganéite (initialement 10-12%(m) en chlore) présente déjà un taux de chlore réduit à environ 3,5%(m). Cette première observation montre la rapidité de lavage de la phase en conditions subcritiques. A titre indicatif, un échantillon d'akaganéite synthétique initialement concentré en chlore à 10%(m) et lavé en eau déminéralisée, atteint une teneur de chlore massique de 4.5%(m) après 27 jours [47].

Ensuite, l'akaganéite résiduelle issue des traitements effectués jusqu'à deux heures de processus présente un taux de chlore constant d'environ 3,5%(m). Aucun gradient en concentration de chlore n'est noté au sein des interfaces de transformation entre l'akaganéite et la phase néoformée à 180°C, l'hématite. Il est donc montré que la teneur en chlore de l'akaganéite ne peut pas atteindre une valeur inférieure à 3,5%(m) lors de la stabilisation. En deçà de cette valeur, la phase n'est plus stabilisée et semble subir l'étape de dissolution. Cette observation est en accord avec les hypothèses soulevées lors de précédentes études et présentées au Chapitre 1.1.2, montrant qu'une concentration minimale en chlore de quelques pourcents (3 à 4 %(m)) est nécessaire à la précipitation d'akaganéite assurant ainsi la stabilité structurale de la phase [43-47].

L'étude de la structure de l'akaganéite a permis d'établir des variations de paramètres de mailles liées au traitement subcritique. Une diminution des paramètres a, b et c ainsi que l'augmentation de l'angle β ont contribué à la diminution du volume de maille cristalline de la phase et peuvent être dues à l'effet de plusieurs paramètres discutés ci-après.

Lors du traitement, l'akaganéite est soumise à deux types de modifications possibles : l'évacuation d'ions Cl^- par lavage et diffusion des espèces ioniques en solution ainsi que la déshydratation suite à l'augmentation de température. Grâce aux données bibliographiques obtenues sur l'akaganéite dans ces deux cas séparément et présentées au Chapitre 1, il est possible d'établir des comparaisons des évolutions des paramètres de maille cristalline avec celles obtenus par lavage ou chauffage de la phase.

Tout d'abord, son immersion dans une solution de NaOH concentrée à 0,5%(m) facilite l'évacuation du chlore adsorbé mais également l'échange au sein des canaux de la structure entre les ions Cl^- et OH^- . Reguer montre que la variation du taux de chlore de l'akaganéite a des répercussions directes sur la structure de sa maille cristalline [31]. Les résultats de la présente étude sont comparés sur la Figure 100 avec les affinements en système monoclinique de symétrie $I2/m$ de Reguer établis dans le cadre de travaux de thèse [31]. Les graphes obtenus représentent l'évolution des paramètres de maille cristalline en fonction du taux de chlore.



Evolutions similaires des paramètres de maille a et c

Evolutions différentes des paramètres de maille b et β

Figure 100 : Comparaison de l'évolution des paramètres de maille cristalline de l'akaganéite au cours du traitement subcritique avec celui de la diminution du taux de chlore par lavage de l'akaganéite à température ambiante d'après [47].

Deux points de comparaisons peuvent être effectués. Dans les deux cas d'étude, les paramètres de maille cristalline a et c diminuent avec la teneur en chlore de façon significative. La teneur en chlore étant stabilisée à 3,5%(m) dès les premières minutes de traitement subcritique, les paramètres de maille restent inchangés par la suite. Ces paramètres correspondent aux dimensions des canaux dans lesquels se trouve le chlore dit de structure. La diminution du taux de chlore implique une diminution de la taille de ces canaux. Par ailleurs, les paramètres β et b, plutôt stables lors du lavage de l'akaganéite, sont pourtant augmenté et diminué respectivement lors du traitement subcritique.

Ceci peut permettre de faire l'hypothèse que lors du traitement subcritique, la diminution du taux de chlore de l'akaganéite n'est pas le phénomène responsable, à lui seul, de sa variation de paramètres de maille. La maille cristalline a pu être également modifiée par déshydroxylation sous l'effet de la température lors du traitement. Pour soutenir cette hypothèse, les résultats obtenus sont confrontés à ceux de Post et al. dans la Figure 101 [89]. Cette fois, les paramètres de maille cristalline sont tracés en fonction de la température.

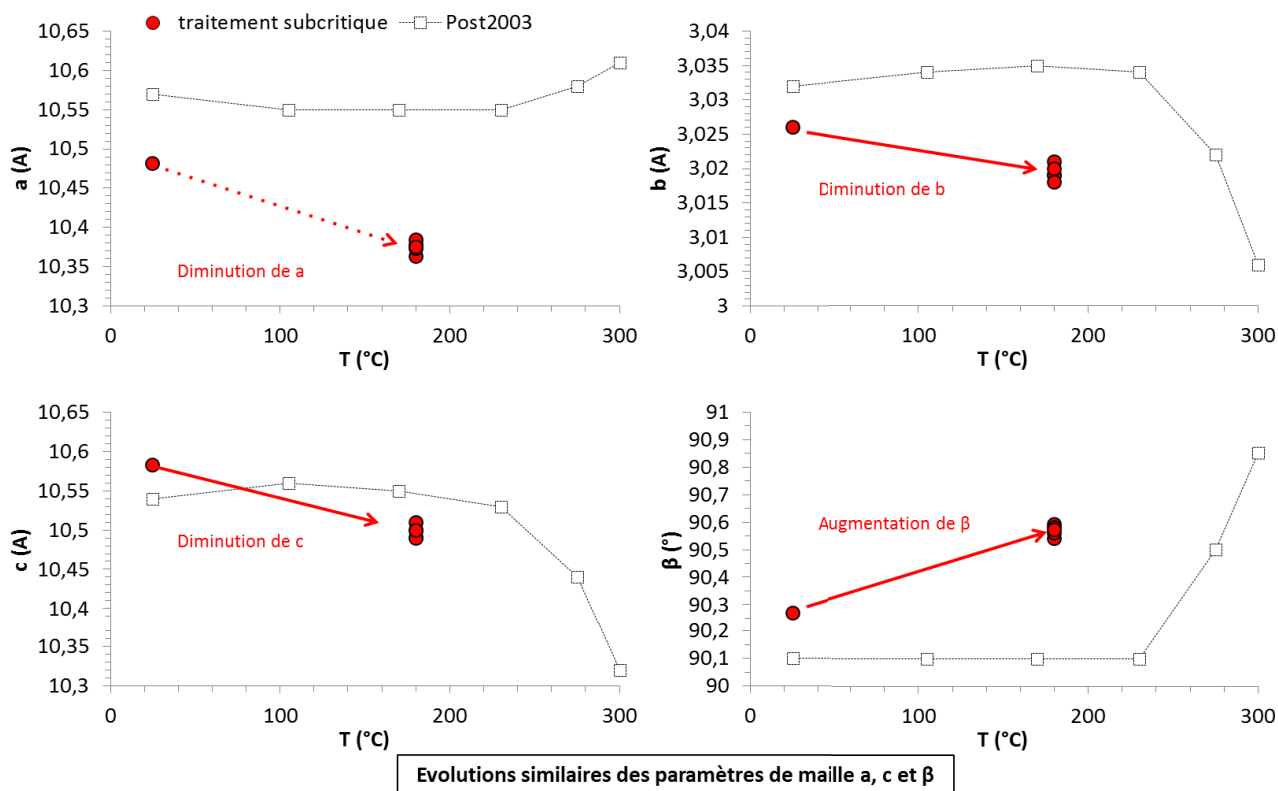


Figure 101 : Comparaison de l'évolution des paramètres de maille cristalline de l'akaganéite au cours du traitement subcritique avec celui de la déshydroxylation de l'akaganéite par chauffage à l'air d'après [89].

La comparaison des paramètres de maille cristalline de l'akaganéite chauffée à l'air avec ceux obtenus lors du processus subcritique montre que les paramètres b et β évoluent de façon similaire avec l'augmentation de température sous l'effet de la perte de groupement OH de la structure en canaux de la phase. Le chapitre 1 a montré que le phénomène de déshydroxylation des oxyhydroxydes de fer par augmentation de la température à l'air est prépondérant, mais que celui-ci peut également être présent en solution aqueuse à plus basse température.

La phase d'hématite apparaît à 180°C dans le cas des expériences menées en conditions subcritiques, et entre 250 et 300°C lors de l'étude de Post et al. [89]. Suite à ces comparaisons, l'hypothèse d'un lavage partiel du chlore couplé à une déshydroxylation progressive de la phase avant sa dissolution et sa transformation en hématite peut être proposée.

Ces modifications structurales ne sont pas les seules caractéristiques pouvant témoigner de la transformation progressive de la phase en conditions subcritiques. En effet, les résultats obtenus sur les transformations texturales induites par le traitement sont discutés ci-après.

Les mesures d'adsorption-désorption BET ont montré que la phase d'akaganéite archéologique partiellement transformée et présentant une concentration en chlore réduite au cours du traitement subcritique, présente une surface spécifique plus importante. Une gamme de porosité plus intense et

centrée autour de 4 nm, correspondant à l'augmentation de la rugosité de surface ou porosité intraparticulaire, et une faible augmentation de la porosité interparticulaire comprise entre 30 et 50 nm, sont également constatées. L'akaganéite non traitée présente une taille de particules, évaluée par BET et confirmée par l'étude des clichés MEB, de 650 nm. Après transformation partielle, sa taille est réduite à 187 nm.

L'évolution des paramètres de maille cristalline a permis de conforter qu'une diminution de la teneur en chlore intervient avant la transformation de la phase. L'augmentation de la microporosité pourrait alors être également attribuée soit à ce phénomène soit à un processus de dissolution partiel. Afin de déterminer si les variations de porosités sont cohérentes avec la diminution de la teneur en chlore de l'akaganéite, un lavage partiel d'un échantillon d'akaganéite synthétique a été effectué, jusqu'à la teneur de 6%(m) de chlore environ.

Les répartitions en tailles de pores de la phase d'akaganéite archéologique traitée en conditions subcritiques et de la phase d'akaganéite synthétique lavée sont comparées et présentées sur la Figure 102. Aucune mesure BET n'a pu être effectuée sur l'akaganéite archéologique lavée. D'autres tests pourront être envisagés afin d'établir des comparaisons sur un échantillon formé dans les mêmes conditions.

Pour l'akaganéite lavée, une variation est constatée au niveau de la porosité interparticulaire (30 – 50 nm) seulement (Figure 102b). La diminution du taux de chlore semble augmenter la surface spécifique mesurée sans faire varier la valeur de porosité intraparticulaire. Le traitement subcritique, en revanche, a également agi sur la rugosité de surface de l'akaganéite archéologique (Figure 102a) puisque des augmentations d'aires porales sont constatées entre 3 et 7 nm et entre 30 et 50 nm.

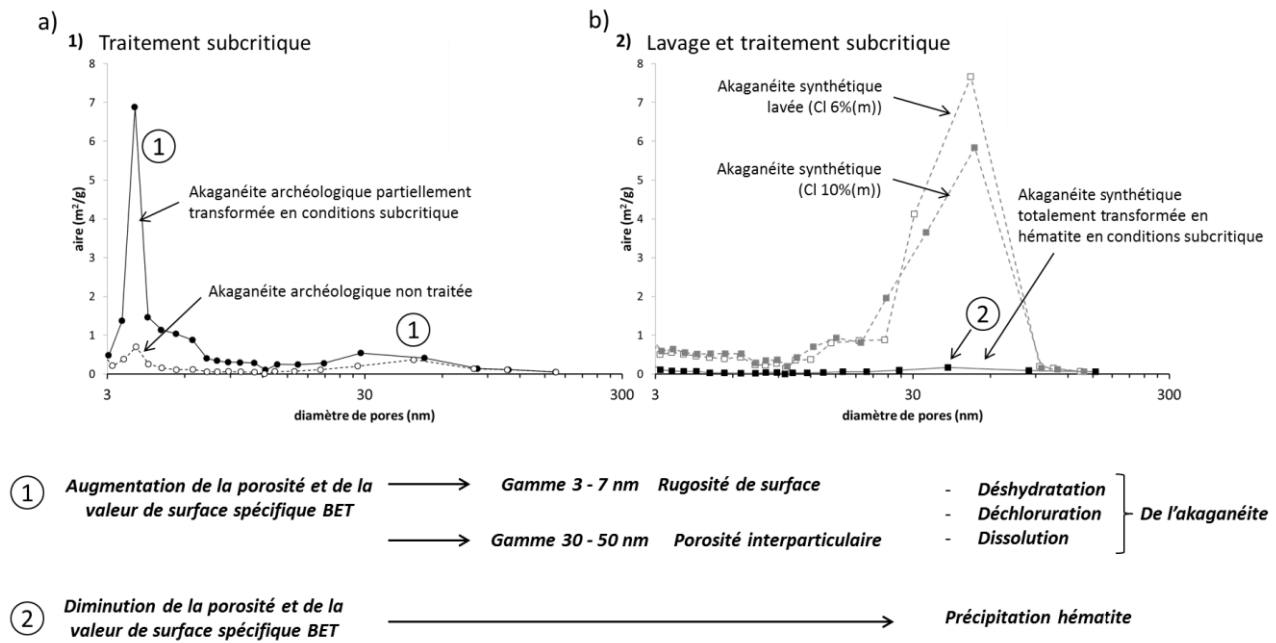


Figure 102 : Répartition en tailles de pores par incrément de surface, a) akaganéite archéologique avant et après transformation partielle, b) akaganéite synthétique avant, après lavage, après transformation complète.

De précédentes études sur les caractéristiques texturales de l'akaganéite chauffée en atmosphère inerte et présentées au Chapitre 1.4.1 ont mis en évidence que des molécules d'eau adsorbées sont libérées au moment de la chauffe entre 150°C et 210°C créant ainsi des microporosités [88, 131]. Dans ces conditions, les auteurs montrent que l'akaganéite, stable jusqu'à 150°C en atmosphère inerte, développe progressivement des gammes de porosité de tailles croissantes. A 210°C, alors que la transformation chimique de la phase est possible, ces porosités augmentent encore. Enfin, à partir de 350°C, l'hématite apparaît et une diminution forte de la valeur de surface spécifique est constatée suite à la précipitation d'un oxyde de fer de faible volume spécifique. De la même façon, Deliyanni et al. montrent que le diamètre moyen de taille de pores augmente lors de la transformation progressive de l'akaganéite en hématite par l'intermédiaire d'un oxyhydroxyde de fer entre les températures de 200 et 300°C [131].

Deux phénomènes de désorption (Cl^- et H_2O) peuvent alors contribuer à l'augmentation de la rugosité de surface de l'akaganéite se traduisant par l'amplification de la porosité de la phase entre 3 et 7 nm. Mais, la dissolution partielle de la phase à 180°C peut également expliquer l'augmentation de porosité. La dissolution progressive de l'akaganéite peut potentiellement conduire à la formation de particules plus fines, confirmé par l'évaluation des tailles de particules par BET et par les observations MEB (Figure 102a). Par la suite, la précipitation d'hématite, de densité plus importante, diminue drastiquement la mesure de surface spécifique ainsi que la porosité (Figure 102b). Ces deux étapes, identifiées sur la Figure 102, permettent de proposer un déroulé de la transformation du point de vue des caractéristiques structurales de la phase d'akaganéite.

En résumé, plusieurs phénomènes ont été identifiés concernant la transformation des oxyhydroxydes de fer et notamment l'akaganéite :

La nature des phases formées dépend de la phase initiale mais aussi de la température de traitement.

Pour $T \leq 120^\circ\text{C}$, la phase préférentiellement formée est la goethite $\alpha\text{-FeOOH}$ (suite à la transformation de la lépidocrocite $\gamma\text{-FeOOH}$ et de l'akaganéite $\beta\text{-FeO}_{1-x}(\text{OH})_{1+x}\text{Cl}_x$). Ces transformations contribuent à l'augmentation de surface spécifique BET.

Ensuite, pour $T \geq 150^\circ\text{C}$, l'hématite $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ est la phase formée majoritaire ce qui a pour effet de modifier les propriétés texturales des phases avec une importante diminution de la surface spécifique BET et du volume poral. Les caractéristiques structurales et morphologiques des phases formées étant très différentes de celles présentes initialement, les résultats tendent également à appuyer la présence de processus de dissolution-précipitation.

Dans le cas particulier de l'akaganéite, la phase est tout d'abord déchlorurée partiellement jusqu'à une teneur massique en chlore comprise entre 3 et 4 %(m). Ensuite, la phase semble subir une déshydratation partielle du fait de la température de traitement. L'évolution des paramètres de maille cristalline et des propriétés texturales de la phase concordent à proposer l'hypothèse d'une déshydroxylation. Ensuite la phase se dissout puis l'hématite précipite.

Les résultats discutés dans cette partie concordent à dire que la stabilisation des phases d'oxyhydroxydes de fer, notamment l'akaganéite, se fait par un processus de dissolution-précipitation progressif. La déshydratation des phases conduit à former des oxydes de fer en conditions subcritiques. Dans le cas particulier de l'akaganéite, au taux de chlore variable, sa transformation est opérée en deux étapes en conditions subcritiques. La première étape, qui se produit rapidement, consiste à retirer le chlore adsorbé et une partie du chlore de structure. La déshydratation de la phase sous l'effet de la température conduit dans un second temps à retirer la totalité du chlore par dissolution complète de la phase.

Nous avons vu que les phases présentes au sein des profils de corrosion présentent des réactivités variables lors du traitement subcritique. Le processus de transformation entraîne des modifications morphologiques observées à l'échelle de la particule, puis du système organisé et enfin à l'échelle de la couche de produits de corrosion archéologique.

3. Evolution des faciès des systèmes modèles et archéologiques lors des transformations de phases

Les résultats discutés précédemment ont permis de montrer les différences de réactivités chimiques entre les phases mais aussi l'importance de paramètres extrinsèques telle que la température de traitement. A présent, l'étude des morphologies à l'échelle de la phase ou à l'échelle de la couche de produits de corrosion nous renseigne sur l'évolution physique induite par le processus de stabilisation en conditions subcritiques.

1. Morphologie des particules à l'issue du traitement subcritique

Parmi l'ensemble des transformations de phases identifiées, les trois produits obtenus en conditions de traitement subcritiques sont un oxyhydroxyde de fer, la goethite, $\alpha\text{-FeOOH}$, un oxyde de fer de degré d'oxydation III, l'hématite, $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ et un oxyde de fer de valence mixte, II/III, la magnétite, Fe_3O_4 . Ces produits correspondent bien à ceux déjà identifiés en surface des échantillons traités par cette technique au Centre de Recherche de Clemson ces dernières années et présentés au Chapitre 1.2.

Dans le cadre de la présente étude, deux systèmes de traitement ont été utilisés. Les différences de volume de solution et de fonctionnement ainsi que les différences de réactivité de phases peuvent influencer les paramètres physiques des phases formées. Dans un premier temps, il a été observé que la forme des particules obtenues est similaire quels que soient le système de traitement utilisé et la nature chimique du précurseur. Jolivet mais également d'autres auteurs comme Xu et al. montrent que l'hématite précipitée dans les gammes de températures utilisées dans le cadre du traitement subcritique présente une morphologie en particules hexagonales permettant ainsi de minimiser l'énergie de surface de la phase formée [64, 132]. En revanche, les tailles de particules sont différentes et varient avec les réactivités de phases et la durée de traitement. Les différences de réactivité montrées précédemment entre les phases d'akaganéite d'origine différentes, ont une influence sur les tailles de particules issues de la transformation lors du traitement subcritique. Ensuite, l'étude menée en autoclave HP-HT sur la transformation des phases d'akaganéite synthétique et archéologique a montré que la durée de traitement joue un rôle sur la croissance de la phase d'hématite.

Ainsi, dans le cas de l'akaganéite synthétique, les particules d'hématite obtenues ont été mesurées sur les clichés MEB effectués à l'issue des traitements appliqués pour trois durées différentes. Les résultats ont montré que leur taille augmente avec le temps. La nucléation d'hématite à 180°C est favorisée suite à la dissolution rapide de l'akaganéite synthétique. Le système étant fermé, la croissance des particules d'hématite ne peut être due qu'à la redissolution des particules de plus petites tailles pendant le temps du traitement subcritique. Ainsi, la durée du traitement pourra ainsi avoir tendance à homogénéiser les tailles de particules obtenues et à les faire croître.

La tendance est également observée dans le cas du traitement de l'akaganéite archéologique. Les tailles de cristallites de l'hématite précipitées à partir de la dissolution de celle-ci augmentent avec la durée du traitement. A cela, s'ajoute l'homogénéisation progressive de la distribution de la taille de cristallites d'hématite formée.

Au cours du traitement de stabilisation d'objets archéologiques hétérogènes provenant de milieux différents, d'autres paramètres tel que l'état de porosité initial de l'échantillon traité peut modifier et influencer les processus de transformation et les morphologies et tailles de particules obtenues. Cet aspect est abordé et discuté dans les paragraphes ci-après.

2. Influence de la porosité locale d'un système

L'akaganéite archéologique étudiée à différents stades de sa transformation a été mise en forme par pastillage avant le traitement. Une mesure de porosimétrie Hg a permis de quantifier la porosité générale de l'échantillon avant traitement. De façon globale, ces échantillons présentent des pores de l'ordre de la centaine de nanomètres. Mais, la mise en forme par pastillage a créé une porosité variable au sein de l'échantillon. La Figure 103 représente la coupe transversale de l'échantillon non traité, observé au MEB en contraste chimique. L'analyse d'image réalisée sur ces clichés met en évidence des zones plus denses (en clair) et des zones avec une certaine porosité (en noir). Une épaisseur d'environ 150 μm plus dense se trouve localisée sur l'ensemble du contour de l'échantillon. Ces zones correspondent à celles observées sur les pastilles traitées qui ne se sont pas transformées au cours du processus. En effet, la transformation de phases en hématite a été préférentiellement localisée au cœur de la pastille.

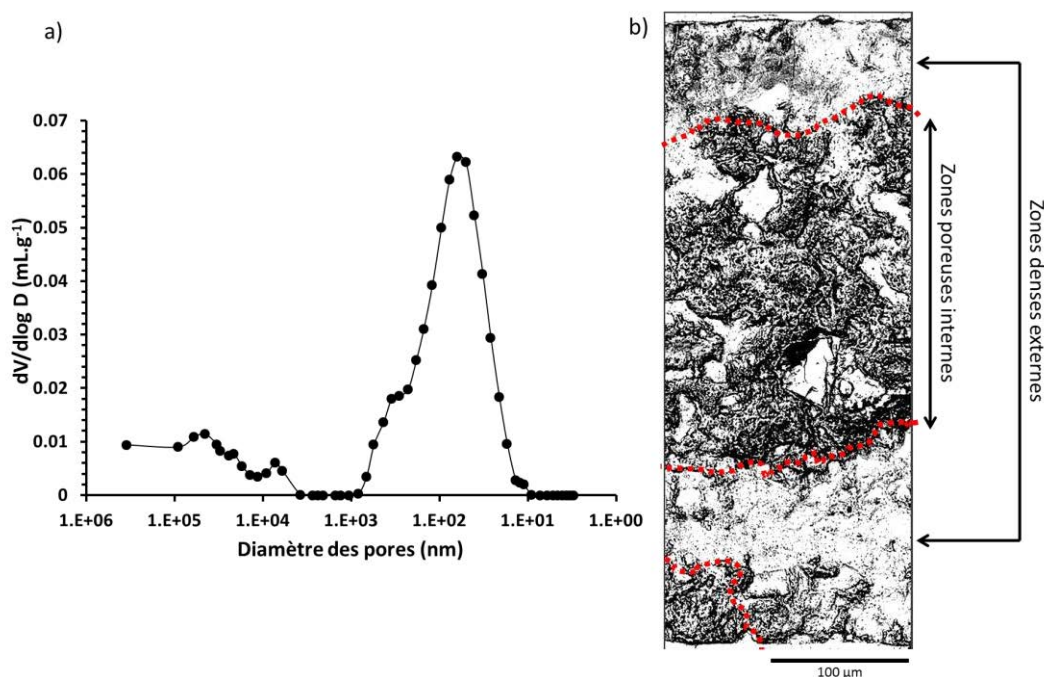
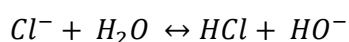


Figure 103 : Hétérogénéité des pastilles d'akaganéite archéologique, a) distribution en taille de pores sur l'échantillon global, porosimétrie Hg, b) coupe transversale, MEB. Clair : zones denses.

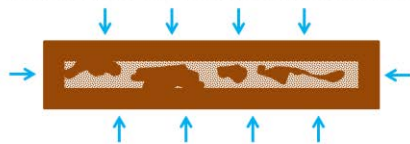
Ces différences de porosité particulières au sein des échantillons traités en conditions subcritiques semblent avoir influencé les transformations. Les résultats obtenus ont montré précédemment que l'akaganéite archéologique présente un taux de chlore réduit avant sa dissolution. La libération de chlore en solution lors du lavage partiel de la phase d'akaganéite puis lors de sa dissolution peut abaisser le pH de la solution de traitement très localement dans les zones les plus concentrées pouvant ainsi ralentir l'étape de dissolution de l'akaganéite. Les propriétés particulières des fluides en conditions hydrothermales décrites au Chapitre 1.2.2 renforcent la basicité des ions Cl^- libérés lors de la transformation de l'akaganéite. Jolivet rappelle que la constante de réaction des ions chlorures avec l'eau est neuf fois supérieure à 200°C par rapport à la température ambiante [64].



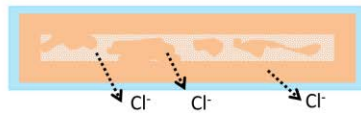
Dans le cas de l'expérience réalisée dans un volume de 0,4 mL en cellule fermée et à pH 13,1 (à température ambiante), la dissolution complète de l'échantillon d'akaganéite peut abaisser le pH global à 12,5, estimation effectuée par calcul à partir de la concentration en chlore maximale contenu dans l'échantillon. Cette acidification très faible globalement peut être plus élevée localement au niveau des zones préférentiellement dissoutes, en raison d'un volume de solution moindre dans les porosités et sans agitation. D'après les quantifications de phases obtenues par DRX, l'échantillon traité 120 minutes s'est transformé à 30% en hématite. Cette transformation a pu abaisser le pH global de la solution de traitement de 13.1 à 12.7 selon les calculs effectués. La mesure de la teneur en chlore de la solution de traitement a confirmé qu'une concentration d'environ 2000 ppm est atteinte en 120 minutes. La concentration en chlore mais également la diminution du pH, en diminuant le taux de dissolution de la phase, sont des facteurs ayant pu ralentir le processus de transformation.

Enfin, la précipitation d'une phase de plus haute densité, l'hématite, $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$, à partir de la dissolution de phase d'oxyhydroxyde de fer augmente la porosité de l'échantillon. La porosité créée favorise alors la pénétration de solution et peut ainsi faciliter la dissolution de la phase d'akaganéite à proximité des zones d'hématite. La Figure 104 schématise les hypothèses des étapes de transformation dans le cas d'une pastille.

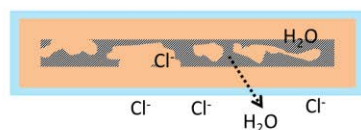
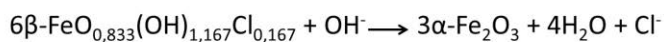
① Pénétration de la solution dans l'échantillon et montée en température 180°C



② Lavage partiel de l'akaganéite sur l'ensemble de la pastille



③ Dissolution de l'akaganéite et précipitation d'hématite dans les zones les plus poreuses



- Akaganéite Cl 10-12%(m) – zones denses
- Akaganéite Cl 10-12%(m) – zones poreuses
- Akaganéite Cl 3-4%(m) – zones denses
- Akaganéite Cl 3-4%(m) – zones poreuses
- Hématite

- Densification de phases
- Acidification de l'échantillon

Figure 104 : Schématisation des processus de transformation de pastilles d'akaganéite archéologiques en conditions subcritiques.

Enfin, lors de l'arrêt du traitement et du refroidissement, la phase d'akaganéite peut précipiter à nouveau dans les zones les plus concentrées en chlorures. Ces hypothèses de mécanismes de transformation peuvent alors expliquer les morphologies du faciès obtenues pour les pastilles d'akaganéite archéologique partiellement traitée et observée sur coupe transversale. Les zones les moins denses se sont dissoutes en premier afin de former en température la phase d'hématite dans ces zones. Une augmentation de la porosité est alors observée dans les zones néoformées.

Ces résultats ne peuvent pas être comparés directement aux phénomènes de transformations observées au sein des couches de produits de corrosion du fer archéologique lors d'un traitement de stabilisation subcritique. Mais, ils permettent de mettre en évidence l'impact de deux paramètres extrinsèques sur la transformation de phases. Tout d'abord, la porosité et l'hétérogénéité d'un échantillon influence la transformation, les zones les plus poreuses étant transformées en priorité. Ensuite, la libération de chlorures en solution en conditions de traitement subcritique peut perturber les processus de dissolution de phase par l'acidification locale de l'échantillon mais également les mécanismes de précipitation en saturant la solution.

3. Evolution des couches de produits de corrosion du fer archéologique

i. Front de dissolution

Les couches de produits de corrosion du fer archéologique traitées en conditions subcritiques ont montré des similarités mais aussi des différences majeures concernant les morphologies de transformations de phases. Afin de proposer des hypothèses de transformations, les résultats obtenus sont confrontés et discutés ci-après.

Tout d'abord, le traitement partiel de certains des objets du corpus sélectionné a permis de mettre en évidence la présence de fronts de transformation de phases par les différentes techniques de microscopie employées.

Dans le cas des objets issus de fouilles sous-marines, la stabilisation en conditions ambiantes d'objets par bain chimique alcalin, induit la dissolution de phase, notamment $\beta\text{-Fe}_2(\text{OH})_3\text{Cl}$, et l'avancée d'un front de transformation mis en évidence par Kergourlay [3]. La transformation progressive des phases de produits de corrosion, rappelée au Chapitre 1, modifie les caractéristiques physico-chimiques de la couche de produits denses et notamment sa morphologie. En conditions de traitement subcritique, à plus haute température, le phénomène d'avancé de front de transformation semble être similaire quelle que soit la nature initiale des produits de corrosion. Cette morphologie de transformation laisse à penser que seuls les produits de corrosion directement en contact de la solution de traitement se sont transformés, selon leur réactivité propre décrite précédemment.

Le cas du traitement d'objets archéologiques terrestres nous permet d'appuyer cette hypothèse. La phase d'hydroxychlorure de fer II, $\beta\text{-Fe}_2(\text{OH})_3\text{Cl}$, non transformée est présente de façon très localisée à l'interface avec le noyau métallique et au sein d'avancées de produits de corrosion. Ces zones de produits de corrosion n'ont pas été directement en contact avec la solution de traitement au cours des 32 heures d'immersion. Malgré l'évolution des propriétés de mouillage et de viscosité de la solution de traitement présentées au Chapitre 1, l'intégralité de la couche de produits denses n'a pas été systématiquement traversée pour les durées de traitement appliquées. L'hétérogénéité des épaisseurs de couches de produits de corrosion, la nature des phases présentes, leur localisation dans la couche mais aussi l'état de porosité général de l'échantillon non traité sont des facteurs pouvant influencer l'avancé du front de transformation.

Le cas du clou terrestre CAST3111-2, présenté sur la Figure 105 résume bien les comportements de transformation de phases liés à la morphologie de l'échantillon initiale et à son hétérogénéité.

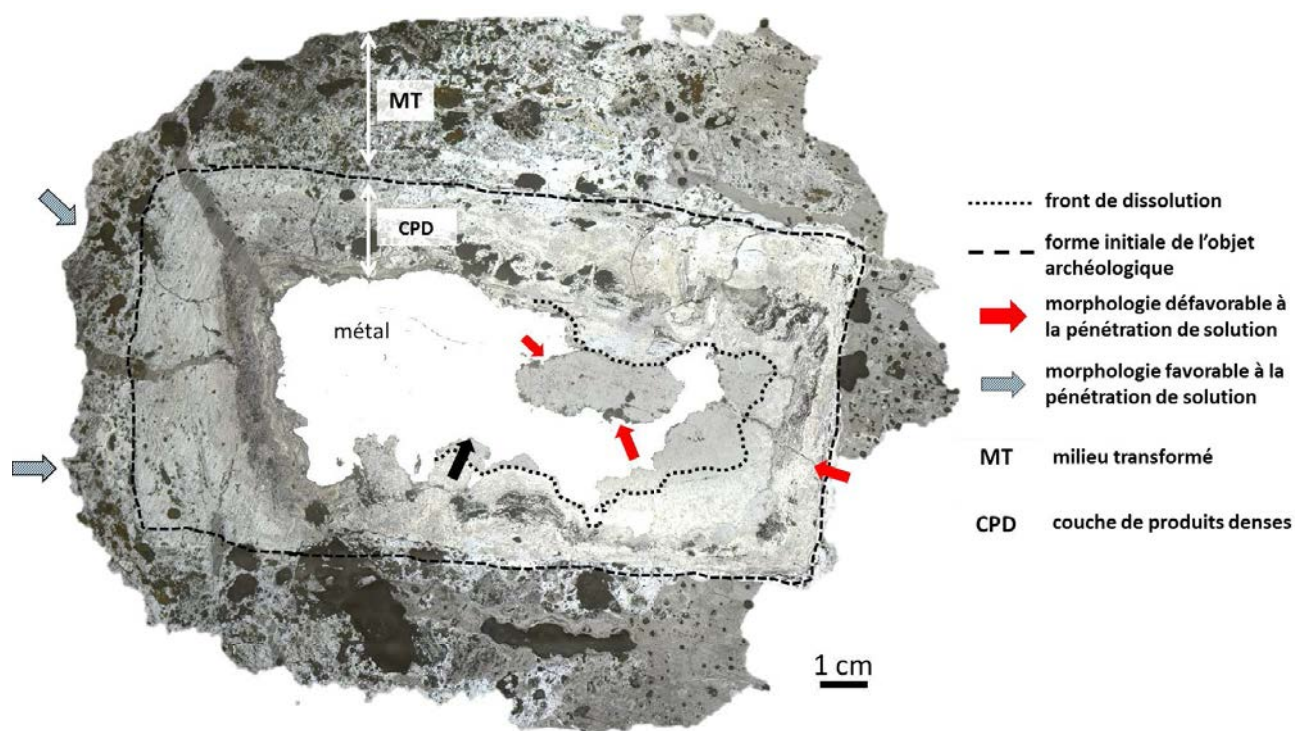


Figure 105 : Hétérogénéité des couches de produits de corrosion traitées et avancée du front de transformation, CAST-3111-2, MO.

L'objet étudié a montré des zones préférentiellement transformées du fait des épaisseurs et de la porosité variables. Tout d'abord, il est important de noter que la forme originelle de l'objet est parfaitement identifiable au sein de la coupe transversale observée par microscopie optique. A l'issue du traitement, les différences de porosité permettant de visualiser que la limite entre la couche de produits denses et le milieu transformé est conservée. Ensuite, l'hétérogénéité de la couche de produits de corrosion montre que malgré une épaisseur globale plus importante à gauche de la coupe transversale, l'intégralité de la couche a été stabilisée. En revanche, à droite de la coupe transversale, des zones non affectées par le traitement restent encore présentes du fait de la pénétration de solution plus lente. La présence du noyau métallique et la densité de la couche de produits de corrosion peuvent bloquer localement l'avancée de la solution de traitement et ralentir relativement ainsi les processus de stabilisation comme dans le cas de stabilisation en conditions ambiantes.

Enfin, le cas des profils de produits de corrosion provenant de fouilles subaquatique en milieu anoxique, a également montré un exemple de fronts de dissolution (notamment sur l'objet T3M104-3). L'étude plus détaillée de ce front de transformation permet d'apporter des éléments de comparaison complémentaires. La Figure 106 présente deux clichés MEB en contraste chimique de l'interface de transformation observée au sein du clou issu du site Arles Rhône 3 et traité en conditions subcritiques. Les différences de tailles de particules au contact des phases non transformées permettent d'identifier l'interface de dissolution et montrent un processus de nucléation-croissance irrégulier. Les avancées de la transformation

préférentiellement au sein de fissures et de porosités montrent à nouveau l'importance du contact avec la solution de traitement pour amorcer les processus de dissolution.

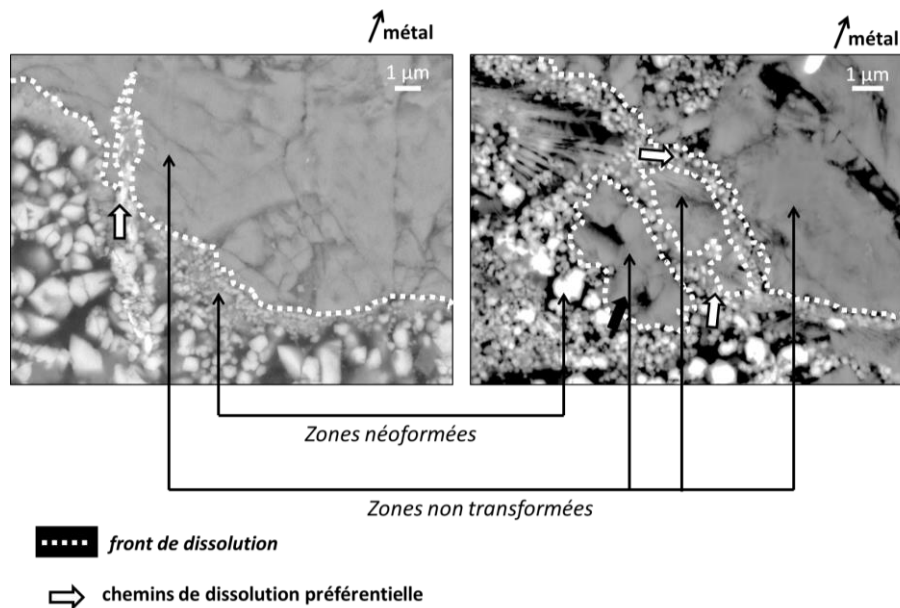


Figure 106 : Interface de transformation, avancée du front de dissolution et présence de chemins préférentiels selon la distribution locale de la couche de produits de corrosion, MEB-BSE, T3M104-3.

Malgré de fortes similarités dans les mécanismes de transformation des couches de produits de corrosion du fer quelle que soit son origine archéologique, des différences ont été constatées en raison de la nature et de l'hétérogénéité de la distribution initiale des phases au sein des profils de produits de corrosion.

ii. Porosité et hétérogénéité de distribution de phases

La transformation des couches de produits de corrosion, quelle que soit la nature initiale des phases, semble augmenter l'état de porosité des couches. Suite aux résultats obtenus sur la nature des transformations de phases des profils de produits de corrosion mais aussi sur les réactivités des phases modèles dans le cadre des systèmes simplifiés, il a été montré que deux produits pouvant être issus de la transformation de phases sont des oxydes de fer (magnétite, Fe_3O_4 et hématite, $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$), le troisième étant l'oxyhydroxyde de fer goethite, $\alpha\text{-FeOOH}$. Majoritairement, le produit de transformation est donc issu d'un phénomène de densification de phases. L'augmentation de la porosité est donc directement liée à la nature des produits formés quelle que soit la phase de produits de corrosion initiale.

Afin de discuter ces variations morphologiques, les objets sont à nouveau abordés selon leur type établi au début du Chapitre 4.1.1.

Les différences de réactivités et la distribution des phases de produits de corrosion au sein de la couche de produits denses sont deux paramètres qui influencent la stabilisation au cours du traitement subcritique. Nous avons pu voir précédemment que l'hétérogénéité d'une couche de produits de corrosion

archéologique est un des facteurs limitants pour la vitesse de stabilisation. La distribution de phases des profils archéologiques étant conservée par le traitement, les différences de réactivités propres aux phases présentes au sein de profils de produits de corrosion hétérogènes semblent limiter les effets induits par la densification notamment, l'augmentation de la porosité.

L'échantillon de « type Fe III » correspondant à la barre de fer stockée à l'air avant traitement présente un mélange de phases : la goéthite $\alpha\text{-FeOOH}$ initialement présente et formée lors du traitement subcritique et l'hématite, $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ précipitée à partir de la transformation des phases telle que l'akaganéite. La présence de goéthite bien cristallisée dans la couche de produits de corrosion après traitement confirme que la phase n'a pas été dissoute par le procédé. Les phases plus réactives (dont l'akaganéite dans le cas présent) ont pu enrichir la solution en fer dissout et contribuer à la croissance de grains de goéthite. La présence de goéthite dans le milieu initial permet de diminuer l'enthalpie libre de nucléation et favorise ainsi la précipitation de celle-ci [64]. Ainsi, les grains d'hématite nouvellement formés à l'emplacement des phases les plus réactives n'augmentent que faiblement la porosité de la couche de produits de corrosion. Afin de confirmer cette hypothèse, une mesure de porosimétrie Hg sur deux échantillons (traités et non traités) a pu mettre en évidence que le traitement subcritique a augmenté faiblement la porosité de la couche de produits de corrosion essentiellement dans la gamme de pores comprise entre 70 et 300 nm (Figure 107). Ceci permet d'appuyer les observations faites au MEB sur la coupe transversale des objets analysés. La Figure 107 met en regard les clichés MEB obtenus après traitement subcritique sur la barre de fer des Saintes-Maries-de-la-Mer et stockée dans un environnement non contrôlée, avec les gammes de porosités identifiées par porosimétrie Hg.

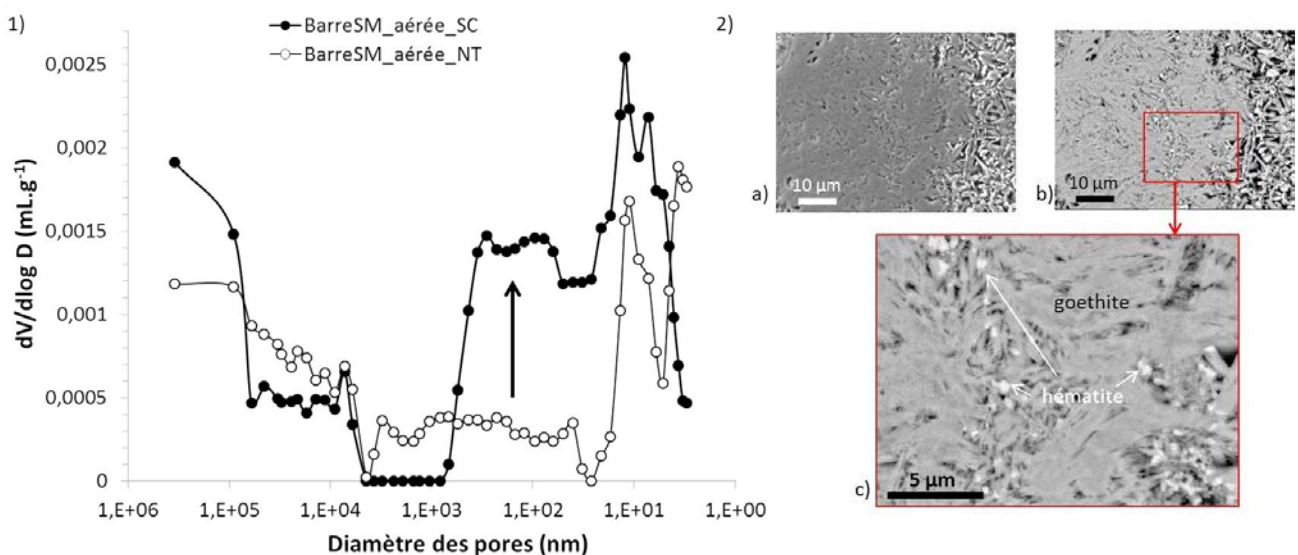
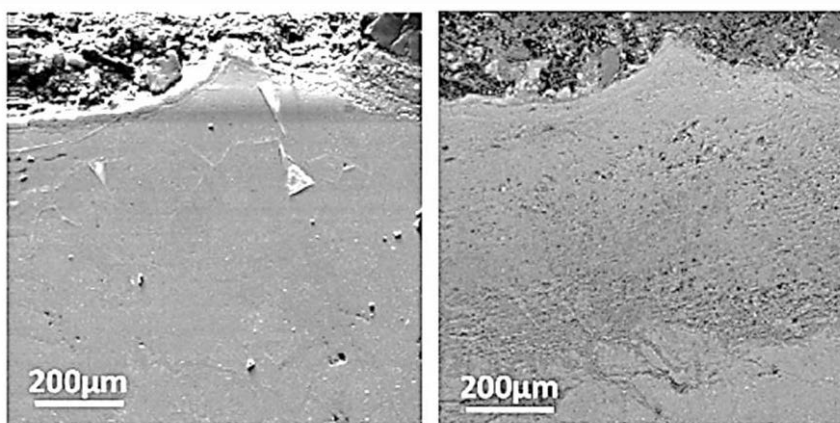


Figure 107 : Modification de la porosité des couches de produits de corrosion de type Fer II traitées en conditions subcritiques, 1) distribution en taille de pores, porosimétrie Hg, 2) clichés, a) MEB-SE, b) et c) MEB-BSE, SM-aéré.

Par ailleurs, les profils de produits de corrosion homogènes de « type Fe II » sont sujets à l'augmentation de la porosité de la couche de produits de corrosion. Les couches de produits de corrosion homogènes constituées de phases réactives ($\beta\text{-Fe}_2(\text{OH})_3\text{Cl}$, carbonates de fer selon l'origine archéologique de l'objet) se transforment rapidement et intégralement en magnétite, Fe_3O_4 . Comme il est rappelé au Chapitre 1.3.1.ii, les transformations de phases induites par les traitements de stabilisation impliquent une augmentation de la porosité. Comparons alors l'effet induit par les traitements en bain chimiques alcalins à température ambiante avec ceux obtenus dans le cas du traitement subcritique pour un même type d'objet grâce aux résultats obtenus par Kergourlay [3]. La Figure 108 oppose plusieurs clichés MEB obtenus en contraste topographique sur la coupe transversale d'objets archéologiques traités. Le premier échantillon présente l'avancée du front de transformation obtenue lors du suivi de traitement de stabilisation en conditions ambiantes par Kergourlay [3] (Figure 108a). Le second correspond à celui obtenu après stabilisation subcritique (Figure 108b).

a) **Conditions de traitement ambiantes (solution désaérée)**



(e) SM9-8522, AOI2 avant traitement (f) SM9-8522, AOI2 après traitement

b) **Conditions de traitement subcritiques**

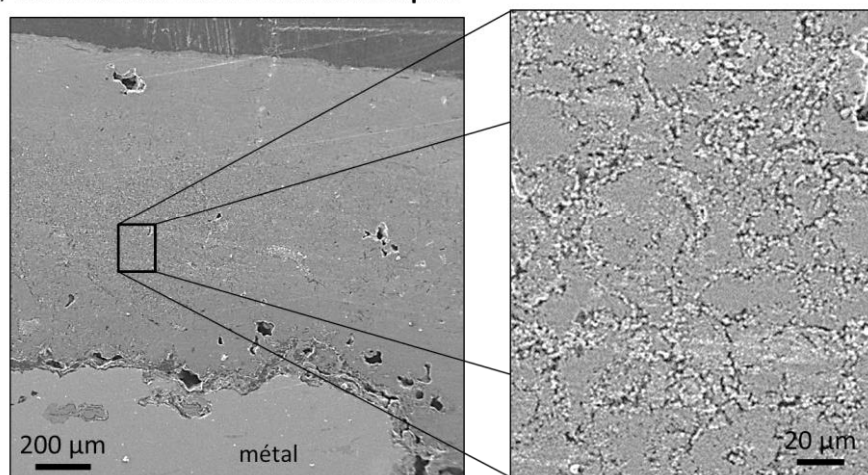
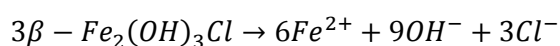


Figure 108 : Transformation physique des couches de produits de corrosion composées majoritairement de $\beta\text{-Fe}_2(\text{OH})_3\text{Cl}$ au cours de traitement de stabilisation, a) en conditions ambiantes, d'après [3], b) en conditions subcritiques, MEB-SE, SM27-14 C11-19.

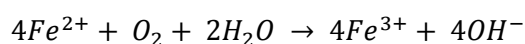
Il est clairement identifiable que dans les deux cas, la transformation de la couche de produits de corrosion majoritairement composée de $\beta\text{-Fe}_2(\text{OH})_3\text{Cl}$ conduit à l'augmentation de la porosité globale. En conditions subcritiques, la transformation rapide de la couche de produits de corrosion peut favoriser la croissance des particules de magnétite.

On note que l'interface avec le noyau métallique présente une porosité préférentielle (Figure 108). Ceci peut s'expliquer par l'apport en fer du noyau métallique favorisant localement la croissance de la phase. Dans le cas de la dissolution de $\beta\text{-Fe}_2(\text{OH})_3\text{Cl}$, la formation de magnétite Fe_3O_4 peut s'écrire selon les réactions suivantes :

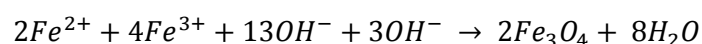
Dissolution de la phase d'hydroxychlorure de fer Fe^{2+} :



Oxydation partielle des ions Fe^{2+} avec l'oxygène dissous:



Précipitation de magnétite, Fe_3O_4 :



La transformation permet alors la libération d'ions Cl^- et la formation de molécules d'eau. Cette transformation peut localement acidifier la solution de traitement suite à la consommation d'ions OH^- et amplifier les phénomènes de dissolution très localement à l'interface métallique. Diminuer la durée de traitement et donc la croissance des particules de magnétite précipitées peut permettre de restreindre la formation de porosités notamment au contact du noyau métallique. De plus, il semble important de s'assurer du rinçage de la couche de produits de corrosion en cours de transformation afin de limiter les effets dus aux variations de pH et à la persistance d'ions Cl^- dans la porosité de la couche traitée.

Grâce aux résultats obtenus à la fois sur les systèmes modèles mais également sur les couches de produits de corrosion archéologiques, il est montré que la transformation de phases dépend de nombreux paramètres propres à la nature chimiques de celles-ci mais également à la porosité interparticulaire d'un échantillon. Ces résultats nous permettent alors d'identifier plus clairement les paramètres fondamentaux dans le processus de transformation et de formuler des propositions permettant d'améliorer le processus de stabilisation des objets. Le paragraphe suivant aborde ces questions afin de permettre une stabilisation plus maîtrisée des objets archéologiques ferreux.

4. Apport de la stabilisation en conditions subcritiques

1. Identification des paramètres majeurs

La stabilisation des objets archéologiques ferreux en conditions subcritiques nécessite de bien comprendre l'impact des paramètres du traitement et des caractéristiques particulières du solvant sur la transformation des couches de produits de corrosion.

Par cette étude mais également grâce aux nombreuses recherches dans le domaine des réactivités de phases en conditions de pression-température, il est possible d'identifier que les paramètres majeurs sont la température, le pH ainsi que la durée de traitement. Comme il est montré au chapitre 1.2.2, la pression, nécessaire au maintien de l'état liquide de la solution de traitement n'influence que très faiblement les réactions et les propriétés de transport des espèces en solution. En revanche, la température est au cœur des modifications thermodynamiques et cinétiques de transformations de phases. Par ailleurs, il a également été montré que la nature initiale des produits de corrosion présents au sein des objets archéologiques ferreux, leur distribution ainsi que la porosité des couches de produits de corrosion sont des facteurs prépondérants inhérents à l'objet archéologique. Ces deux aspects sont abordés séparément dans la suite de la discussion.

Dans le cas de la déchloruration d'objets archéologiques en conditions subcritiques, l'évolution majeure de la technique réside dans la durée de traitement très réduite par rapport aux traitements par bains chimiques traditionnels. Les objets particulièrement sensibles à la dégradation de leurs couches de produits de corrosion à l'issue de la fouille proviennent de milieux sous-marins et terrestres en raison de la présence forte de phases chlorurées. Les traitements de stabilisation des objets peuvent être adaptés selon l'origine archéologique et l'état de conservation initial. Au regard des résultats développés au Chapitre 3, et discutés dans la partie précédente, des améliorations aux protocoles de traitement sont proposées ci-après.

2. Traitement des objets sous-marins de « type Fell »

En ce qui concerne les objets issus de fouilles sous-marines, le tracé des courbes d'extraction de chlorures au cours du processus de traitement permet de comparer les vitesses obtenues en conditions ambiantes et subcritiques sur un même type d'objets grâce à l'étude de Kergourlay [71]. Les barres de fer provenant du site archéologique des Saintes-Maries-de-la-Mer ont été soumises depuis de nombreuses années à des recherches portant sur les processus de déchloruration. La Figure 109 compare des vitesses de déchloruration en conditions de traitement ambiantes et subcritiques.

Ces résultats ne permettent d'obtenir que des ordres de grandeur de vitesses de déchloruration car les dispositifs utilisés dans les traitements sont différents. Dans les deux cas, la solution de traitement est en

circulation continue au sein du système et les rapports surface/solution pour les traitements en conditions ambiantes et subcritiques sont de $3,33 \text{ cm}^2 \cdot \text{L}^{-1}$ et $9,4 \text{ cm}^2 \cdot \text{L}^{-1}$ respectivement.

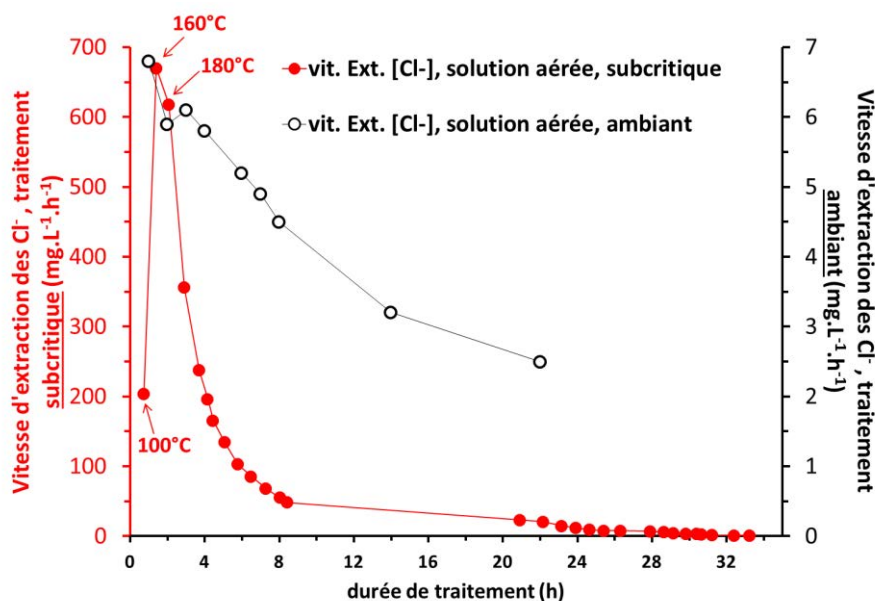


Figure 109 : Comparaison des vitesses d'extraction des chlorures en conditions de traitement ambiantes et subcritiques. Les données en conditions ambiantes sont tracées d'après [3].

Deux informations majeures peuvent être obtenues à partir du tracé des vitesses de déchloruration. Tout d'abord, la comparaison entre les conditions ambiantes et subcritiques de traitement permet d'observer qu'après deux heures de traitement, la vitesse de déchloruration en conditions subcritiques est 100 fois supérieure à celle obtenue en conditions ambiantes. Ensuite, la vitesse maximale de déchloruration en conditions subcritiques est obtenue après seulement deux heures de traitement subcritique et pour une température dans l'enceinte de traitement de 160°C . Malgré l'augmentation progressive de la température jusqu'à la température de 180°C , la vitesse de déchloruration décroît.

Grâce à ce constat couplé à l'analyse des phases de corrosion localement au sein des profils de corrosion et discutée plus en amont, la dissolution de la phase de $\beta\text{-Fe}_2(\text{OH})_3\text{Cl}$, majoritaire au sein des profils de produits de corrosion issus de fouilles sous-marines, a lieu rapidement au contact de la solution. L'augmentation de température amplifie le phénomène de dissolution. Il est envisageable que lorsque la température de 160°C est atteinte, l'intégralité de la couche est déjà déchlorurée. La diminution des vitesses d'extraction des chlorures par la suite du traitement peut être due à un lavage progressif des ions Cl^- présents dans la solution. Travailler en température accélère les processus de dissolution mais également de nucléation-croissance des phases néoformées comme il est montré précédemment. Les modifications morphologiques de la couche de produits de corrosion traitée telle que l'augmentation de la porosité peut être amplifiée pour des durées longues de traitement où les particules de magnétite formée croissent aux dépens de plus petites. Cet effet peut alors accentuer la porosité. Réduire la température ainsi que les durées de

déchloration pour ces types d'objets pourrait permettre de déchlorurer les couches de produits de corrosion en limitant les effets dus à la porosité et à la précipitation de magnétite.

3. Traitement des objets chlorurés de « types Fe III »

Les objets terrestres mais aussi les objets provenant de fouilles sous-marines et ayant été stockés à l'air présentent majoritairement des phases de type oxyhydroxydes de fer comme décrit au Chapitre 1.1.1. Si certaines de ces phases peuvent être considérées comme thermodynamiquement stables (goethite), d'autres présentent des réactivités plus importantes et peuvent présenter des risques majeurs comme dans le cas de la phase chlorurée d'akaganéite.

Les résultats obtenus dans cette étude et lors des différentes recherches menées au sein du Centre de Conservation de Clemson ont pu montrer que ces objets nécessitent une durée de traitement plus longue que les objets de « type Fe II ». En conditions de traitement ambiantes, ces phases et notamment l'akaganéite sont difficilement transformées. Lors du traitement subcritique, il a été montré qu'elles réagissent toutes lors de temps de traitement brefs par rapport à ceux des traitements traditionnels, assurant ainsi une bonne efficacité de stabilisation. En revanche, la température et la durée de traitement ont un impact direct sur la nature des produits formés.

A l'issue des transformations, la présence de goethite ou d'hématite dans la couche stabilisée n'a que peu d'importance du point de vue de leur réactivité faible en conditions de stockage ambiantes. La précipitation d'hématite modifie sensiblement la porosité des couches stabilisées. L'expérience présentée au Chapitre 3.2.iii et montrant la transformation d'un mélange de phases de degré d'oxydation +III en conditions de pression-température a mis en évidence les modifications texturales induites par la transformation progressive de fragments de couches de produits de corrosion.

Le mélange initial composé majoritairement d'akaganéite archéologique présentait également un pourcentage de lépidocrocite et de goethite. La dissolution des phases les plus réactives, la déchloration partielle et la déshydroxylation de l'akaganéite peuvent amener à l'augmentation des caractéristiques texturales (surface spécifique, porosité). Ensuite lorsque le traitement est réalisé à plus haute température (150°C puis 165°C), l'hématite précipite et tend à diminuer progressivement la valeur de surface spécifique globale.

Dans le cas des profils de « type fer III », travailler à plus haute température permet de faciliter la dissolution des phases réactives et d'évacuer le chlore des couches de produits de corrosion. En revanche, obtenir un pourcentage de goethite dans les produits de transformation peut permettre de limiter l'augmentation de porosité suite à la précipitation d'une phase de plus grande densité molaire, l'hématite.

Afin de visualiser plus particulièrement la nature des produits obtenus selon la température, la Figure 110 schématise les transformations observées à partir d'un système initial composé majoritairement de goethite, lépidocrocite et akaganéite.

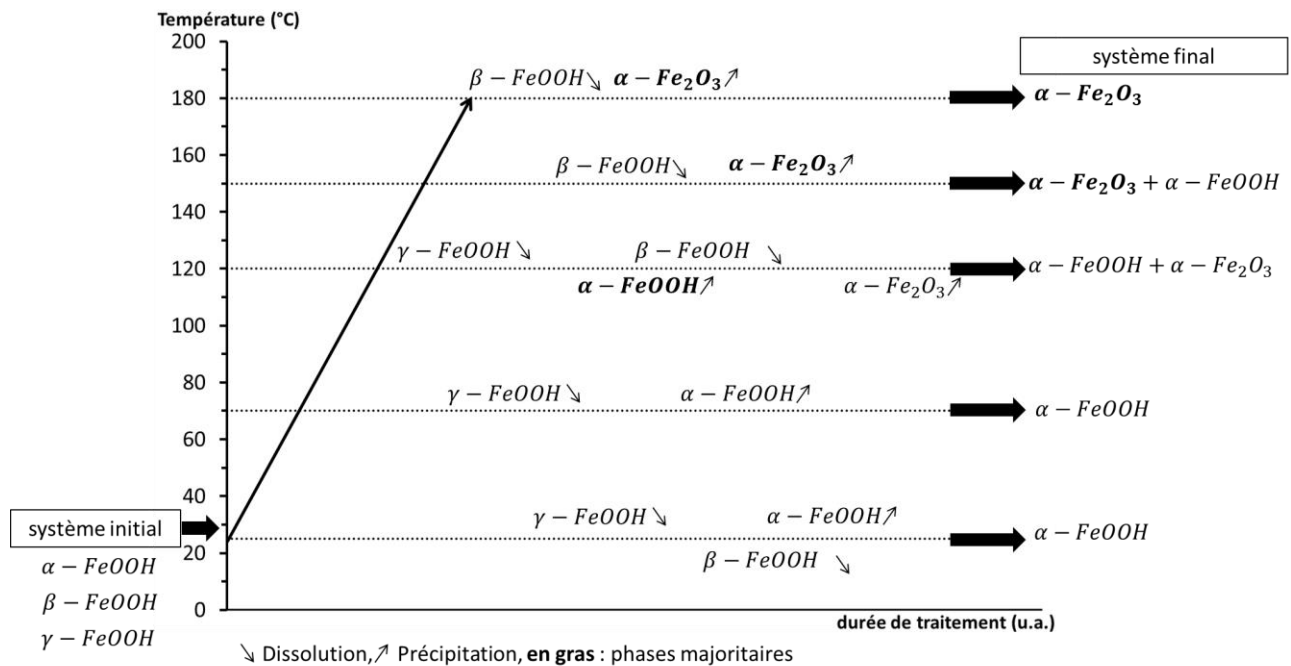


Figure 110 : Bilan des transformations des oxyhydroxydes de fer lors des traitements en conditions ambiantes et subcritiques en fonction de la température et avec une rampe de chauffe au cours du temps (unité arbitraire).

L'augmentation de température permet de transformer progressivement le système initial en hématite. Le processus de transformation est progressif, en deçà de 120°C, la goethite est le composé majoritairement précipité. En revanche, pour une température supérieure, l'hématite tend à être la phase majoritaire. Concernant la transformation des phases du système initial, la lépidocrocite est la plus réactive, celle-ci est rapidement transformée. Ensuite, l'akaganéite se dissout progressivement. Enfin, si la durée de traitement le permet, la goethite se transforme en hématite. L'augmentation de la température accélère ces processus de dissolution.

Conclusion

Dans le cadre de la conservation du mobilier archéologique ferreux, le développement des techniques de stabilisation a conduit à la mise au point du processus subcritique dans le but d'accélérer l'extraction des chlorures présents au sein des couches de produits de corrosion. Cet objectif avait jusqu'à présent fait l'objet d'études au Centre de Conservation de Clemson pour fixer les paramètres du protocole de traitement pouvant être appliqués sur les objets ferreux. En ce sens, une solution de traitement NaOH concentrée à 0,5%(m), une température de 180°C et une pression de l'ordre de 40 à 50 bars avaient été choisis. La bonne conservation de l'intégrité physique des objets traités ainsi que l'absence de reprise de corrosion lors du stockage sans contrôle des conditions d'humidité et de température avaient permis de valider le processus. Cependant, la nature des transformations des faciès de corrosion n'avait pas été décrite.

Afin d'améliorer la connaissance des traitements de stabilisation subcritique mais également des processus de transformation mis en jeu au sein des faciès de corrosion du fer archéologique, une méthodologie basée sur la caractérisation fine des couches de produits de corrosion a été suivie. Les objectifs étaient de :

- 1- décrire les transformations physico-chimiques observées sur les faciès de corrosion formés en différents contextes archéologiques.
- 2- comprendre phase à phase, la nature des transformations observées mais également d'identifier les paramètres principaux influençant les transformations.
- 3- proposer des étapes de mécanismes de transformation de l'oxyhydroxydes de fer chloruré, akaganéite, au cours du processus de stabilisation subcritique.

Pour cela, l'utilisation de techniques de caractérisation des matériaux complémentaires permet de donner une description des morphologies (microscopies optique et électronique à balayage), de la composition chimique et de la répartition élémentaire (spectroscopie à dispersion en énergie) puis de la nature cristalline des phases à l'échelle de la microstructure (spectrométrie Raman et Diffraction des rayons X). Du fait de l'hétérogénéité des faciès de corrosion (nature des phases, distribution des phases au sein des couches, porosités et épaisseurs), des systèmes simplifiés (phases de synthèse et fragments archéologiques) ont été étudiés séparément afin d'identifier les transformations propres chacune des phases et l'impact de certains paramètres, notamment la température. Pour cela, les techniques utilisées pour la caractérisation des faciès de corrosion ont été complétées par l'analyse des propriétés physiques des systèmes observés. Des mesures de d'adsorption-désorption de N₂ ont été réalisées pour la détermination des surfaces spécifiques et des tailles de particules. Des mesures de diffraction X haute résolution ont permis de déterminer les structures cristallines et les tailles de cristallites. Enfin, des mesures in-situ par spectroscopie d'absorption des rayons X au cours d'un traitement subcritique ont complété la connaissance de l'akaganéite en cours de transformation.

Les résultats ont tout d'abord montré que le degré d'oxydation de la phase initiale est conservé par le traitement. Des faciès corrodés en milieu anoxique (sous-marin, subaquatique) et présentant des phases de fer II de faible stabilité thermodynamique, se transforment préférentiellement et rapidement en oxyde fer II/III, la magnétite. En revanche, des faciès corrodés en milieu plus aéré (terrestre) ou stockés à l'air libre depuis la sortie de fouille (sous-marin avec stockage sans contrôle des conditions de pression et de température) et présentant majoritairement des phases de fer III de type oxyhydroxydes de fer, se transforment en oxyde (hématite) ou oxyhydroxyde de fer III (goethite).

Dans le cadre de la déchloruration de couches de produits de corrosion, l'avancée progressive d'un front de dissolution permet de conserver la structure de la couche de produits de corrosion, du milieu transformé, avec la présence d'éléments extérieur) jusqu'à l'interface de la couche de produits denses avec le métal. La précipitation majoritaire de phases d'oxydes, de plus grande densité molaire modifie les caractéristiques physiques de la couche. L'hétérogénéité des faciès de corrosion formés en milieu archéologique et les différences de réactivités des phases chlorurées ont permis de montrer que les profils de type fer II, constitués principalement de la phase d'hydroxychlorure de fer II dans le cas des objets issus de fouilles sous-marines, sont déchlorurés rapidement (en moins de 3 jours). En revanche, les profils de type fer III, plus hétérogènes et constitués de la phase d'akaganéite nécessitent une durée de traitement plus importante (entre 3 à 5 jours), selon la nature de l'objet, l'épaisseur de ses couches de produits de corrosion et sa porosité.

L'étude de systèmes modèles basés sur des phases de synthèse a permis tout d'abord de montrer que la phase de goethite peut soit provenir de la transformation de phase moins stable (lépidocrocite, akaganéite), soit rester inchangée à l'issue d'un traitement de quelques heures. Sa présence s'explique par l'application d'une rampe de chauffe progressive. En dessous de 120°C, la goethite est le composé majoritairement précipité, ensuite de 120°C à 150°C, un mélange d'hématite et de goethite peut être obtenu, les proportions de chacune des phases étant définies selon la température et la réactivité de la phase initiale. Enfin au-delà de 150°C, le composé majoritaire est l'hématite. La température a donc un rôle prépondérant sur la nature des phases formées au cours du processus de stabilisation. Tout en conservant les cinétiques d'extraction des chlorures associées à l'augmentation de la température, favoriser la précipitation de goethite par rapport à l'hématite peut potentiellement limiter les effets dus aux variations de densité molaires, importantes dans le cas de la précipitation d'oxydes de fer.

La phase d'akaganéite qui présente un intérêt majeur pour la conservation du patrimoine du fait de sa teneur en chlore variable pouvant présenter un risque de dégradation pour les objets du mobilier archéologique ferreux a été étudiée. L'étude d'une phase de synthèse a pu permettre d'établir son comportement thermodynamique en conditions de pression et de température. Sa forte réactivité en conditions subcritiques du fait de ses caractéristiques physiques (forme et taille de particules), texturales (surface spécifique) et chimique (composition et teneur en chlore), a conduit à une transformation rapide de la phase (moins de 10 minutes). Cette observation a permis de soulever la question de l'utilisation de phases de synthèse comme analogues à la compréhension des mécanismes intervenant sur des phases formées en milieu naturel ou en contexte archéologique sur des temps beaucoup plus longs.

En ce sens, une phase d'akaganéite formée naturellement et prélevée sur un objet archéologique corrodé a montré une réactivité plus faible et des cinétiques de transformation plus lentes. Des traitements partiels de ces échantillons nous ont permis d'accéder à différentes étapes de transformation. Il a alors été montré que la phase d'akaganéite subit dans un premier temps et rapidement une diminution de sa teneur en chlore au contact de la solution alcaline. Ensuite, la température du traitement permet de déshydrater progressivement la phase. La perte de Cl^- et de OH^- simultanément implique une dissolution de la phase. Les hypothèses souvent proposées quant à la présence d'une teneur en chlore limite nécessaire à la stabilité de la phase sont une nouvelle fois montrées.

L'ensemble des résultats obtenus lors de cette étude montrent alors que la température de traitement joue un rôle prépondérant, non seulement dans la nature des phases formées mais aussi dans les processus de transformations de phases. Ces travaux ont validé que le traitement subcritique permet de stabiliser les phases réactives et chlorurées dans des durées bien inférieures à celles obtenues avec des traitements

traditionnels. Mais, si les processus sont globalement accélérés, des différences restent observées du fait de l'hétérogénéité des couches de produits de corrosion concernant leurs épaisseurs et leur porosité. Ces recherches permettent d'ouvrir de nombreuses perspectives.

Tout d'abord, afin de valider les propositions faites quant au choix des températures de traitement, il serait important de relier ce paramètre à la mesure systématique de l'évolution des porosités au sein des couches de produits de corrosion. Pour cela, des mesures de diffusion des espèces ioniques (Cl^- et OH^-) en conditions subcritiques pourraient faire l'objet de prochaines études. Une cellule de diffusion permettant d'effectuer un suivi in-situ du transport des espèces par fluorescence X pourrait être développée. Ensuite, une mesure systématique de la porosité des couches de produits de corrosion avant et après traitement pourrait permettre de caractériser l'évolution globale de celles-ci au cours des processus de stabilisation. Par ailleurs, la description précise de l'impact de paramètres tels que la présence de chlore en solution, le pH, et le potentiel redox local dans la solution sur la thermodynamique du système de corrosion serait importante afin d'améliorer la stabilisation et les propriétés physico-chimiques du faciès obtenu à l'issue de celui-ci.

Enfin, ces recherches pourraient s'ouvrir à d'autres types de matériaux. Dans le domaine de la conservation, les alliages cuivreux font déjà l'objet de recherches mais la caractérisation plus fine des faciès de corrosion pourrait aider à adapter le choix des paramètres du traitement.

Références

1. R. Cornell and U. Schwertmann, *The iron oxides - Structure, Properties, Occurrences and Uses*. 2nd edition ed. **2003**, Weinheim: Wiley-VCH Verlag.
2. T. Misawa, K. Hashimoto, and S. Shimodaira, *Corrosion science*, **1974**. *14*: p. 131-149.
3. F. Kergourlay, *Etude des mécanismes de déchloruration d'objets archéologiques ferreux corrodés en milieu marin. Cas des traitements en solutions alcalines aérée et désaérée*. 2012, Créteil Paris-Est: Paris. p. 262.
4. P. Refait and J.-M.R. Génin, *Corrosion Science*, **1997**. *39*(3): p. 539-553.
5. P. Refait, H. Drissi, J. Pytkiewicz, and J.-M.R. Génin, *Corrosion science*, **1997**. *39*(9): p. 1699-1710.
6. P. Refait, M. Abdelmoula, and J.-M.R. Génin, *Corrosion Science*, **1998**. *40*(9): p. 1547-1560.
7. P. Refait, O. Benali, M. Abdelmoula, and J.-M.R. Génin, *Corrosion science*, **2003**. *45*: p. 2435-2449.
8. C. Rémazeilles and P. Refait, *Corrosion Science*, **2008**. *50*: p. 856-864.
9. J.-M. Génin, P. Refait, G. Bourrié, M. Abdelmoula, and F. Trolard, *Applie Geochemistry*, **2001**. *16*: p. 559-570.
10. J.-M. Génin, P. Refait, A.A. Olowe, M. Abdelmoula, I. Fall, and S.H. Drissi, *Hyperfine Interactions*, **1998**. *112*(1-4): p. 47-51.
11. S. Grousset, F. Kergourlay, D. Neff, E. Foy, J.L. Gallias, S. Reguer, P. Dillmann, and A. Noumowe, *Journal of Analytical Atomic Spectrometry*, **2015**. *30*(3): p. 721-729.

12. J. Cai, J. Liu, Z. Gao, A. Navrotsky, and S.L. Suib, *Chem. Mater.*, **2001**. 13(12): p. 4595-4602.
13. T. Ishikawa, S. Miyamoto, K. Kandori, and T. Nakayama, *Corrosion Science*, **2005**. 47: p. 2510–2520.
14. M. Rimmer, *Investigating the treatment of chloride-infested archaeological iron objects*. 2010, Cardiff University: Cardiff. p. 229.
15. R.J. Atkinson, A.M. Posner, and J.P. Quirk, *Clays and Clay Minerals*, **1977**. 25: p. 49-56.
16. D. Thickett, S. Lambarth, and P. Wyeth, *Determining the stability and durability of archaeological materials, in 9th International Conference on NDT of Art*. 2008: Jerusalem Israel.
17. R. Strauss, G.W. Brümmer, and N.J. Barrow, *European Journal of Soil Science*, **1997**. 48: p. 87-99.
18. U. Schwertmann, *Plant and Soil*, **1991**. 130: p. 1-25.
19. A. Navrotsky, L. Mazeina, and J. Majzlan, *Science*, **2008**. 319(5870): p. 1635-1638.
20. D. Neff, S. Reguer, L. Bellot-Gurlet, P. Dillmann, and R. Bertholon, *Journal of Raman Spectroscopy*, **2004**. 35: p. 739-745.
21. D. Neff, *Apport des analogues archéologiques à l'estimation des vitesses moyennes et à l'étude des mécanismes de corrosion à très long terme des aciers non alliés dans les sols*, in *Sciences Mécaniques pour l'Ingénieur*. 2003, Université de Technologie de Compiègne: Compiègne. p. 360.
22. E. Vega, *Altération des objets ferreux archéologiques sur le site de Glinet (Seine-maritime, France, XVIe siècle). Caractérisation des produits de corrosion et étude des mécanismes*. 2004, Université de Technologie de Belfort Montbéliard: Belfort. p. 127.
23. C. Pearson, *Studies in Conservation*, **1972**. 17: p. 91-110.
24. N.A. North, *Studies in conservation*, **1982**. 27: p. 75-83.
25. M.R. Gilberg and N.J. Seeley, *Studies in Conservation*, **1982**. 27: p. 180-184.
26. F. Kergourlay, E. Guilminot, D. Neff, C. Remazeilles, S. Reguer, P. Refait, F. Mirambet, E. Foy, and P. Dillmann, *Corrosion Engineering Science and Technology*, **2010**. 45(5): p. 407-413.
27. C. Rémazeilles, D. Neff, F. Kergourlay, E. Foy, E. Conforto, E. Guilminot, S. Reguer, P. Refait, and P. Dillmann, *Corrosion Science*, **2009**. 51(12): p. 2932-2941.
28. E. Angelini, S. Grassini, and S. Tusa, *Underwater corrosion of metallic heritage artefacts*, in *Corrosion and conservation of cultural heritage metallic artefacts*, P. Dillmann, D. Watkinson, E. Angelini, and A. Adriaens, Editors. 2013, Woodhead publishing. p. 236-259.
29. Y. Fors, *Sulfur-Related Conservation Concerns fir Marine Archaeological Wood*, in *Department of Physical, Inorganic and Structural Chemistry*. 2008, Stockholm University: Stockholm. p. 117.
30. D. Neff, P. Dillmann, L. Bellot-Gurlet, and G. Beranger, *Corrosion Science*, **2005**. 47: p. 515-535.

31. S. Reguer, *Phases chlorées sur les objets archéologiques ferreux corrodés dans les sols : caractérisation et mécanismes de formation*. 2005, université Paris sud, XI. p. 330.
32. S. Reguer, P. Dillmann, and F. Mirambet, *Corrosion Science*, **2007**. 49(6): p. 2726-2744.
33. M. Saheb, D. Neff, P. Dillmann, H. Matthiesen, and E. Foy, *Journal of Nuclear Materials*, **2008**. 379(1-3): p. 118-123.
34. P. de Viviés, D. Cook, M.J. Drews, N. Gonzalez, P. Mardikian, and J.-B. Memet, presented at *METAL 2007 Interim meeting of the ICOM-CC METAL Working Group*. Amsterdam. **2007**
35. F. Zucchi, G. Morigi, and V. Bertolasi, *Corrosion and metal artifacts. a dialogue between conservators and archaeologists and corrosion scientists*, **1977**. 479: p. 103-105.
36. S. Turgoose, *Studies in conservation*, **1982**. 27: p. 97-101.
37. L.S. Selwyn, P.J. Sirois, and V. Argyropoulos, *Studies in conservation*, **1999**. 44: p. 217-232.
38. C. Remazeilles and P. Refait, *Corrosion Science*, **2007**. 49(2): p. 844-857.
39. D. Watkinson, M. Rimmer, and F. Kergourlay, *Alkaline desalination techniques for archaeological iron*, in *Corrosion and conservation of cultural heritage metallic artefacts*, P. Dillmann, D. Watkinson, E. Angelini, and A. Adriens, Editors. 2013, Woodhead Publishing: Oxford. p. 407-433.
40. J. Chivot, *Thermodynamique des produits de corrosion: Fonctions thermodynamiques, diagrammes de solubilité, diagrammes E-pH des systèmes Fe-H₂O, Fe-CO₂-H₂O, Fe-S-H₂O, Cr-H₂O et Ni-H₂O en fonction de la température*. **2004**: ANDRA.
41. J. Ellis, R. Giovanoli, and W. Stumm, *Chimia*, **1976**. 30: p. 194-197.
42. Q.Y. Wang, *Studies in Conservation*, **2007**. 52(2): p. 125-134.
43. P.A. Bland, S.P. Kelley, F.J. Berry, J.M. Cadogan, and C.T. Pillinger, *American Mineralogist*, **1997**. 82: p. 1187-1197.
44. K. Stahl, K. Nielsen, J. Jiang, B. Lebech, J.C. Hanson, P. Norby, and J.v. Lanshot, *Corrosion science*, **2003**. 45: p. 2563-2575.
45. J.E. Post and V.F. Buchwald, *American Mineralogist*, **1991**. 76(1-2): p. 272-277.
46. J.E. Post, P.J. Heaney, R.B. Von Dreele, and J.C. Hanson, *American Mineralogist*, **2003**. 88(5-6): p. 782-788.
47. S. Reguer, F. Mirambet, E. Dooryhee, J.-L. Hodeau, P. Dillmann, and P. Lagarde, *Corrosion Science*, **2009**. 51: p. 2795-2802.
48. J. Zhao, W. Lin, Q. Chang, W. Li, and Y. Lai, *Environmental Technology Reviews*, **2012**. 1(1): p. 114-126.

49. D. Watkinson and M.R.T. Lewis, *The role of beta FeOOH in the corrosion of archaeological iron*, in *Materials Issues in Art and Archaeology VII*, P.B. Vandiver, J.L. Mass, and A. Murray, Editors. 2005. p. 103-114.
50. D. Watkinson and M.T. Lewis, *Studies in Conservation*, **2005**. 50(4): p. 241-252.
51. M.G. Gonzalez, P. Mardikian, L. Nasanen, and M. Drews, *The use of subcritical fluids for the stabilisation of archaeological iron: an overview*, in *Corrosion and conservation of cultural heritage metallic artefacts*, P. Dillmann, D. Watkinson, E. Angelini, and A. Adriaens, Editors. 2013, Woodhead publishing. p. 434-465.
52. L. Selwyn, presented at *Metal 2004*. National Museum of Australia, Canberra: National Museum of Australia.**2004**
53. E. Guilminot, D. Neff, C. Rémazeilles, S. Reguer, F. Kergourlay, C. Pelé, P. Dillmann, P. Refait, F. Nicot, F. Mielcarek, N. Huet, and J. Rebière, *Studies in Conservation*, **2012**. 57(4): p. 227-236.
54. D. Watkinson and A. Al Zahrani, *The Conservator*, **2008**. 31(1): p. 75-86.
55. E. Guilminot, N. Huet, D. Neff, P. Dillmann, C. Rémazeilles, P. Refait, S. Reguer, L. Bertrand, F. Nicot, F. Mielcarek, J. Rebière, and F. Mirambet, presented at *15th triennial conference of ICOM-CC*. New Delhi, India: ICOM-CC.**2008**
56. N.A. North and C. Pearson, *Studies in conservation*, **1978**. 23: p. 174-186.
57. M. Rimmer, D. Watkinson, and Q. Wang, *Studies in Conservation*, **2013**. 58(4): p. 326-337.
58. C. Degryny, *Journal of Solid State Electrochemistry*, **2010**. 14(3): p. 353-361.
59. J.C. Coelho, C.M. Oliveira, M.D. Carvalho, and I.T.E. Fonseca, *Materials and Corrosion*, **2014**. 65(1): p. 38-44.
60. G. Batis, A. Zacharopoulou, E. Zacharopoulou, H. Siova, and V. Argyropoulos, *Anti-corrosion methods and materials*, **2015**. 62(4): p. 259-269.
61. P. Arnould-Pernot, *Traitement de déchloruration des objets archéologiques ferreux par plasma d'hydrogene*, in *Sciences et Genie des Materiaux*. 1994, Institut National Polytechnique de Lorraine, Ecole des mines de nancy, laboratoire de science et genie des surfaces: Nancy. p. 157.
62. K. Schmidt-Ott and P. Hug, presented at *METAL 2007 Interim meeting of the ICOM-CC METAL Working Group*. Amsterdam.**2007**
63. K. Schmidt-Ott, presented at *International conference on metals conservation* Canberra, Australia: National Museum of Australia.**2004**
64. J.-P. Jolivet, M. Henry, and J. Livage, *De la solution à l'oxyde. Condensation des cations en solution aqueuse. Chimie de surface des oxydes*. Savoirs Actuels Chimie, ed. I.E.C. Editions. **1994**, Paris. 387.
65. NIST, *NIST Chemistry WebBook NIST Standard Reference Database*, Linstrom, P. J. Mallard, W. G.: Gaithersburg MD, <http://webbook.nist.gov>.

66. G. Brunner, *Journal of Supercritical Fluids*, **2009**. 47: p. 373-381.
67. N. Akiya and P.E. Savage, *Chemical Review*, **2002**. 102: p. 2725-2750.
68. X. Chen, R.M. Izatt, and J.L. Oscarson, *Chemical review*, **1994**. 94: p. 467-517.
69. M. Uematsu and E.U. Franck, *Journal of Physical and Chemical Reference Data*, **1980**. 9(4): p. 1291-1306.
70. M. Rimmer and Q. Wang, *The British Museum Technical Research Bulletin*, **2010**. 4: p. 79-86.
71. F. Kergourlay, C. Remazeilles, D. Neff, E. Foy, E. Conforto, E. Guilminot, S. Reguer, P. Dillmann, F. Nicot, F. Mielcarek, J. Rebiere, and P. Refait, *Corrosion Science*, **2011**. 53(8): p. 2474-2483.
72. M. Geng and Z. Duan, *Geochimica and Cosmochimica Acta*, **2010**. 74: p. 5631-5640.
73. L.S. Selwyn, W.R. Mckinnon, and V. Argyropoulos, *Studies in conservation*, **2001**. 46: p. 109-120.
74. L.M.E. Näsänen, N.G. Gonzalez-Pereyra, and S.A. Cretté, presented at *Asia-Pacific Regional Conference on Underwater Cultural Heritage*. Manila, Philippines.**2011**
75. L.M.E. Näsänen, N.G. Gonzalez-Pereyra, S.A. Cretté, and P. de Viviés, *The journal of supercritical fluids*, **2013**. 79: p. 289-298.
76. N. Gonzalez, D. Cook, P. deViviés, M. Drews, and P. Mardikian, presented at *METAL 07 Interim meeting of the ICOM-CC Metal Working Group*. Amsterdam.**2007**
77. M. Drews, N.G. Gonzalez-Pereyra, P. Mardikian, and P. de Viviés, *Studies in Conservation*, **2013**. 58(4): p. 314-325.
78. M.J. Drews, P. deViviés, N. Gonzalez, and P. Mardikian, presented at *METAL 04 Interim meeting of the ICOM-CC METAL Working Group*. Canberra.**2004**
79. M. Rimmer, D. Watkinson, and Q. Wang, *Studies in Conservation*, **2012**. 57(1): p. 29-41.
80. D. Watkinson, M. Rimmer, and F. Kergourlay, *Alkaline desalination techniques for archaeological iron*, in *Corrosion and conservation of cultural heritage metallic artefacts*, P. Dillmann, D. Watkinson, E. Angelini, and A. Adriaens, Editors. 2013, Woddhead publishing. p. 407-433.
81. N.G. Gonzalez, P.D. Vivies, M.J. Drews, and P. Mardikian, presented at *Preservation of Heritage Artifacts NACE Northern Area Eastern Conference*. Ottawa.**2003**
82. S. Reguer, D. Neff, L. Bellot-Gurlet, and P. Dillmann, *Journal of Raman Spectroscopy*, **2007**. 38(4): p. 389-397.
83. B. Lu, H. Guo, P. Li, H. Liu, Y. Wei, and D. Hou, *Journal of Solid State Chemistry*, **2011**. 184: p. 2139-2144.
84. N. Gonzalez, T. Brocard, S.A. Cretté, P. deViviés, M.J. Drews, and P. Mardikian, presented at *METAL 2010 Interim meeting of the ICOM-CC Working Group*. Charleston.**2010**

85. P. deViviés, D. Cook, M.J. Drews, N. Gonzalez, P. Mardikian, and J.-B. Memet, presented at *METAL 2007 Interim meeting of the ICOM-CC METAL Working Group*. Amsterdam.**2007**
86. M. Drews, N.G. Gonzalez-Pereyra, and D. Cook, presented at *Interim meeting of the ICOM-CC Metal working group*. Edinburgh.**2013**
87. T. Glotch and M.D. Kraft, *Physics and Chemistry of Minerals*, **2008**. 35: p. 569-581.
88. J.M. Gonzalez-Calbet, M.A. Alario-Franco, and M. Gayoso-Andrade, *Journal of Inorganic and Nuclear Chemistry*, **1981**. 43: p. 257-264.
89. J.E. Post, P.J. Heaney, R.B. Von Dreele, and J.C. Hanson, *American Mineralogist*, **2003**. 88: p. 782-788.
90. S. Goni-Elizalde and M.E. Garcia-Clavel, *Thermochimica Acta*, **1988**. 129: p. 325-334.
91. L.B. Kriksunov and D.D. Macdonald, *Corrosion*, **1997**. 53(8): p. 605-611.
92. S. Kesavan, T.A. Mozhi, and B.E. Wilde, *Corrosion Science*. 45(3): p. 213-215.
93. I.I. Diakonov, J. Schott, F. Martin, J.-C. Harrichourry, and J. Escalier, *Geochimica and Cosmochimica Acta*, **1999**. 63(15): p. 2247-2261.
94. P.R. Tremaine and J.C. LeBlanc, *Journal of solution chemistry*, **1980**. 9(6): p. 415-442.
95. S.E. Ziemniak, M.E. Jones, and K.E.S. Combs, *Journal of solution chemistry*, **1995**. 24(9): p. 837-877.
96. W.G. Cook and R.P. Olive, *Corrosion Science*, **2012**. 55: p. 326-331.
97. Y. Li, H. Liao, and Y. Qian, *Materials Research Bulletin*, **1998**. 33(6): p. 841-844.
98. R. Cornell and R. Giovanoli, *Clays and Clay Minerals*, **1991**. 39(2): p. 144-150.
99. K. Ishikawa, T. Yoshioka, T. Sato, and A. Okuwaki, *Hydrometallurgy*, **1997**. 45: p. 129-135.
100. T. Sugimoto, S. Waki, H. Itoh, and A. Muramatsu, *Colloids and Surfaces*, **1996**. 109(155-165): p. 155.
101. J. Murray, L. Kirwan, M. Loan, and B.K. Hodnett, *Hydrometallurgy*, **2009**. 95: p. 239-246.
102. L.E. Davidson, S. Shaw, and L.G. Benning, *American Mineralogist*, **2008**. 93: p. 1326-1337.
103. A. Fernandez-Martinez, V. Timon, G. Roman-Ross, G.J. Cuello, J.E. Daniels, and C. Ayora, *American Mineralogist*, **2010**. 95: p. 1312-1322.
104. J. Lu and D. Dreisinger, *Hydrometallurgy*, **2013**. 140: p. 59-65.
105. E.K. de Blanco, M.A. Blesa, and S.J. Liberman, *Reactivity of Solids*, **1986**. 1: p. 189-194.
106. S. Goni-Elizalde, M.E. Garcia-Clavel, and M.I. Tejedor-tejedor, *Reactivity of Solids*, **1987**. 3: p. 139-154.

107. D. Testemale, J. Brugger, W. Liu, B. Etschmann, and J.-L. Hazemann, *Chemical Geology*, **2009**. 264: p. 295-310.
108. F. Puel, S. Veessler, and D. Mangin, *Techniques de l'ingénieur*, **2005**. J2710: p. 1-16.
109. D. Neff, S. Reguer, and P. Dillmann, *Analytical techniques for the study of corrosion of metallic heritage artefacts: from micrometer to nanometer scales*, in *Corrosion and conservation of cultural heritage metallic artefacts*, P. Dillmann, D. Watkinson, E. Angelini, and A. Adriens, Editors. 2013, Woodhead Publishing: Oxford. p. 55-81.
110. J. Monnier, D. Neff, S. Reguer, P. Dillmann, L. Bellot-Gurlet, E. Leroy, E. Foy, L. Legrand, and I. Guillot, *Corrosion Science*, **2010**. 52(3): p. 695-710.
111. M. Saheb, D. Neff, J. Demory, E. Foy, and P. Dillmann, *Corrosion Engineering Science and Technology*, **2010**. 45(5): p. 381-387.
112. G. Pagès, P. Dillmann, P. Fluzin, and L. Long, *Journal of Archaeological Science*, **2011**. 38(6): p. 1234-1252.
113. G. Pagès, L. Long, P. Fluzin, and P. Dillmann, *Revue archéologique de Narbonnaise*, **2008**(41): p. 261-283.
114. Collectif, *Arles-Rhône 3 Le naufrage d'un chaland antique dans le Rhône, enquête pluridisciplinaire*. Coédition Musée Départemental Arles Antique ed. **2011**, Arles: Actes Sud. 232.
115. SRA, *Bilan Scientifique de la région Provence-Alpes-Côte d'Azur*. **2013**: Ministère de la Culture et de la Communication Direction Régionale des Affaires Culturelles. 151-152.
116. D. Testemale, R. Argoud, O. Geaymond, and J.-L. Hazemann, *Review of Scientific Instruments*, **2005**. 76(043905).
117. J.P. Eberhart, *Analyse structurale et chimique des matériaux. Diffraction des rayons X, électrons et neutrons. Spectrométrie des rayons X, électrons et ions. Microscopie Electronique*. Science Sup. **1989**: DUNOD. 614.
118. G.D. Smith and R.J.H. Clark, *Journal of archaeological science*, **2004**. 31(8): p. 1137-1160.
119. J.R. Ferraro, K. Nakamoto, and C.W. Brown, *Introductory Raman Spectroscopy*. Elsevier second edition ed. **2003**.
120. A.P. Hammersley, ESRF International report No EXP/AH/93-02, **1993**.
121. E.J. Mittemeijer and U. Welzel, *Zeitschrift für Kristallographie - Crystalline Materials*, **2008**. 223(9): p. 552-560.
122. G.K. Williamson and W.H. Hall, *Acta Metallurgica*, **1953**. 1(1): p. 22-31.
123. P. Dillmann, F. Mazaudier, and S. Hoerle, *Corrosion Science*, **2004**. 46(6): p. 1401-1429.
124. S. Brunauer, P.H. Emmett, and E. Teller, *Journal of the American Chemical Society*, **1938**. 60(2): p. 309-319.

125. K.S.W. Sing, D.H. Everett, R.A.W. Haul, L. Moscou, R.A. Pierotti, J. Rouquérol, and T. Siemieniowska, *Pure and Applied Chemistry*, **1985**. 67(4): p. 603-619.
126. F. Rouquerol, L. Luciani, P. Llewellyn, R. Denoyel, and J. Rouquerol, *Techniques de l'ingénieur*, **2003**. P1050: p. 1-24.
127. C. Klett, Y. Cui, S. Denvineau, E. Foy, R. Dagnelie, and J.-P. Renault, *International journal of hydrogen energy*, **2013**. 38: p. 3889-3897.
128. R. Cornell and R. Giovanoli, *Clays and Clay Minerals*, **1988**. 36(5): p. 385-390.
129. B. Biscans, *Techniques de l'ingénieur*, **2013**. J2788(v2): p. 1-21.
130. D. Thickett, *Post Excavation Changes and Preventive Conservation of Archaeological Iron*, in *School of Biological and Chemical Sciences*. 2012, University of London. p. 338.
131. E.A. Deliyanni, D.N. Bakoyannakis, A.I. Zouboulis, K.A. Matis, and L. Nalbandian, *Microporous and Mesoporous Materials*, **2001**. 42(1): p. 49-57.
132. Y. Xu, S. Yang, G. Zhang, Y. Sun, D. Gao, and Y. Sun, *Materials Letters*, **2011**. 65: p. 1911-1914.
133. C. Frandsen, B.A. Legg, L.R. Comolli, H. Zhang, B. Gilbert, E. Johnson, and J.F. Banfield, *CrystEngComm*, **2014**. 16(8): p. 1397-1594.

Liste des figures

Figure 1 : Schéma de l'apparition des phases lors des processus d'oxydation du fer en milieu chloruré obtenu par Kergourlay [3], avec $R=R'/2$ et $[\text{NaOH}] = 0,4 \text{ mol.L}^{-1}$, d'après [11].	13
Figure 2 : Schéma du système de corrosion formé en milieu marin, proposé par Kergourlay, d'après [3].	16
Figure 3 : Typologie des systèmes de corrosion formés en milieu terrestre et présentant des phases chlorées, d'après [31].	17
Figure 4 : Dégradation d'un rivet du sous-marin H.L. Hunley, mis au jour en 2001 et exposé à l'air, d'après [34].	19
Figure 5 : Diagramme E-pH du fer en milieu chloruré, 25°C, activités : $a(\text{Cl}^-) = 0,35$, $a(\text{Fe}^{2+}) = 1.10^{-2}$ et 1.10^{-4} , d'après [3, 27].	20
Figure 6 : Structure cristallographique de l'akaganéite, d'après [47].	21
Figure 7 : Diagramme de phases schématique de l'eau pure, d'après Webbook chimie NIST [65].	24
Figure 8 : Variation de la constante diélectrique de l'eau pure, a) selon des variations de pression et de température, b) dans les conditions proches des conditions subcritiques, d'après [69].	25
Figure 9 : Caractéristiques physiques de l'eau pure en fonction de la température et à pression fixée, a) variation de la densité, b) variation de la viscosité, d'après Webbook chimie NIST [65].	26
Figure 10 : a) Evolution du produit ionique de l'eau en fonction de la densité et à différentes températures d'après [64], b) pKe, pH de l'eau pure et pH d'une solution de NaOH (0,5%(m)) en fonction de la température, d'après webbook chimie NIST [65].	26

Figure 11 : Variation de la solubilité d'O ₂ dissous dans l'eau pure en fonction de la température et de la pression, modélisée par Geng et al. [72].	27
Figure 12 : Comparaison de l'extraction des chlorures par bain chimique (NaOH) avec et sans polarisation avec le traitement de stabilisation subcritique, obtenues par Näsänen et al. [75].	28
Figure 13 : Diagrammes E-pH du fer en milieu chloruré et à 25°C, activités : a(Cl ⁻) = 0,35 et différentes activités de Fe ²⁺ , a) milieu désaéré : en présence de Fe ₃ O ₄ , b) milieu aéré : en présence de Fe ₃ O ₄ et α-FeOOH, d'après [3].	34
Figure 14 : Schématisation du processus de transformation de βFe ₂ (OH) ₃ Cl lors du traitement par bain chimique alcalin aéré et désaéré puis lors des étapes de rinçage et séchage, d'après [3].	35
Figure 15 : a) courbes de solubilités en fonction du pH à 25°C, b) taux de dissolution en fonction du temps à 25°C, milieu HCl, Données obtenues d'après Cornell sur un ensemble d'oxydes et d'oxyhydroxydes de fer [1].	36
Figure 16 : Radiographies d'objets avant et après traitement en conditions subcritiques et après nettoyage obtenues par Gonzalez et al., 1) objets sous-marins (H.L. Hunley), 2) objets terrestres, d'après [84].	41
Figure 17 : Diagramme E-pH, pour le système Fe-H ₂ O à 300°C et une pression de 100 bars, [Fe ²⁺] = 10 ⁻⁶ mol.L ⁻¹ , obtenu par Cook et al. [96].	45
Figure 18 : Démarche méthodologique générale sur l'étude du comportement des systèmes de corrosion au cours du traitement subcritique.	55
Figure 19 : Typologie utilisée pour la description des faciès de corrosion archéologiques, selon [21, 22, 31].	56
Figure 20 : Démarche analytique suivie pour l'analyse du corpus d'objets archéologiques et des systèmes modèles.	57
Figure 21 : Schématisation de l'emplacement de certaines épaves du site archéologique des Saintes-Maries-de-la-Mer, établie par Pagès et al. [112].	59
Figure 22 : Description schématique du chaland romain, a) plan des zones fouillées de l'épave entre 2007 et 2010, b) relevé de la coupe transversale du chaland, d'après [114].	60
Figure 23 : Vue aérienne du site archéologique du Castellet, Le Galantin, et position des différents secteurs de fouilles.	61
Figure 24 : Dispositif A-CORROS [®] de traitement subcritique des objets archéologiques en fer.	64
Figure 25 : Différentes étapes du protocole de traitement subcritique dans l'enceinte A-CORROS [®] .	65
Figure 26 : Lots d'objets archéologiques du site du Castellet conditionnés pour un traitement subcritique, a) avant traitement, b) dans le réacteur.	65
Figure 27 : Autoclave HP-HT, a) vue générale, cellule interne (en saphir sur l'image), corps interne sur son support, corps externe raccordé au corps interne, b) position des fenêtres, vue de dessus extraite de [116].	67
Figure 28 : Schématisation du positionnement de l'échantillon dans la cellule interne de l'autoclave HP-HT, a) découpe de l'échantillon pastillé, b) cellule interne, c) caractéristiques des cellules internes utilisées.	68
Figure 29 : Spectres Raman de certains oxydes et oxyhydroxydes de fer, 532 nm, akaganéite, lépidocrocite, goethite, magnétite, hématite, maghémite.	71

Figure 30 : Montage de diffraction des rayons X sur poudre, macrofaisceau, capillaire en rotation, DiffAbs, SOLEIL.	74
Figure 31 : Schématisation du montage réalisé pour les mesures XAS in-situ en fluorescence, FAME, ESRF..	78
Figure 32 : Allures et classifications a) des courbes isothermes et b) des hystérésis d'adsorption-désorption pouvant être obtenues selon l'IUPAC, d'après [125] [126].....	80
Figure 33 : Barre de fer du site des Saintes-Maries-de-le-Mer conservée en milieu humide, détails de la section étudiée, avant et après traitement, en sortie d'autoclave et après séchage, macrophotographies, SM27-14 C11-19.	85
Figure 34 : Courbe de la concentration en chlorures en fonction de la durée de traitement subcritique, 180°C, 25 bars, SM27-14 C11-19.	86
Figure 35 : Caractérisations de la couche de produits de corrosion avant traitement, a) cartographie EDS (Fe, Cl) b) profil en composition (%(m)) (Fe, O, Cl) c) cliché MEB-BSE et cartographie Raman (910 points), d) spectre caractéristique de l'hydroxychlorure de fer II, Raman, SM27-14 C11-19.	88
Figure 36 : Coupes transversales de la couche de produits de corrosion de l'échantillon analysé après traitement subcritique, MEB-SE, SM27-14 C11-19.	89
Figure 37 : Caractérisations de la couche de produits de corrosion après traitement, a) cliché MEB-SE, b) cartographie EDS (Fe) et profil en composition (%(m)) (Fe, O, Cl), c) spectre caractéristique de la magnétite, Raman, SM27-14 C11-19.	90
Figure 38 : Objets non traités analysés en coupe transversale, macrophotographie, T3M104-3, T6F12Cl3, T8BM4Cl4, T7ta2Cl3.	92
Figure 39 : Comparaison de l'état de surface des objets archéologiques traités, a) avant b) après traitement subcritique, macrophotographies, T3M104-1, T3M104-2.	92
Figure 40 : Morphologie des couches de produits de corrosion avant traitement, a) coupe transversale du clou, b) zone d'intérêt, MO, T3M104-3.	93
Figure 41 : Cartographies élémentaire et structurale des phases de produits de corrosion de l'objet non traité, a) MO, b) cartographie EDS, c) cartographie et pointés Raman, T3M104-3 tête du clou.	94
Figure 42 : Sulfures de fer en externe de la couche de produits de corrosion non traitée, a) zone analysée, MO, b) diagramme de diffraction, DRX, $\lambda = 0,70932 \text{ \AA}$, T3M104-3 tête du clou.	95
Figure 43 : Morphologie des couches de produits de corrosion après traitement subcritique, étudiées en coupe transversale, MO, T3M104-2.	96
Figure 44 : a) Observations de la couche de produits de corrosion après traitement, MEB-BSE, b) pointé Raman, T3M104-2.	96
Figure 45 : Front de transformation de la couche de produits de corrosion lors du traitement subcritique, MEB-BSE, T3M104-2.	97
Figure 46 : Interface de transformation, a) cartographie élémentaire EDS (Fe, Ca), b) profil en composition (%(m)) (Fe, O), c) cartographie Raman, T3M104-2.	98

Figure 47 : Liseré de magnétite en bordure de métal conservé par le traitement subcritique, a) coupe transversale, objet non traité, SEM-BSE, T3M104-3 b) coupe transversale, après traitement, SEM-BSE, T3M104-2.	99
Figure 48 : Objets provenant du site du Castellet, a) non traité, b) après traitement subcritique, macrophotographies, CAST 3111-1, CAST 3111-2, CAST 2040-1.	100
Figure 49 : Coupe transversale de l'échantillon non traité, MO, CAST 3111-1.	101
Figure 50 : Analyse de la distribution des phases avant traitement subcritique dans la couche de produits de corrosion, cartographies Raman, CAST 3111-1.	102
Figure 51 : a) cliché MEB-SE de la zone d'intérêt, b) cartographie EDS (Fe, Cl), c) profil en composition (%(m)) (Fe, O, Cl).	103
Figure 52 : Coupe transversale après traitement subcritique, MO, CAST 3111-2.	104
Figure 53 : Analyses structurales de l'interface de transformation de la couche de produits de corrosion, Raman, MO, CAST 3111-2.	104
Figure 54 : Détail du front de transformation, a) cliché MEB-BSE, b) cartographie de distribution EDS (Fe, Cl), c) profil en composition (%(m)) (Fe, O, Cl), CAST3111-2.	105
Figure 55: Comparaison de l'état de surface de l'objet archéologique, a) avant, b) après découpe et traitement subcritique, macrophotographie, SM-aéré.	106
Figure 56: Coupes transversales de la couche de produits de corrosion avant traitement subcritique, MO, SM-aéré.	107
Figure 57 : Correspondance entre les zones très chlorurées et la présence d'akaganéite dans la couche de produits de corrosion non traitée. a) cliché MEB-BSE, b) cartographies élémentaire EDS, et structurale, spectroscopie Raman, c) Profil en composition EDS (%(m)) (Cl, Fe), d) spectres des phases majoritaires, spectroscopie Raman, SM-aéré.	108
Figure 58 : Couche de produits de corrosion de l'objet après traitement, MO, SM-aéré.	109
Figure 59 : Couche de produits de corrosion après traitement, absence de phase chlorurée. a) cartographie élémentaire EDS, b) profil EDS en composition (%(m)) (Fe, O), c) goethite et hématite dans la couche, cartographie spectroscopie Raman, d) spectre EDS obtenu dans la couche de produits de corrosion, EDS, SM-aéré.	110
Figure 60 : Hétérogénéité de la couche de produits de corrosion à l'échelle de la microstructure, a) MEB-SE, b) Pointés, spectrométrie Raman, SM-aéré.	111
Figure 61 : Comparaison des cristaux de goethite, a) avant traitement, b) après traitement, MEB-SE, SM-aéré.	112
Figure 62 : Analyses DRX des mélanges de fragments de couches de produits de corrosion traités à différentes températures en conditions subcritiques, a) diagrammes de diffraction des fragments, 0,70932 Å b) estimation des pourcentages massiques des phases présentes.	114
Figure 63 : Caractéristiques physiques des mélanges déterminées par mesure d'adsorption-désorption de N ₂ , a) courbes isothermes complètes, b) répartition en tailles de pores BJH par incrément de volume de N ₂ , c) tableau des valeurs de surface spécifiques obtenues et contribution de la gamme de porosité (4 nm – 7 nm).	116

Figure 64 : Diagrammes de diffraction X des phases d'oxydes de fer sélectionnés après traitement subcritique et quantifications associées. a) hématite, b) maghémite, c) magnétite, DRX $\lambda = 0,70932 \text{ \AA}$	119
Figure 65 : Diagrammes de diffraction X des phases d'oxyhydroxydes de fer sélectionnés après traitement subcritique et quantifications associées. a) goethite, b) akaganéite, c) lépidocrocite, DRX $\lambda = 0,70932 \text{ \AA}$	120
Figure 66 : Morphologies des phases d'oxydes de fer de synthèse sélectionnés, a) avant, b) après 3h de traitement, MEB-SE.	121
Figure 67 : Tailles de particules des phases d'oxydes de fer synthétiques sélectionnés avant et après traitement subcritique, mesures effectuées à partir des images MEB-SE.....	121
Figure 68 : Morphologies des phases d'oxyhydroxydes de fer de synthèse sélectionnés, a) avant, b) après 3h de traitement, MEB-SE.	122
Figure 69 : Tailles de particules des phases d'oxyhydroxydes de fer synthétiques sélectionnés avant et après traitement subcritique, mesures effectuées à partir des images MEB-SE.....	123
Figure 70 : Caractéristiques physiques de la goethite synthétique avant et après traitement, BET-N ₂ a) courbes isothermes d'adsorption et de désorption d'azote, b) répartition en taille de pores BJH par incrément de volume, c) valeurs de surfaces spécifiques et évaluation des tailles de particules, BET-N ₂	125
Figure 71: Morphologie de l'akaganéite archéologique, a) avant, b) après traitement subcritique, MEB-SE.	126
Figure 72 : Courbes isothermes d'adsorption et de désorption de N ₂ obtenues sur l'akaganéite archéologique avant et après traitement subcritique, N ₂ -BET.	127
Figure 73 : Caractéristiques physiques de l'akaganéite archéologique avant et après traitement subcritique, a) répartition en tailles de pores BJH par incrément de volume, b) répartition en tailles de pores BJH par incrément de surface, c) valeurs de surfaces spécifiques et évaluation des tailles de particules., BET-N ₂	128
Figure 74 : Tailles des cristallites évaluées par diagramme de Williamson – Hall des phases de goethite synthétique et d'akaganéite archéologique avant et après traitement subcritique, valeurs +/- 2 nm.	131
Figure 75 : Suivi in-situ du traitement subcritique de l'akaganéite synthétique et comparaison avec les phases de références, a) spectres XANES au seuil K du fer de l'akaganéite synthétique en début et en fin de traitement et phases de référence, b) premières dérivées du signal XANES correspondantes.	135
Figure 76 : Diagramme des protocoles suivis pour les expériences avec et sans paliers de température appliqués lors du suivi in-situ de la transformation d'une pastille d'akaganéite synthétique lors du traitement subcritique.	137
Figure 77 : a) premiers spectres XANES obtenus à chacun des paliers de température appliqués pendant le suivi in-situ de la transformation de l'akaganéite de synthèse, b) premières dérivées des signaux de XANES obtenus, XANES seuil K du Fe.	137
Figure 78 : Teneurs respectives des spectres XANES initial et final obtenues par combinaison linéaire dans chaque spectre acquis lors de la transformation de l'akaganéite de synthèse soumise à des paliers de température, XANES seuil K du Fe.....	138
Figure 79 : Diagrammes de diffraction X haute résolution obtenus à l'issue du traitement de l'akaganéite synthétique avec et sans palier de température lors du traitement subcritique.	139

Figure 80 : Morphologies de grains d'hématite issus de la transformation de l'akaganéite synthétique pour différentes durées de traitement, a) après 54 minutes, b) après 129 minutes, c) après 460 minutes, MEB-SE.	140
Figure 81 : Tailles de particules d'hématite formée à l'issue de la transformation de l'akaganéite de synthèse en conditions subcritiques, Mesures effectuées à partir des clichés MEB.	140
Figure 82 : Coupes transversales d'un échantillon d'akaganéite archéologique non traité, a) MO, b) cliché MEB-SE.	142
Figure 83 : Taux d'akaganéite archéologique et d'hématite formée à différentes durées de traitement en conditions subcritiques, DRX haute-résolution, (les valeurs données sont évaluées à +/- 5 %(m)).	143
Figure 84 : Coupe transversale de l'échantillon d'akaganéite archéologique traitée 2 minutes à 180 °C, a) MO, b) pointés spectrométrie Raman.....	144
Figure 85 : Coupe transversale de l'échantillon d'akaganéite archéologique traité 120 minutes à 180°C en conditions subcritiques, a) MO, b) cartographie et pointés par spectrométrie Raman.	145
Figure 86 : Coupe transversale de l'échantillon d'akaganéite archéologique traité 120 minutes à 180°C en conditions subcritiques, a) cartographie EDS de répartition du Cl, b) profils de composition EDS (Fe, O, Cl).	146
Figure 87 : Taux de Chlore présent au sein des pastilles d'akaganéite archéologique traitées en fonction de la durée de traitement, MEB-EDS.	147
Figure 88 : Interface de transformation de l'akaganéite archéologique en hématite, a) cliché MEB-BSE, et cartographie de répartition élémentaire du Cl, b) profil de distribution du taux de chlore massique, EDS (1 x 1 μm^2), c) profil de distribution de phases, spectrométrie Raman.	148
Figure 89 : Morphologies de particules, akaganéite archéologique après traitement subcritique partiel, a) à 10 minutes, b) à 20 minutes, clichés MEB-BSE.....	149
Figure 90 : Interfaces de transformation de l'akaganéite archéologique dans une zone peu dense, à 90 minutes de traitement, clichés MEB-BSE.	150
Figure 91 : interface de transformation de l'akaganéite archéologique dans une zone dense, à 90 minutes de traitement, cliché MEB-BSE.....	151
Figure 92 : Evolution des paramètres de maille cristalline de l'akaganéite archéologique à différents stades du traitement subcritique, a) β , b) Volume de maille cristalline (\AA^3), DRX-haute résolution et affinement de Rietveld.....	152
Figure 93 : Tailles de cristallites (+/- 2 nm) de l'akaganéite archéologique obtenues par le tracé des diagrammes de williamson-Hall en fonction de la durée de traitement subcritique, DRX haute résolution et affinement de Rietveld.	153
Figure 94 : Evolution des tailles de cristallites de l'hématite obtenues par la loi de Scherrer sur les diagrammes de diffraction X haute résolution (DiffAbs, SOLEIL) après affinement de Rietveld.	154
Figure 95 : Diagramme E-pH du système Fe-H ₂ O à 300°C, 10 MPa, $[\text{Fe}^{2+}] = 10^{-6}$ mol/kg, en rouge : zone correspondant aux conditions du traitement subcritique, d'après [96].	161
Figure 96 : Diagrammes E-pH du système Fe-H ₂ O à 75°C, 100°C et 150°C, d'après [40].	165

Figure 97 : a) rampe de chauffe appliquée lors du traitement subcritique, données expérimentales, température mesurée dans l'enceinte du traitement, b) comparaison des taux de dissolution à 76°C de la lépidocrocite et de l'akaganéite, d'après [128].	167
Figure 98 : Variation schématisée de la valeur de sursaturation en fonction du temps, S_{lim} = valeur à partir de laquelle la goethite précipite, [129].	168
Figure 99 : Schématisation des différences de tailles de cristallites de la goethite formée, a) fréquence de nucléation en fonction de la valeur de sursaturation, b) taille de cristaux en fonction de leur nombre, avec t_1 et t_2 tailles des cristaux de goethite issus de la transformation de la lépidocrocite et de l'akaganéite respectivement.	168
Figure 100 : Comparaison de l'évolution des paramètres de maille cristalline de l'akaganéite au cours du traitement subcritique avec celui de la diminution du taux de chlore par lavage de l'akaganéite à température ambiante d'après [47].	173
Figure 101 : Comparaison de l'évolution des paramètres de maille cristalline de l'akaganéite au cours du traitement subcritique avec celui de la déshydroxylation de l'akaganéite par chauffage à l'air d'après [89].	174
Figure 102 : Répartition en tailles de pores par incrément de surface, a) akaganéite archéologique avant et après transformation partielle, b) akaganéite synthétique avant, après lavage, après transformation complète.	176
Figure 103 : Hétérogénéité des pastilles d'akaganéite archéologique, a) distribution en taille de pores sur l'échantillon global, porosimétrie Hg, b) coupe transversale, MEB. Clair : zones denses.	179
Figure 104 : Schématisation des processus de transformation de pastilles d'akaganéite archéologiques en conditions subcritiques.	181
Figure 105 : Hétérogénéité des couches de produits de corrosion traitées et avancée du front de transformation, CAST-3111-2, MO.	183
Figure 106 : Interface de transformation, avancée du front de dissolution et présence de chemins préférentiels selon la distribution locale de la couche de produits de corrosion, MEB-BSE, T3M104-3.	184
Figure 107 : Modification de la porosité des couches de produits de corrosion de type Fer II traitées en conditions subcritiques, 1) distribution en taille de pores, porosimétrie Hg, 2) clichés, a) MEB-SE, b) et c) MEB-BSE, SM-aéré.	185
Figure 108 : Transformation physique des couches de produits de corrosion composées majoritairement de β -Fe ₂ (OH) ₃ Cl au cours de traitement de stabilisation, a) en conditions ambiantes, d'après [3], b) en conditions subcritiques, MEB-SE, SM27-14 C11-19.	186
Figure 109 : Comparaison des vitesses d'extraction des chlorures en conditions de traitement ambiantes et subcritiques. Les données en conditions ambiantes sont tracées d'après [3].	189
Figure 110 : Bilan des transformations des oxyhydroxydes de fer lors des traitements en conditions ambiantes et subcritiques en fonction de la température et avec une rampe de chauffe au cours du temps (unité arbitraire).	191

Liste des tableaux

Tableau 1 : Certains composés issus de la corrosion du fer, données obtenues à partir de [1-4].	12
Tableau 2 : Ordres de grandeur des surfaces spécifiques de certaines phases de produits d'oxydes et d'oxyhydroxydes de fer de différentes origines, d'après [1]	14
Tableau 3 : Revue des transformations de phases obtenues sur des objets issus de fouilles sous-marines et traités en conditions subcritiques, d'après [34, 74, 76, 84].	39
Tableau 4 : Nature des transformations de phases obtenues par Drews et al. en conditions subcritiques sur des phases de synthèse, d'après [86].	40
Tableau 5 : Nature des transformations de phases de goethite, lépidocrocite et akaganéite pouvant être observées en température selon le milieu et le type de transformation, extrait de [1].	43
Tableau 6 : Barres de fer provenant du site des Saintes-Maries-de-la-Mer et conditions de stockage en sortie de fouilles.	59
Tableau 7 : Clous sélectionnés sur le site Arles-Rhône-3 et leur position au sein du Chaland dans son contexte archéologique.	60
Tableau 8 : clous sélectionnés sur le site Le Castellet, associés à leur secteur de fouilles archéologiques.	61
Tableau 9 : Phases de synthèses constituant les systèmes modèles sélectionnés dans le corpus.	62
Tableau 10 : Fiches de références pour la détermination des phases par analyses DRX.	73
Tableau 11 : a) Coefficients de correction des intensités (I/I_0) considérés pour les phases quantifiées par DRX, b) erreur à considérer selon la gamme de teneur mesurée au sein d'un mélange.	76
Tableau 12 : Caractéristiques du traitement subcritique appliqué à l'objet SM27-14 C11-19.	86

Tableau 13 : Caractéristiques du traitement subcritique appliqué aux objets T3M104-1 et T3M104-2.....	92
Tableau 14 : Caractéristiques du traitement subcritique appliqué aux objets CAST 3111-2 et CAST 2040-1.	100
Tableau 15 : Caractéristiques du traitement subcritique appliqué à l'objet SM-aéré.....	106
Tableau 16 : Caractéristiques des traitements appliqués aux fragments de couches de produits de corrosion.	113
Tableau 17 : Propriétés texturales des oxydes de fer hématite et maghémite avant et après traitement subcritique, N ₂ -BET.....	122
Tableau 18 : Propriétés texturales des oxyhydroxydes de fer sélectionnés avant et après traitement subcritique, N ₂ -BET.....	124
Tableau 19 : Valeurs des affinements de Rietveld obtenues sur les phases issues de la transformation des oxyhydroxydes de fer étudiés, a) goethite, b) hématite, DRX haute résolution.....	130
Tableau 20 : Tailles des cristallites évaluées par diagramme de Williamson – Hall des phases à l'issue de la transformation en conditions subcritiques des phases de synthèse : akaganéite et lépidocrocite et de l'akaganéite archéologique.	130
Tableau 21 : Valeurs des affinements de Rietveld obtenues sur les phases d'oxyhydroxydes de fer non transformées. a) goethite synthétique, b) akaganéite archéologique, DRX haute résolution.	131
Tableau 22 : Phases sélectionnées avant et après traitement subcritique, bilan des phases analysées par DRX.	132
Tableau 23 : Paramètres de maille de l'akaganéite archéologique en fonction de la durée de traitement subcritique, DRX haute résolution, affinement de Rietveld.....	152
Tableau 24 : Nature chimique des phases avant et après transformations lors du traitement subcritique, des profils de produits de corrosion archéologiques, en gras : élément majoritaire.....	160
Tableau 25 : Quantification des phases obtenues à l'issue du traitement subcritique de phases de synthèse, ¹ par DRX lors de cette étude, ² par spectrométrie Mössbauer d'après [86]......	163
Tableau 26 : Caractéristiques physico-chimiques des phases d'akaganéite synthétique et archéologique à l'origine des différences de réactivités chimiques lors du traitement subcritique.....	169

Annexes

Annexe 1 : Structure des échantillons d'akaganéite

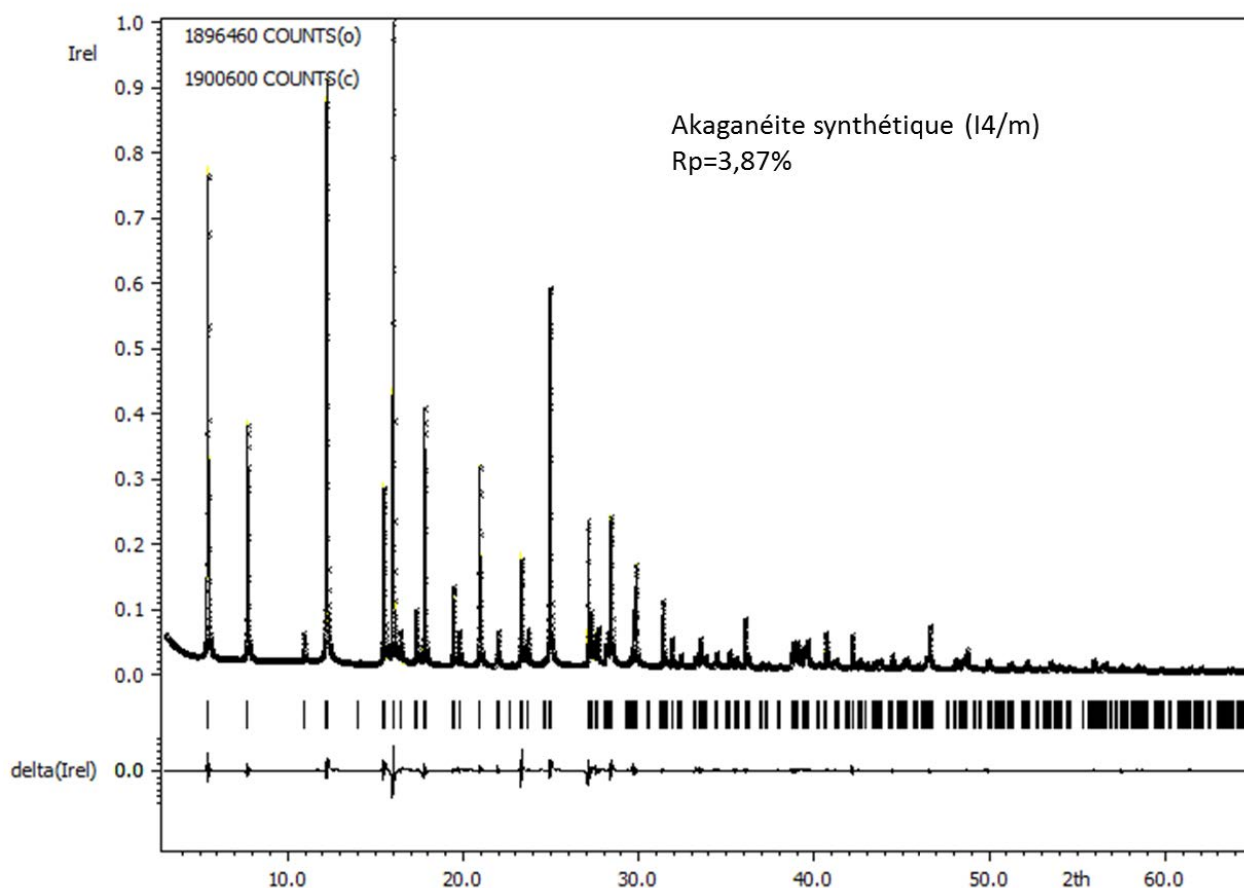
Les échantillons d'akaganéite étudiés présentent des caractéristiques structurales différentes. La phase d'akaganéite archéologique, formée en surface d'un objet corrodé présente une structure monoclinique en I2/m selon le paramètre de maille b.

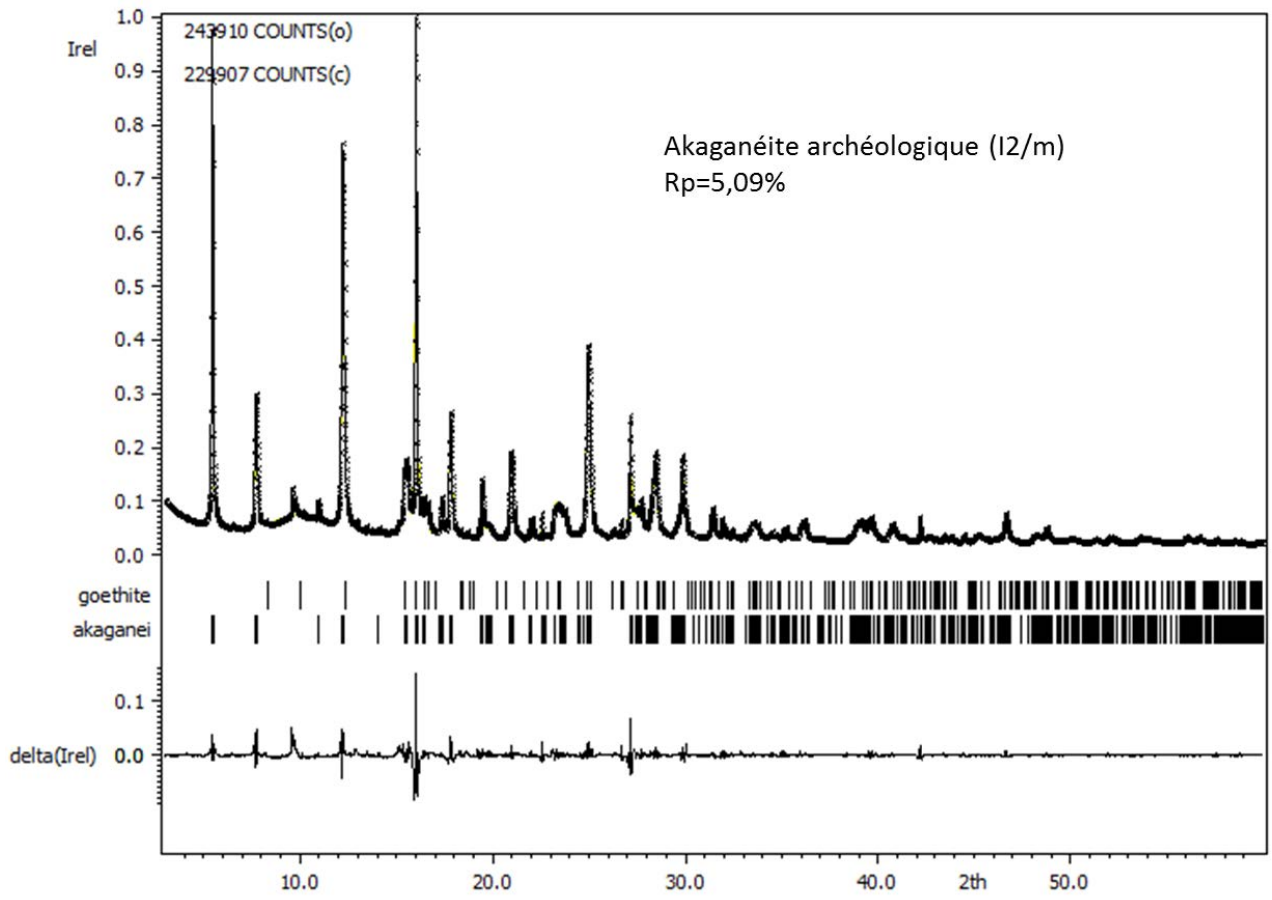
Un affinement de Rietveld a été modélisé sur un diagramme de diffraction haute résolution (DiffAbs, SOLEIL) de cette phase. Les paramètres de maille cristalline obtenus sont présentés ci-après et comparés avec les caractéristiques cristallines d'une phase de synthèse précipitée au laboratoire par hydrolyse de FeCl₃ à 70°C.

Cette phase d'akaganéite de synthèse, de plus haute symétrie est affinée avec une structure quadratique en I4/m selon le paramètre de maille c.

Paramètres de maille cristalline obtenus par affinement de Rietveld sur les échantillons d'akaganéite synthétique et archéologique (XRD-haute résolution, $\lambda = 0,71011 \text{ \AA}$)

Akaganéite	système	a (Å)	b (Å)	c (Å)	β (°)	Volume de maille (Å ³)	Rp (%)
synthétique	Quadratique I4/m	10,546 +/- 0,001	10,546 +/- 0,001	3,029 +/- 0,001	90	336,8 +/- 0,1	3,87
archéologique	Monoclinique I2/m	10,482 +/- 0,001	3,026 +/- 0,001	10,583 +/- 0,001	90,27 +/- 0,01	335,7 +/- 0,1	5,09

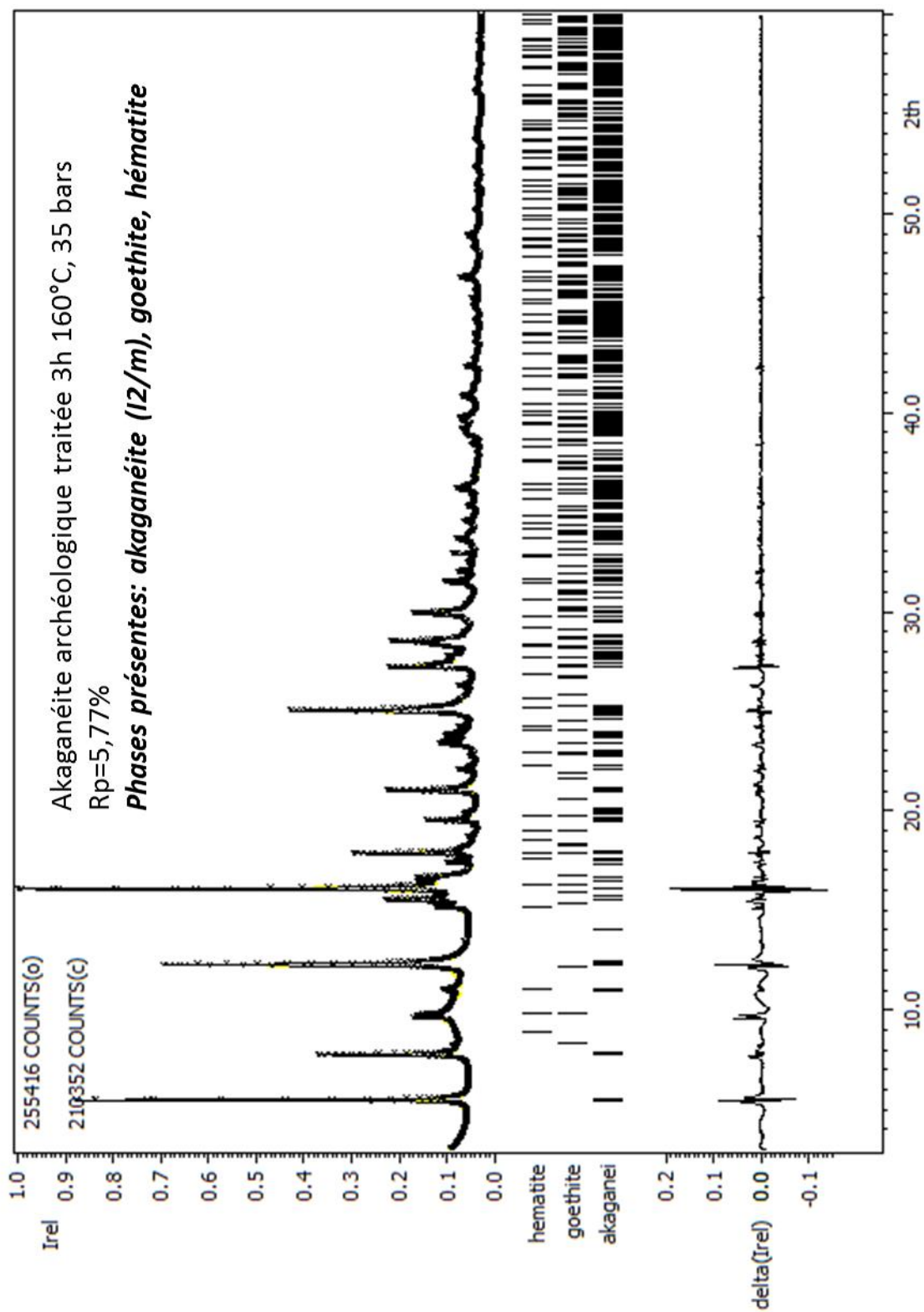


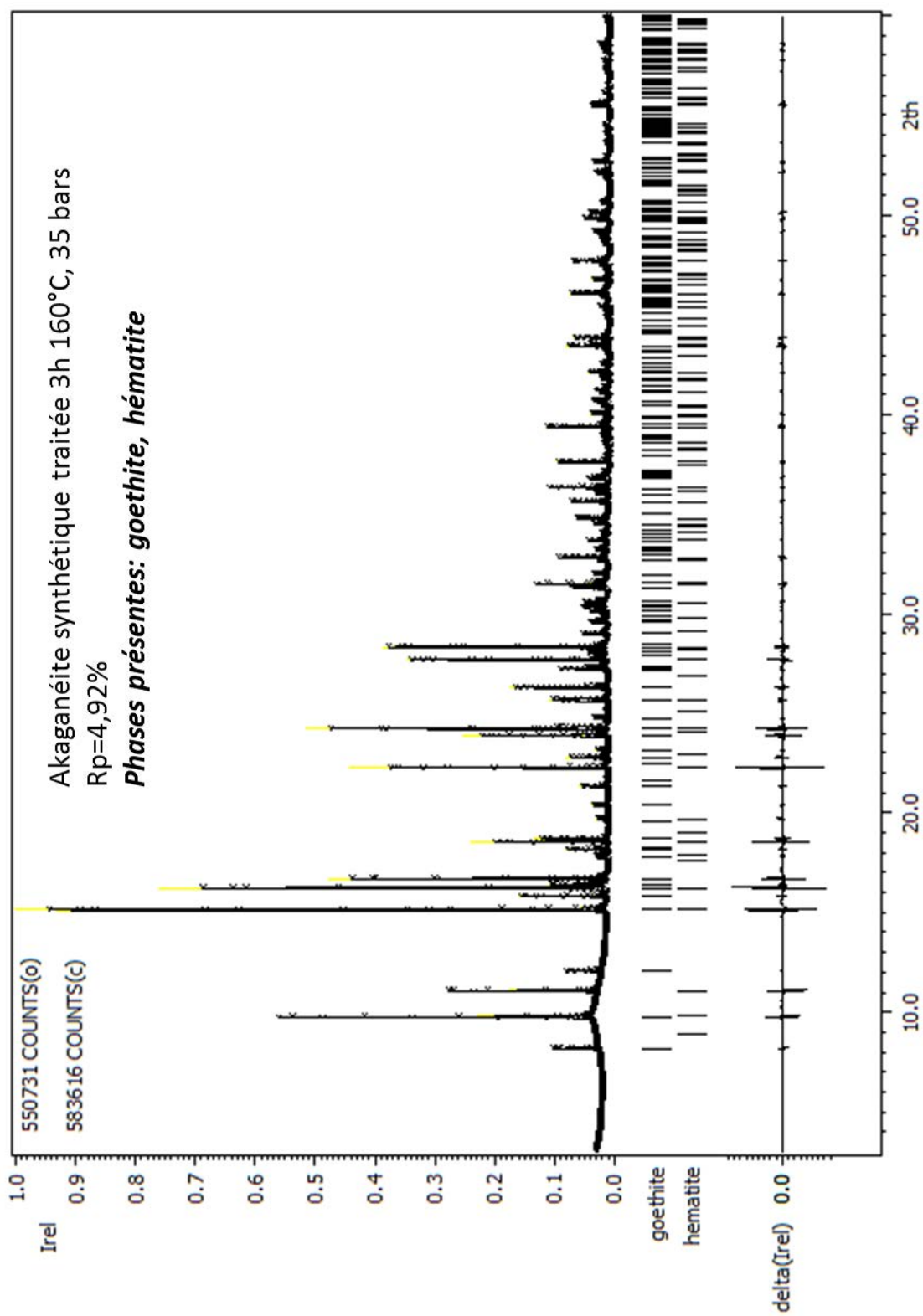


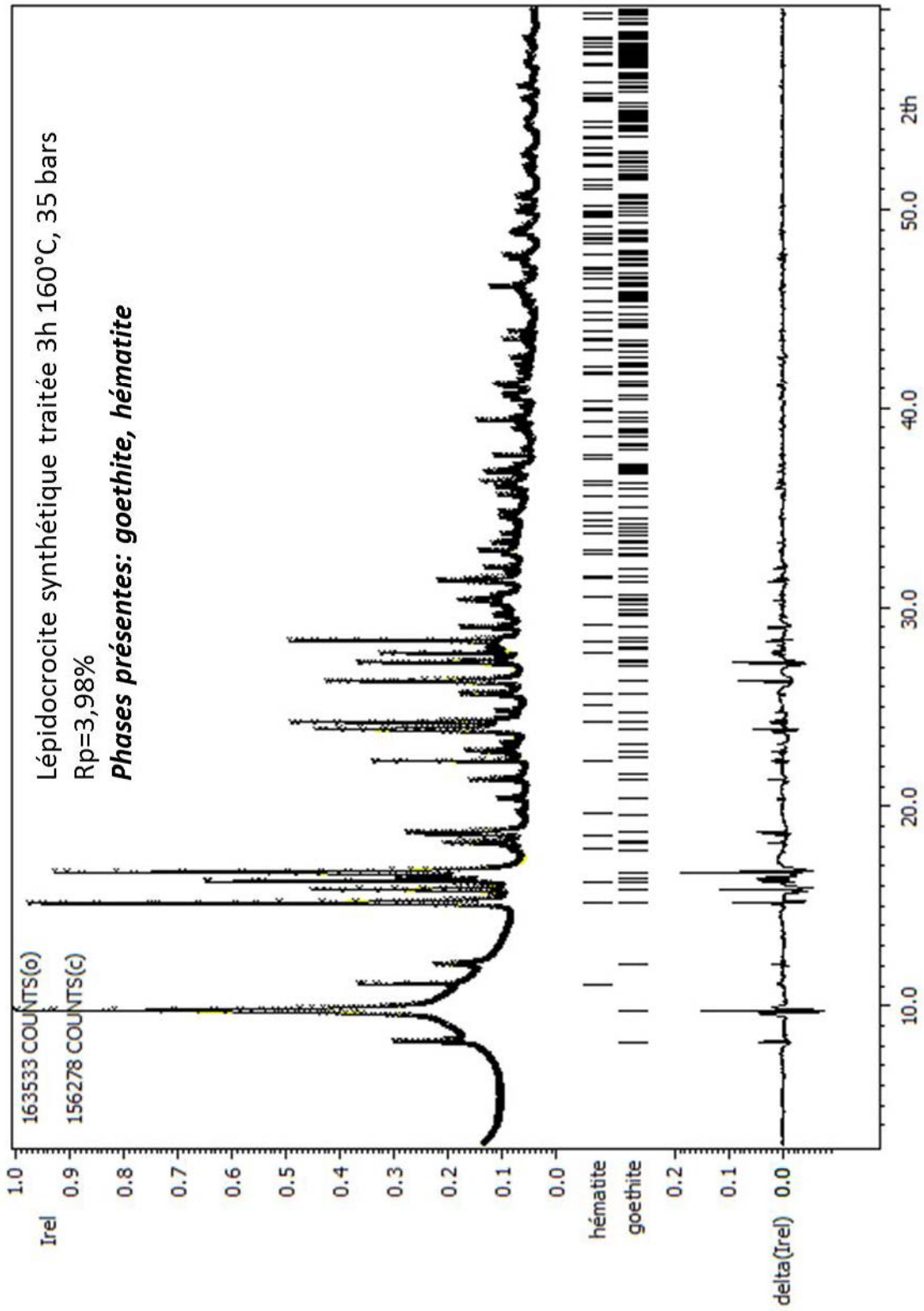
Annexe 2 : Bilan des traitements subcritiques

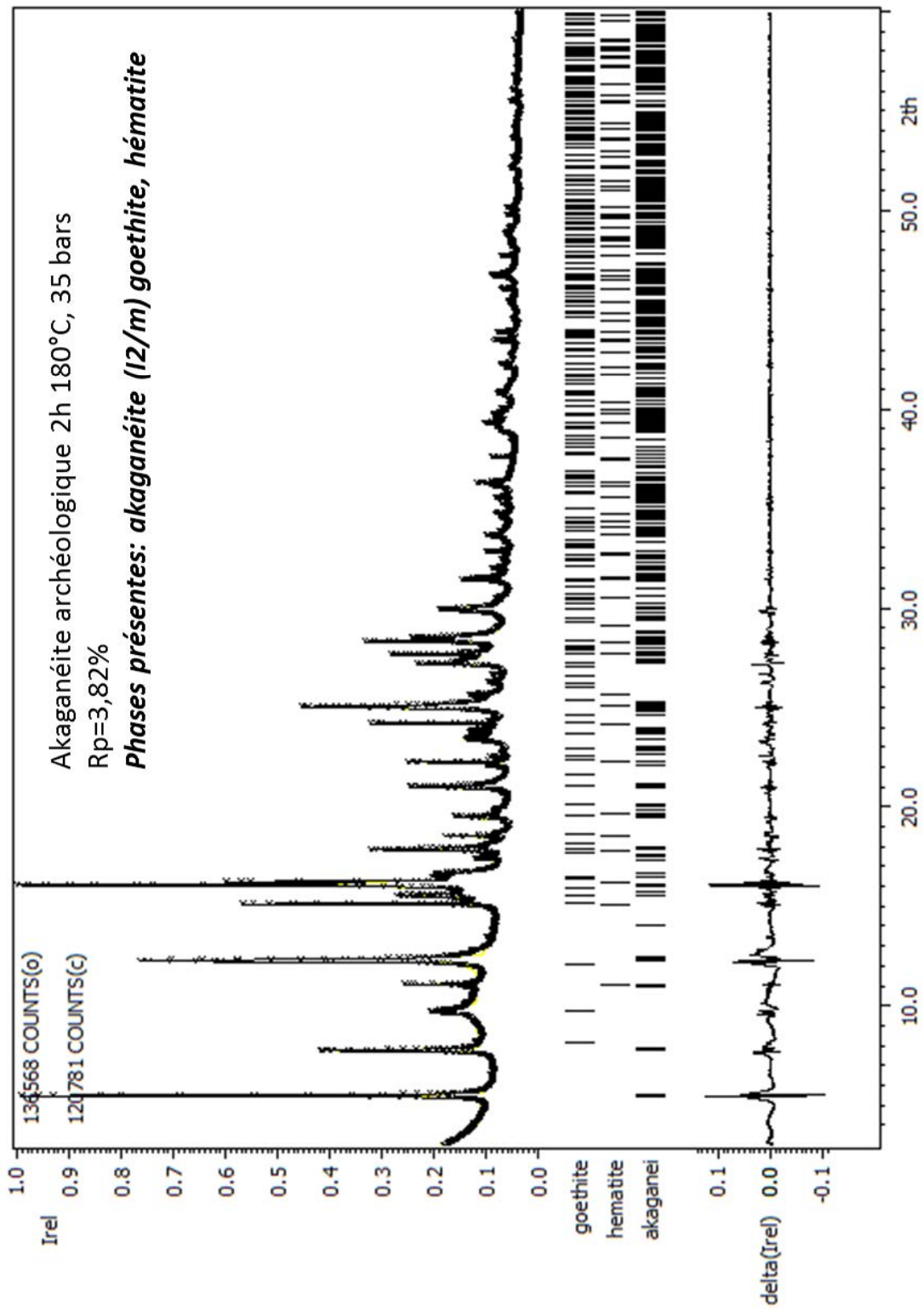
Site archéologique	type de stockage en sortie de fouilles	Objets	traitement subcritique	température nominale (°C)	pression (bars)	durée de traitement (h)	durée de chauffe (h)	durée de refroidissement (h)	protocole appliqué à l'issue du traitement								
Arles Rhône 3		T6F12C3	non						-								
		T8B4C4															
		T7Ta3C3															
		T3M104-3															
	T3M104-1	air	oui	160	35	3h	1h20	2h	rinçage à l'eau déminéralisée en surface, séchage à l'air puis en étuve à 70°C								
	T3M104-2																
	T4M108-1																
	T4M108-2																
	CAST2040-1									air	non						-
	CAST3111-1																
CAST1040-1																	
CAST3111-2																	
CAST3111-3																	
CAST2040-2	oui	180	25	32h	2h (env.)	1h30 (env.)	rinçage à l'eau déminéralisée par immersion, séchage à l'air puis en étuve à 70°C										
CAST2040-3																	
CAST20440-4																	
CAST2040-5																	
CAST1040-2																	
CAST1040-3																	
SM27 C11-19								oui/non	180	25	30h40	2h05	objets laissés 2 jours en bain de soude et à Température ambiante, rinçage à l'eau déminéralisée en surface, séchage à l'air puis en étuve à 70°C				
SM27 B5-8								oui									
Saintes-Maries-de-la-Mer	100% d'humidité	Smaéré	oui/non	160	35	12h	2h (env.)	1h30 (env.)	rinçage à l'eau déminéralisée par immersion, séchage à l'air puis en étuve à 70°C								
	air																

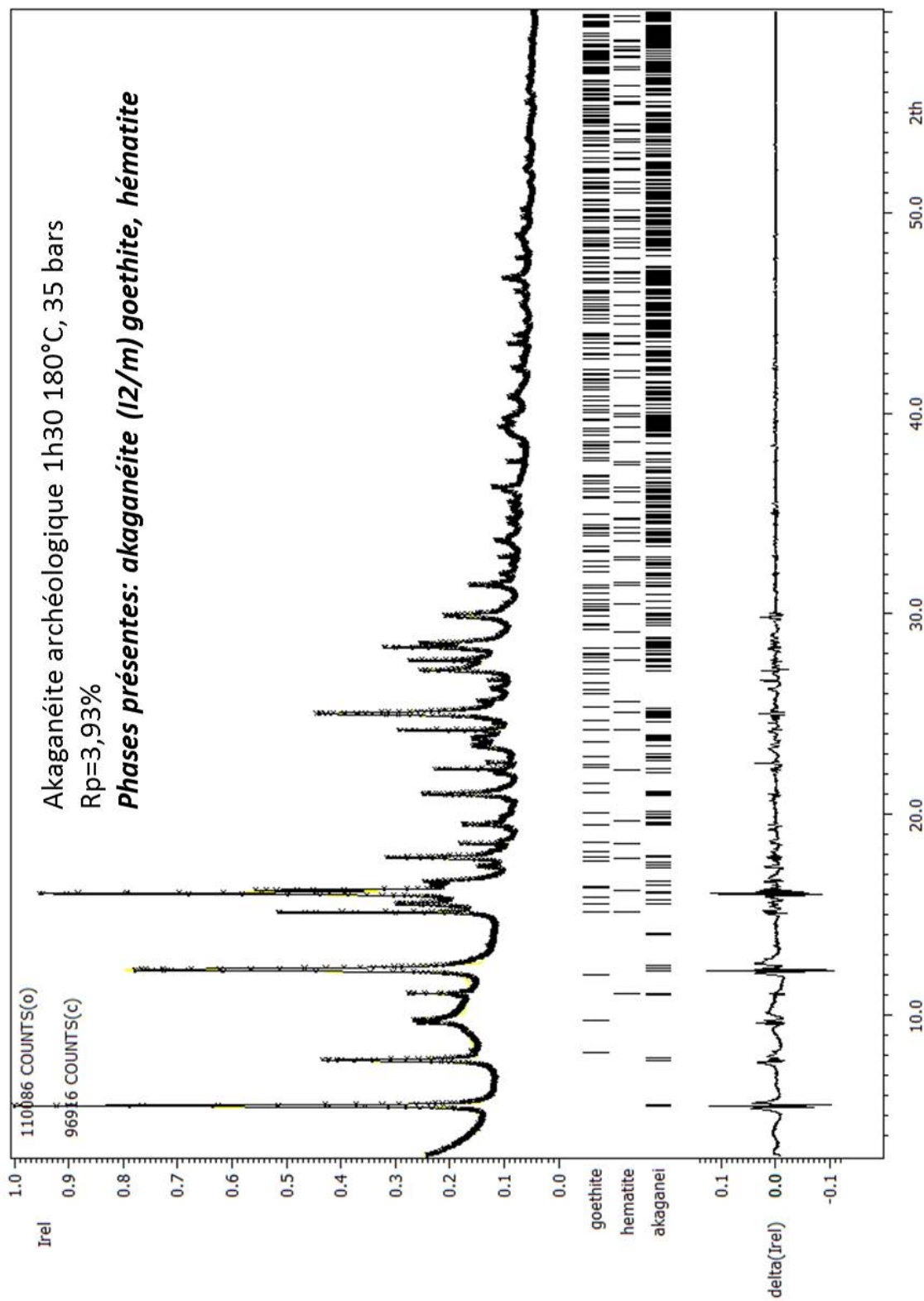
Annexe 3 : Affinements de Rietveld

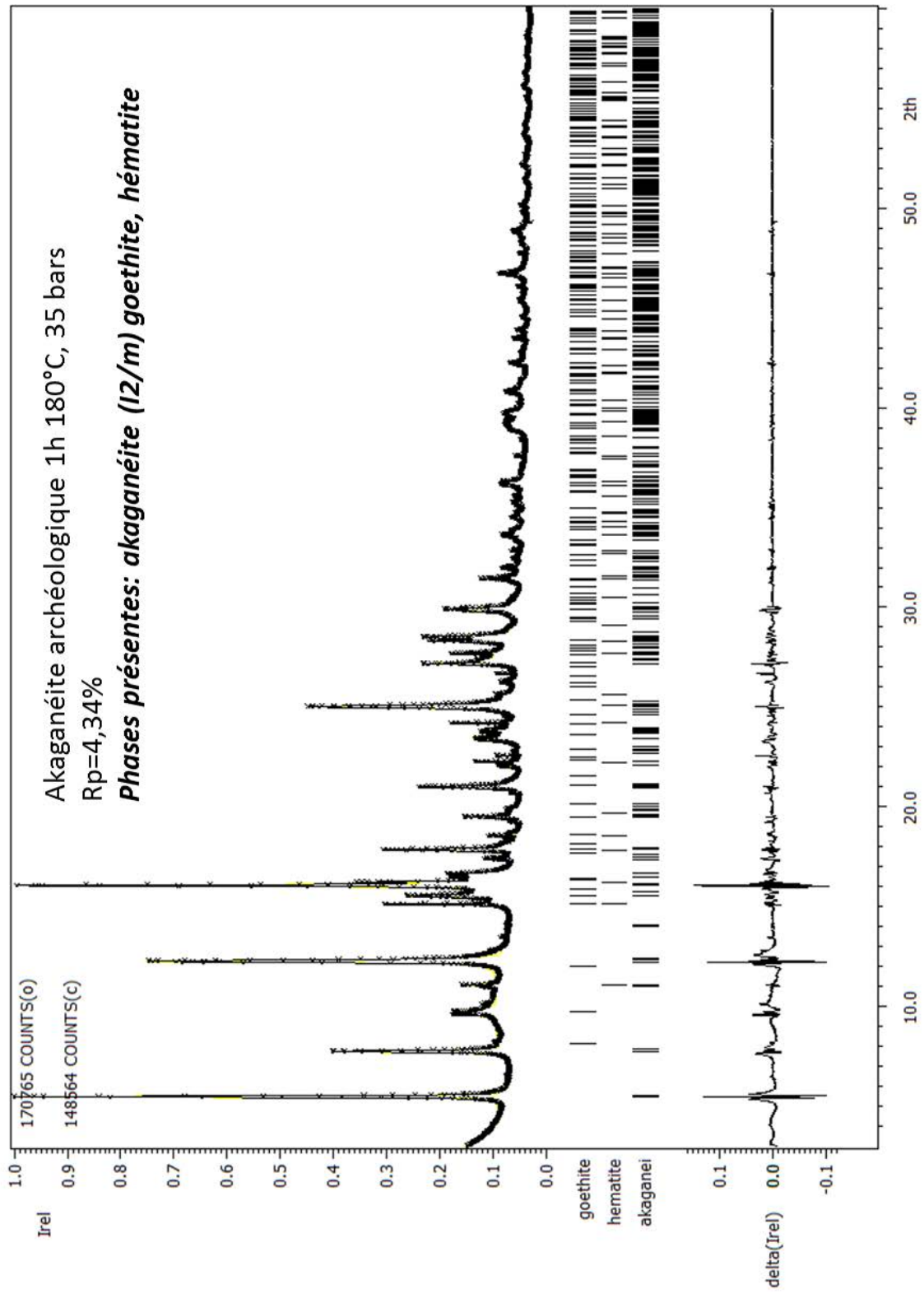


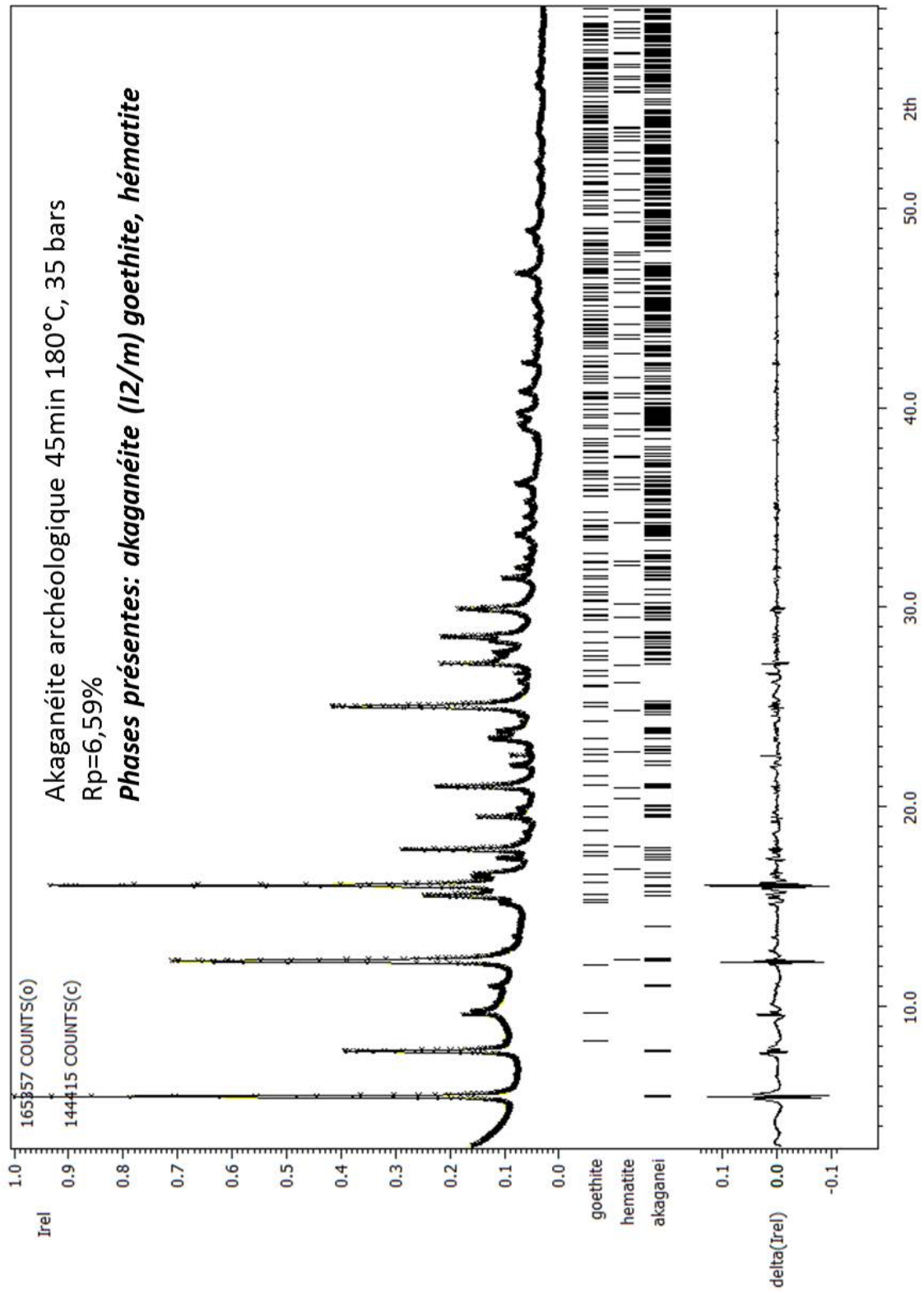


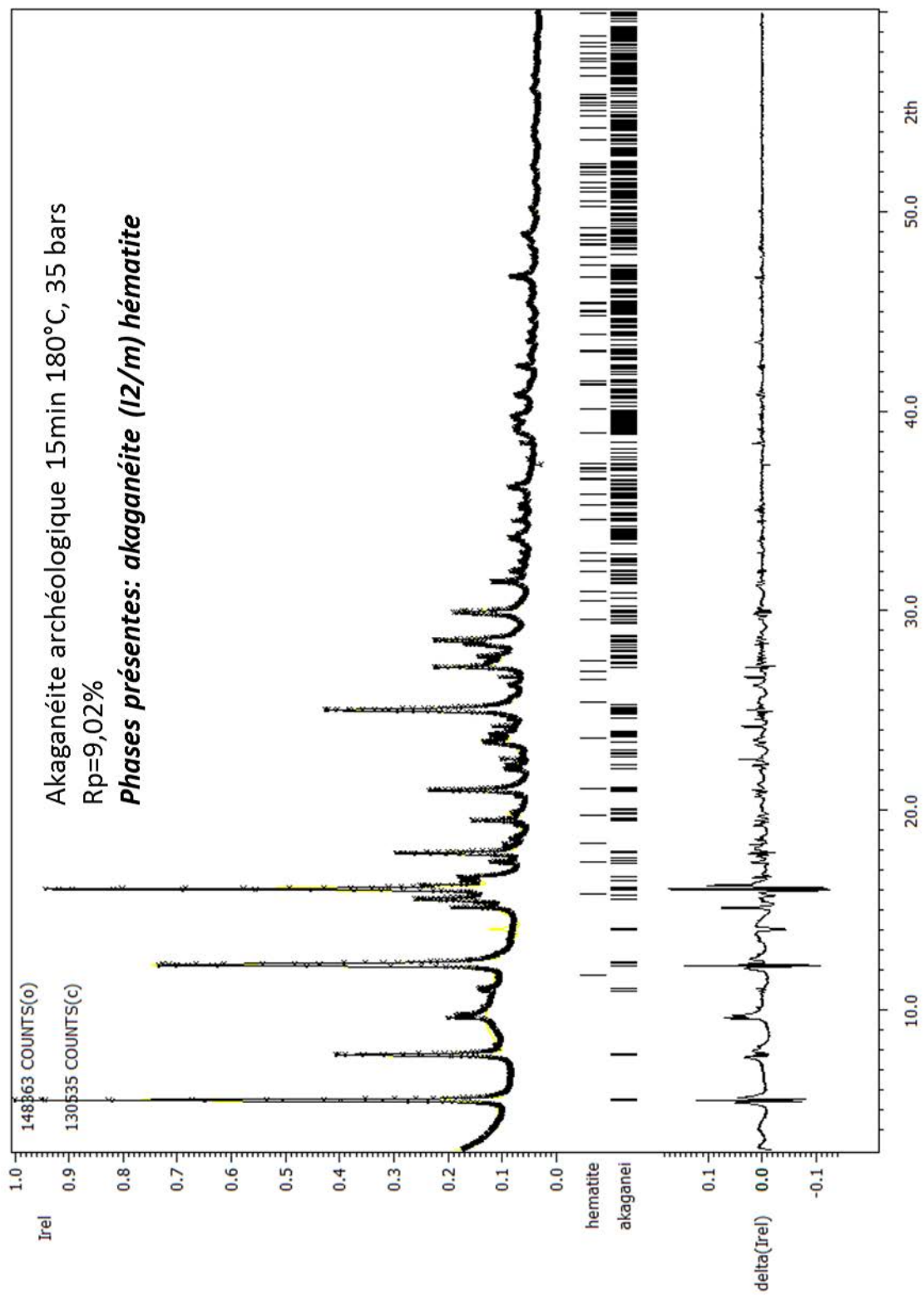












Déchloruration des objets archéologiques ferreux par le processus de stabilisation subcritique

Caractérisations physico-chimiques des systèmes transformés

Les systèmes de corrosion du mobilier archéologique ferreux sous-marin et terrestre présentent des phases réactives et chlorurées. Leurs transformations au contact de l'air impliquent des dégradations majeures de l'objet en sortie de fouilles. Afin d'extraire le chlore en conservant l'intégrité des objets, des processus de stabilisation sont utilisés. Le traitement subcritique (NaOH, 180°C, 35 bars) accélère la déchloruration. Pour comprendre les transformations physico-chimiques induites un corpus d'objets archéologiques est étudié avant et après traitement par des techniques d'analyses complémentaires. La description multi-échelles de faciès de corrosion hétérogènes et complexes montre que la phase formée en milieu subcritique, dépend du degré d'oxydation de la phase d'origine. L'étude de systèmes modèles (oxyhydroxydes de fer synthétiques et archéologiques) montre que les tailles et formes de particules, les surfaces spécifiques, la composition chimique influencent leurs réactivités. Par ailleurs l'application d'une rampe de chauffe progressive conduit à un mélange goethite/hématite en-dessous de 150°C et d'hématite au-delà. L'étude de l'akaganéite, au taux de chlore variable, à différentes étapes de sa transformation, montre que le chlore adsorbé et une partie du chlore de structure est tout d'abord retiré. Ce phénomène, ajouté à une déshydroxylation sous l'effet de la température conduit dans un second temps, à la dissolution de la phase. Ces résultats permettent d'identifier la nature des transformations de phases et de proposer des mécanismes en vue d'améliorer les protocoles de stabilisation subcritique selon le type d'objet archéologique.

Mots clés : déchloruration, stabilisation subcritique, objets archéologiques en fer, corrosion, akaganéite

Subcritical dechlorination process for iron archaeological artefacts conservation

Physical and chemical characterizations of transformed systems

Iron archaeological artefacts from submarine and terrestrial origins have developed reactive and chlorinated corrosion systems. After excavation, their transformations in contact with air involve severe damages to the artefacts. In order to extract the chlorine and to maintain the artefacts' integrity, stabilization processes are used. The subcritical treatment (NaOH, 180°C, 35 bars) accelerates the dechlorination process. Several artefacts are studied before and after treatment with subcritical techniques. The multi-scale description of heterogeneous and complex corrosion system shows that the phase precipitation in subcritical conditions depends on the precursor chemistry. The study of model systems (synthetic and archaeological iron oxyhydroxides) shows that particle sizes and shapes, specific surface area, chemical composition change their reactivity. The application of a heating ramp leads to the precipitation of goethite/hematite below 150°C and hematite above. The study of akaganeite at various stages of its treatment shows that the adsorbed chlorides and part of the structure ones are first removed. Then, a dehydroxylation under the effect of temperature leads to the phase dissolution. These results allowed to identify the nature of phase transformations and to propose mechanisms in order to improve stabilization protocols of archaeological artefacts by subcritical treatment.

Keywords : dechlorination, subcritical stabilisation, archaeological iron artefacts, corrosion, akaganeite