

ALAIN CORNET

APPORT DES METHODES ANALYTIQUES POUR L'ETUDE DES OBJETS ARCHEOLOGIQUES METALLIQUES APPLICATION AU FER

La forme et la fonction des objets métalliques trouvés dans les fouilles fournissent certainement des informations très précieuses pour les archéologues mais bien d'autres de ces informations sont conservées dans la mémoire des métaux et des alliages métalliques. Elles peuvent traverser les siècles et les continents et être lues (par ceux qui savent les lire) avec plus de sécurité que si elles étaient enregistrées dans les mémoires volatiles et altérables de nos ordinateurs.

Ceci a été rendu possible par l'essor, au cours des cinquante dernières années, des techniques analytiques et tout particulièrement de celles basées sur l'emploi des rayons X. Ces méthodes, basées sur la réponse des matériaux «sondés» par un rayonnement électromagnétique, sont non destructives; elles nous renseignent sur l'origine des matériaux, sur les procédés d'élaboration et aussi très souvent sur l'habileté de ceux qui les ont mis en œuvre.

On les a utilisées pour l'étude des œuvres d'Art¹, pour celle des monuments historiques² puis en archéologie dans des domaines très variés³.

¹ G. D e m o r t i e r, *Méthodes non destructives d'analyse élémentaire*, «Techniques de l'Ingénieur», P3895, vol. PE5, Paris 1992; J. M. D u p o u y, *Les rayons X et l'étude des œuvres d'art*, «Journal de Physique», 6, C4, Paris 1996, pp. 791-808, N. Broll, A. Cornet, éd.

² P. H u g o n, D. D. R e y e r, A. T e x i e r, J. -J. B u r c k, *La spectrométrie de fluorescence X appliquée à la connaissance des monuments historiques*, «Journal de Physique», 6, C4, Paris 1996, pp. 809-822, N. Broll, A. Cornet, éd.

³ I. C. D r u c, R. Z a m o j s k a, *Caractérisation de céramiques archéologiques andines par fluorescence de rayons X*, «Journal de Physique IV», 10, Paris 2000, pp. 323-331, N. Broll, A. Cornet, P. Denier, éd.; P. M a r t i n e t t o, M. A n n e, E. D o o r y h é e, G. T s o u c a r i s, P. h. W a l t e r, *Les formulations cosmétiques de l'Égypte ancienne retrouvées grâce à la diffraction des rayons X*, «Journal de Physique IV», 10, Paris 2000, pp.465-472, N. Broll, A. Cornet, P. Denier, éd.

Pour bénéficier de l'analyse non destructive il faut que la taille de l'objet à analyser permette de l'introduire dans l'appareil, ce qui est généralement le cas pour les pièces archéologiques. Pour l'étude des œuvres d'Art on construit les appareils d'analyse en conséquence.

Dans la suite nous nous limiterons à l'étude des objets métalliques en présentant différentes méthodes d'investigation, toutes complémentaires. Certaines de ces méthodes sont destructives (métallographie), partiellement destructives (dureté et microdureté), non destructives (fluorescence X). Pour d'autres on peut se contenter d'analyser une petite quantité de matière (quelques mg) grattée, par exemple, sur une couche d'oxydes (diffraction de rayons X). On peut analyser une surface de l'ordre du centimètre carré ou plus (fluorescence X classique) ou une zone de 1 μm carré (microanalyse sous un microscope électronique à balayage).

On peut déterminer une composition chimique élémentaire, c'est à dire le pourcentage d'oxygène, de fer, de carbone...: analyses par fluorescence X, microanalyses ou, dans le cas des matériaux cristallins, une composition en phases cristallines, par exemple identification et concentration de divers oxydes dans un mélange: analyses par diffraction X.

Il est donc important de connaître les possibilités de chaque méthode et de savoir ce que l'on cherche, en fonction des échantillons dont on dispose, avant de choisir une méthode d'analyse.

Nous allons examiner les techniques suivantes: métallographie, dureté et microdureté, fluorescence X, microanalyse et diffraction. A titre d'exemple nous les avons appliquées à des clous d'époque médiévale; ces clous en fer ont une longueur de l'ordre de 20 cm et une section carrée de 8 x 8 mm sous la tête, ils sont très peu corrodés et semblent avoir été protégés par une couche d'oxydes de couleur brun-rouge.

La métallographie

La métallographie est la méthode de base d'observation pour les métallurgistes: on réalise une coupe polie et l'on examine la microstructure avec un microscope métallographique, après attaque à l'aide d'un réactif convenable. Le réactif révèle les joints de grains du métal et les inclusions. Le microscope métallographique forme une image en lumière réfléchie, sa résolution dépend du pouvoir séparateur de son objectif; l'ordre de grandeur de celui-ci est de $1\ \mu\text{m}$.

avaient une bonne maîtrise de l'élaboration; dans l'acier puddlé les inclusions sont très nombreuses mais il faut prendre en compte la forte productivité de ce dernier procédé. Sur le fer médiéval on remarque des variations importantes de la taille des grains; ceci se retrouve sur la figure 2 qui correspond à un plus fort grossissement. On remarque également que les inclusions traversent les grains et que ceux-ci n'ont pas la forme allongée à laquelle on pourrait s'attendre.

Ce type de microstructure semble correspondre à une recristallisation après écrouissage qui laisse penser qu'une partie du formage du clou pourrait

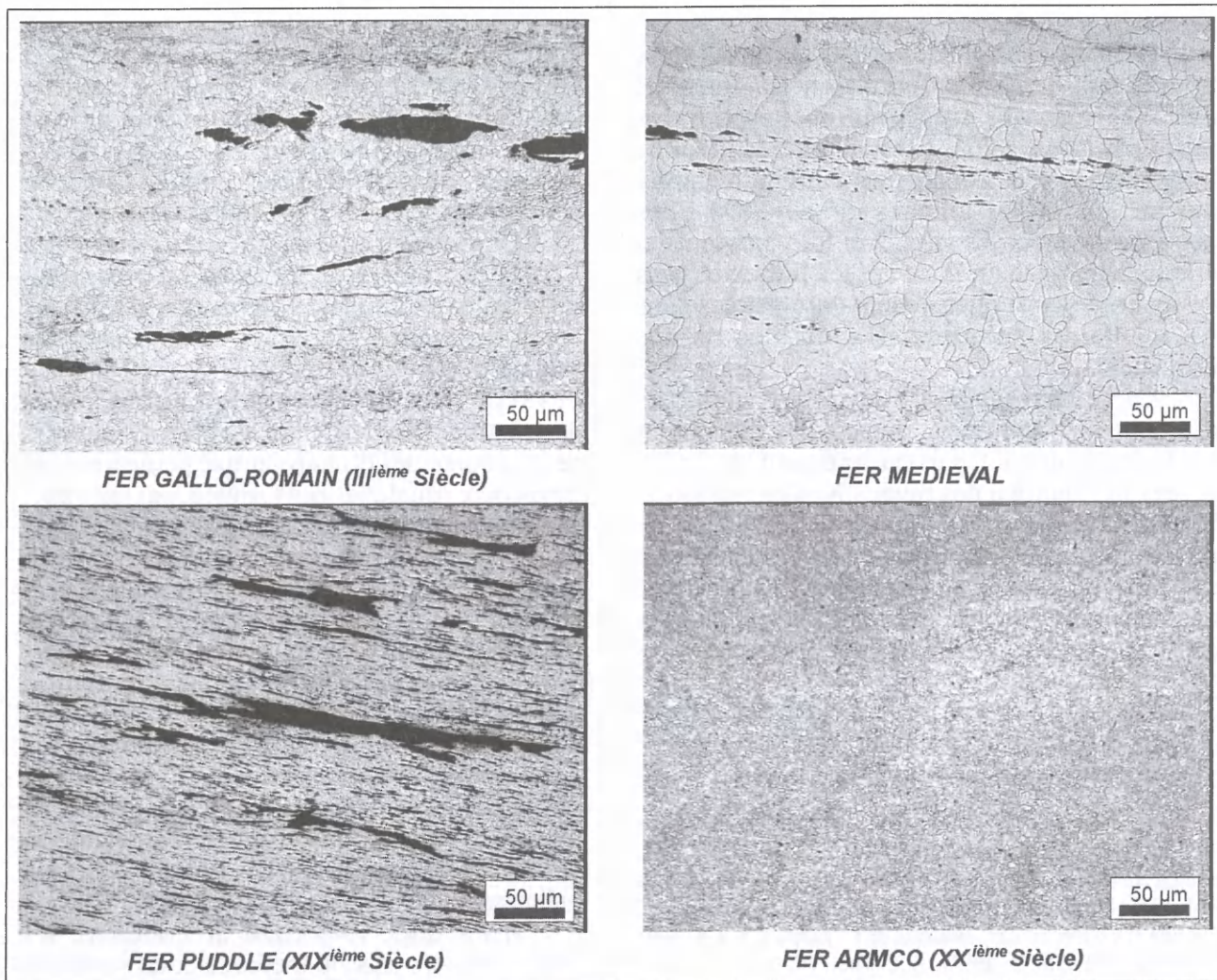


Fig. 1. Micrographies comparatives d'un fer gallo-romain, d'un fer médiéval, d'un fer puddlé et d'un fer Armco® utilisé pour la restauration des monuments historiques.

La figure 1 montre des coupes métallographiques, observées à la même échelle, comparant un fer gallo-romain, un fer médiéval (clou), un fer puddlé du XIX^{ème} siècle utilisé pour réaliser des ponts de chemin de fer toujours en service et du fer Armco® utilisé pour la restauration des monuments historiques.

En se basant sur les inclusions on peut penser que les forgerons de l'époque médiévale

avoir été effectuée par une ou plusieurs opérations de martelage à froid suivie de recuits.

La dureté et la microdureté

La notion de dureté est basée sur la remarque que certains corps ont la possibilité d'en rayer d'autres: «un corps est plus dur qu'un autre s'il peut le rayer». On a adapté cette notion au niveau

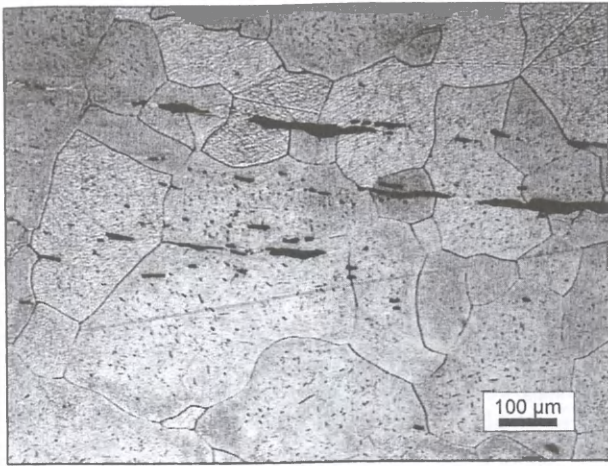


Fig. 2. Micrographie agrandie du fer médiéval montrant une recristallisation avec formation de grains ne tenant pas compte de la position des lignes d'inclusions.

des métaux en étudiant leur résistance à la pénétration d'un corps dur (diamant) se déplaçant perpendiculairement à la surface: dispositifs à indentation. On peut citer les indenteurs de: Brinell (1901), Vickers (1922), Rockwell... La figure 3 donne la forme des indenteurs les plus courants:

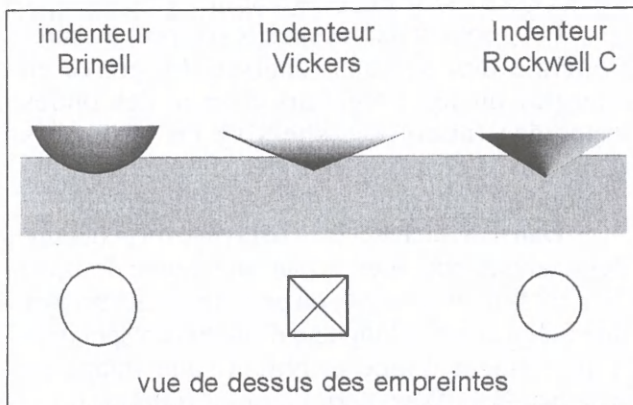


Fig. 3. Principaux indenteurs utilisés pour les mesures de dureté.

À l'exception de l'essai Rockwell C dont le résultat est la profondeur de pénétration d'un diamant conique, les essais Brinell et Vickers donnent une dureté sous forme du quotient de la force exercée sur l'indenteur par l'aire de l'empreinte. La dureté Vickers s'exprime en HV. La mesure de dureté Vickers permet d'évaluer l'effet du martelage à froid sur une arme en fer à bas carbone; par exemple, sur des pointes de flèches en fer pour lequel la dureté du fer recuit ne devrait pas dépasser 100 HV on peut trouver des duretés superficielles de 200 à 250 HV.

Dans les machines de dureté classiques le diamant s'enfonce sous l'action d'une masse de quelques dizaines de kilogrammes mais on peut utiliser un appareillage monté sur un microscope

et utilisant des masses de quelques dizaines de grammes (microdureté). La dimension des empreintes (10 à 30 µm) permet d'utiliser des coupes métallographiques et d'effectuer des mesures au niveau des grains. Dans notre cas c'est l'outil idéal pour étudier des soudures et tous les types de durcissement superficiel (martelage, cémentation, nitruration).

Interaction des électrons avec la matière et émission de rayons X

Les rayons X ont été découverts par Roentgen en 1895 mais vingt ans et quelques prix Nobel plus tard toutes leurs propriétés étaient connues. Les rayons X sont des ondes électromagnétiques qui, conformément aux concepts de la physique moderne, se présentent à la fois comme des corpuscules (photons) et comme des ondes associées permettant de réaliser des expériences de diffraction sur des matériaux cristallins. Les rayons X sont obtenus en bombardant des atomes avec des électrons d'énergie élevée.

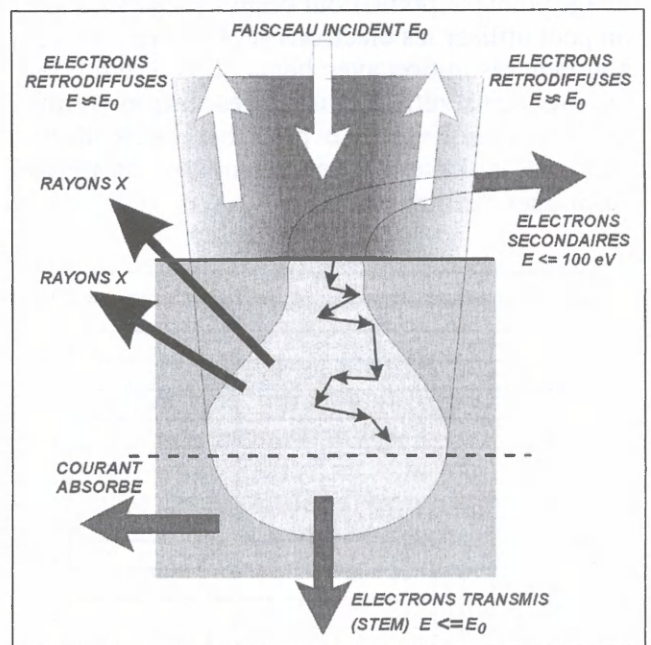


Fig. 4. Interactions entre un matériau et un faisceau d'électrons.

La figure 4 représente l'interaction d'un faisceau d'électrons avec la matière. Ce faisceau peut être obtenu en accélérant (sous vide) des électrons, à l'aide d'une différence de potentiel. Si cette différence de potentiel est, par exemple, de 30 000 Volts, chaque électron frappe la surface avec une énergie de 30 000 électron-volt (30 keV). Les électrons sont obtenus par émission à partir du chauffage d'un filament.

Ces électrons pénètrent dans la matière et peuvent «rebondir» élastiquement (électrons

rétrodiffusés) en conservant une grande partie de leur énergie initiale; ils peuvent aussi «arracher» et libérer d'autres électrons (1 à 3 en général) appelés électrons secondaires. Les électrons secondaires ont une énergie très faible (50 à 100 eV). Lorsqu'ils pénètrent dans la matière les électrons initiaux subissent des collisions multiples (autres électrons, réseau cristallin) et ont un parcours qui est contenu statistiquement dans un volume en forme de poire. Le diamètre de la «poire» est de l'ordre de $1 \mu\text{m}$. Les électrons rétrodiffusés et les électrons secondaires sont émis dans ce volume. Les électrons secondaires peuvent ressortir et sont donc émis en tous points de la poire; les électrons secondaires, de très faible énergie, sont absorbés par la matière et l'on ne peut récupérer que ceux émis près du point d'entrée du faisceau. Ce faisceau a, dans le cas d'un microscope électronique, un diamètre de quelques nanomètres (nm).

Dans un microscope électronique à balayage on utilise un faisceau d'électrons incidents qui balaye la surface et permet de construire une image point par point. Pour construire cette image on peut utiliser les électrons secondaires (image à grande résolution avec beaucoup de relief) ou les électrons rétrodiffusés (résolution moins bonne mais contraste possible entre deux éléments chimiques possédant des numéros atomiques différents).

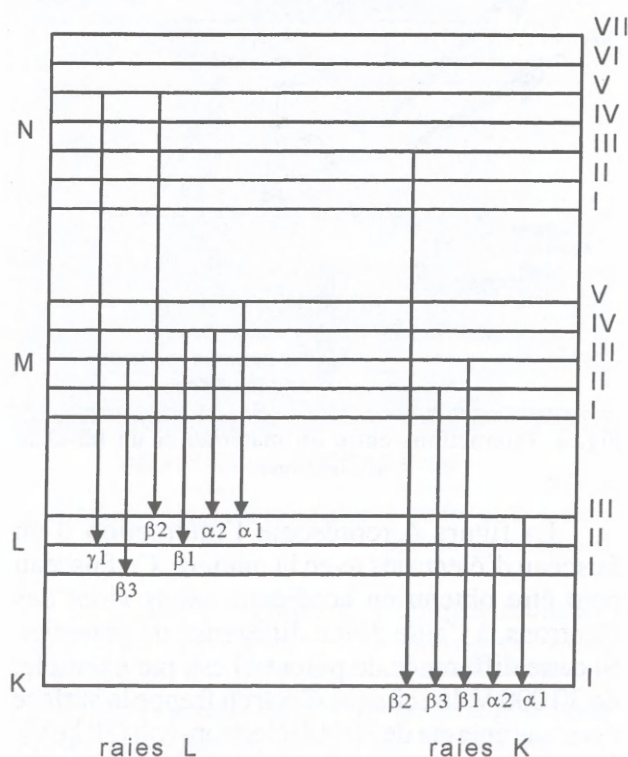


Fig. 5. Schéma des trois premiers niveaux électroniques d'un atome montrant l'origine des différentes raies de l'émission de rayons X.

Les rayons X sont également émis à l'intérieur de la poire. La figure 5 représente le schéma des niveaux d'énergie d'un atome. Ce schéma correspond à des couches notées K, L, M, N... avec des sous-couches notées I, II, III... Chaque niveau est rempli par un nombre bien déterminé d'électrons. En bombardant cet atome avec des électrons d'énergie suffisante, il est possible d'arracher un électron du niveau K (niveau fondamental) mais l'atome ne peut pas rester dans cet état et doit se réorganiser très rapidement (en 10^{-15}s). Cette réorganisation se fait par la chute d'une cascade d'électrons provenant des niveaux d'énergie supérieurs. Chaque transition vers un niveau inférieur correspond à une émission d'énergie sous forme d'ondes électromagnétiques (rayons X). Suivant le niveau final des électrons qui descendent ces ondes sont notées $K\alpha$, $K\beta$, $L\alpha$... Comme les transitions se font entre des niveaux d'énergie bien déterminés les rayons X émis ont des énergies bien définies (différence d'énergie entre le niveau de départ et le niveau d'arrivée). L'ensemble de ces énergies ou spectre de raies est unique pour un élément donné et en constitue la signature.

Pour obtenir de tels spectres on peut mesurer l'énergie des photons (analyse dispersive en énergie) ou les longueurs d'onde des ondes associées (analyse dispersive en longueurs d'ondes). Les principes des détecteurs correspondant sont donnés dans la bibliographie⁵.

Dans un microscope à balayage on peut faire des analyses ponctuelles (sur un volume de $1 \mu\text{m}^3$): c'est la microanalyse; on peut aussi sélectionner une énergie ou une longueur d'onde correspondant à un élément donné et obtenir une image en balayant la surface: cartographie chimique).

La figure 4 correspond aussi au principe des tubes à rayons X mais la surface irradiée par les électrons est alors beaucoup plus importante.

On peut aussi obtenir une émission de rayons X en bombardant les atomes de la cible non plus avec des électrons mais avec un autre rayonnement X: c'est la fluorescence X. Lorsque les rayons X sont émis par un bombardement électronique on parle d'émission directe mais les spectres sont les mêmes qu'ils proviennent d'une émission directe ou d'une fluorescence.

En envoyant un faisceau de rayons X monochromatique sur un matériau cristallin on constate que ce faisceau est réfléchi par les plans

⁵ A. Cornet, J.P. Deville, *Physique et Ingénierie des Surfaces*, «EDP Sciences», Paris 1998; J.P. Eberhart, *Analyse structurale et chimique des matériaux*, «DUNOD», Paris 1997.

atomiques comme l'est la lumière par une surface réfléchissante (angle de réflexion = angle

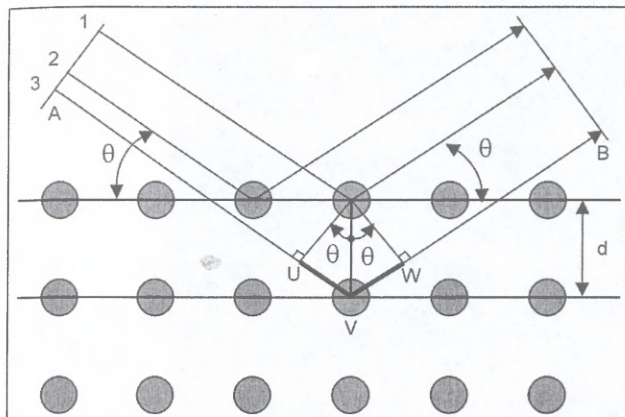


Fig. 6. Schéma montrant la diffraction des rayons X par les plans atomiques d'un matériau cristallisé.

d'incidence); figure 6:

On ne peut obtenir une réflexion importante que lorsque tous les plans atomiques superposés contribuent à la réflexion, c'est à dire lorsque toutes les ondes réfléchies arrivent en phase. Comme elles ne parcourent pas le même chemin il faut que leur différence de marche soit égale à un multiple entier de la longueur d'onde: il faut que $2d \sin\theta = n\lambda$. Cette expression correspond à la loi de Bragg qui montre que l'on peut identifier un matériau cristallin à partir de la distance d entre plans (unique pour un élément cristallin donné) en mesurant les angles de réflexion θ pour un rayonnement X de longueur d'onde λ . C'est le principe de l'analyse par diffraction de rayons X qui permet d'identifier des phases cristallines.

Analyses par fluorescence X

Un appareil de fluorescence X⁶ comprend un tube émettant un rayonnement X d'excitation, un analyseur (on analyse généralement la longueur d'onde), une électronique permettant d'enregistrer le spectre et un ordinateur ayant pour fonction de piloter l'appareil et de déterminer les concentrations en éléments chimiques. La précision des mesures dépend de la préparation des échantillons qui peut être très simple (aucune préparation) ou complexe; les mesures peuvent être plus ou moins rapides selon la précision recherchée: analyse qualitative, analyse semi-quantitative, analyse quantitative.

⁶ J. Despujols, *Spectrométrie d'émission des rayons X. Fluorescence X*, „Techniques de l'Ingénieur”, P2695, vol. PE4, Paris 2000.

Tableau I

	C	S	Mn	P	Cu	Si	Al	K	Ca	Co	Ti	V
Clou gallo-romain	NA	0,2		0,129		0,729	0,261	0,248	0,221	0,096	0,04	
Clou médiéval	NA	1,03		0,332			0,543	0,316	0,492		0,072	
Acier puddlé	NA	0,364	0,115	0,394		0,596	0,169	0,192	0,202			0,053
Fer Armco®	0,003	0,004	0,05	0,004	0,007							

Le tableau I représente les résultats d'analyses semi-quantitatives effectuées sur les échantillons de la figure 1:

On remarque que, jusqu'au XX^{ème} siècle, les fers contiennent beaucoup d'impuretés provenant des minerais (S, P, Si, Al, K, Ca, Ti). La concentration dépend du minerai mais aussi du temps d'élaboration qui augmente les échanges entre les inclusions et le fer (on peut ainsi penser que c'est peut être la raison pour laquelle le clou médiéval bien élaboré contient plus d'impuretés). Rechercher l'origine d'un fer ou des échanges commerciaux à partir des impuretés est une bonne idée mais il est préférable de comparer les analyses d'inclusions obtenues par les techniques de microanalyse (ci-après) plutôt que de comparer les analyses moyennes de l'ensemble.

Dans le cas de l'acier puddlé il est difficile de conclure étant donné la quantité d'inclusions; on voit apparaître le manganèse qui est introduit dans les aciers modernes pour en améliorer les propriétés mais dont une partie est vraisemblablement sous forme d'inclusions de sulfure de manganèse. La aussi il faudrait faire des microanalyses séparées du métal et des inclusions.

Le fer Armco® et tous les fers du XX^{ème} siècle sont très purs en raison du procédé d'élaboration par conversion avec capture des impuretés par un laitier. On voit toutefois apparaître des traces de cuivre qui correspondent à une contamination systématique provenant du recyclage des ferrailles et que les procédés actuels ne savent pas éliminer.

Microanalyses dispersives en énergie

La figure 7 montre la surface du clou et sa couche d'oxydes. Sur la figure 8 on a effectué une analyse ponctuelle dont le spectre montre les éléments présents dans la couche d'oxydes. On trouve du fer et de l'oxygène qui correspondent aux oxydes (que l'on retrouvera par diffraction: figure 10); ces oxydes proviennent certainement de la corrosion mais peut-être aussi d'une couche de calamine d'origine contenant les impuretés déjà trouvées par l'analyse en volume par fluorescence X (tableau I). On doit généralement

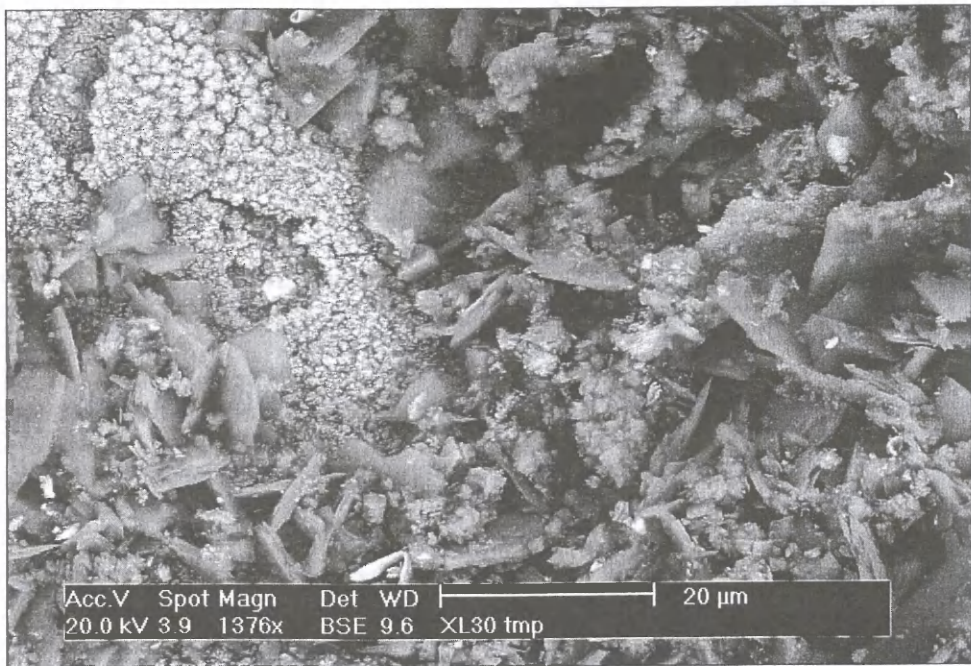


Fig. 7. Examen au microscope électronique a balayage de la couche d'oxydes du clou médiéval.

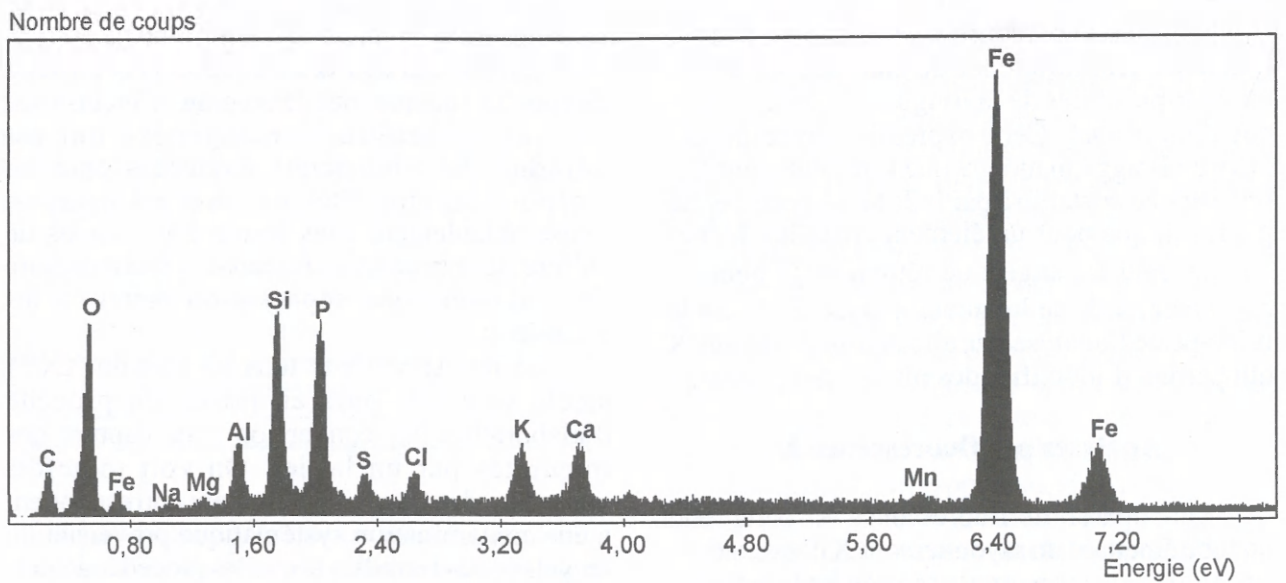


Fig. 8. Analyse en dispersion d'énergie de la couche d'oxydes du clou médiéval.

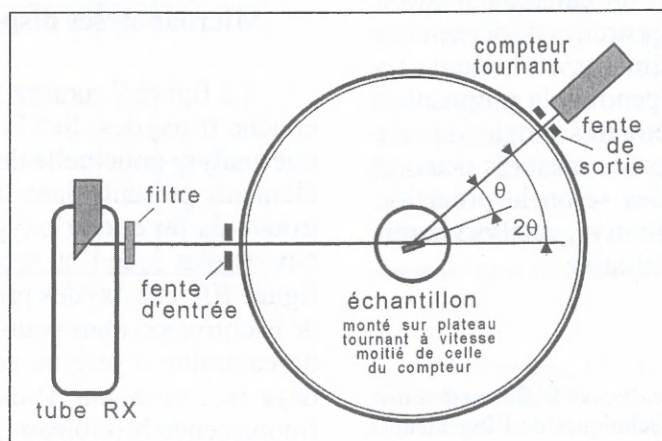


Fig. 9. Principe d'un goniometre utilisé pour les analyses de phases par diffraction de rayons X.

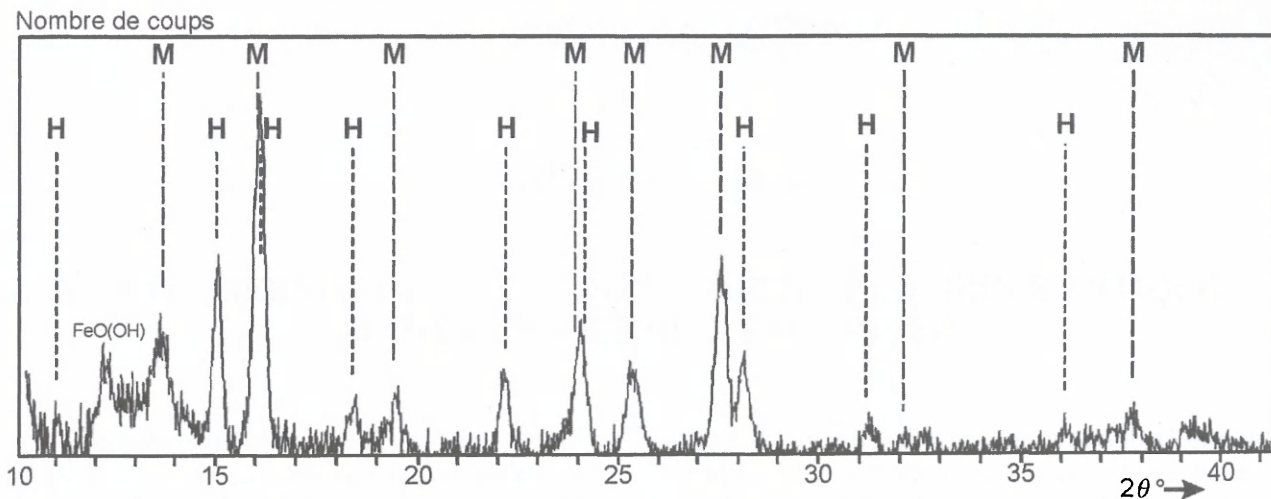


Fig. 10. Spectre de diffraction montrant les phases présentes dans la couche d'oxydes du clou médiéval; H correspond aux raies de l'hématite, Fe₂O₃ et M a celles de la magnétite, Fe₃O₄.

effectuer plusieurs analyses ou tracer des cartes pour analyser correctement cette couche.

La microanalyse s'applique aussi bien à des surfaces d'objets oxydés et corrodés qu'à des coupes métallographiques (composition en volume).

Analyses par diffraction de rayons X

On met en œuvre la diffraction X en utilisant un goniomètre qui permet de mesurer les angles de réflexion α à 1/1000^{ème} de degré près. La figure 9 en montre le principe: un compteur tournant permet de mesurer les raies de diffraction; pour conserver une géométrie constante il faut faire tourner simultanément l'échantillon et le compteur, le compteur doit tourner à la vitesse double de celle de l'échantillon.

La diffraction est une méthode puissante pour identifier des phases cristallines, à condition

de disposer d'une base de données informatisée. La figure 10 montre l'identification des phases présentes dans la couche d'oxydes du clou:

Conclusion

Les méthodes modernes sont bien adaptées à l'étude des objets archéologiques métalliques; la microanalyse sous un microscope électronique et la diffraction X représentent les techniques les plus prometteuses.

L'emploi de microscopes électroniques «environnementaux» qui acceptent des échantillons oxydés et humides est un moyen intéressant de s'affranchir de la préparation des échantillons, ce qui n'est pas toujours possible avec les pièces archéologiques.

L'auteur remercie Murielle Bach et Claude Geist pour leur aide dans la réalisation des analyses présentées dans ce texte.

Summary

The role of analytical methods in metal objects archaeological research and their application to iron objects Examination

Contemporary methods of material analysis consist in examining a material's physical characteristics, whose sensitivity permits the use of very small samples. It is possible to examine tiny bits of an object or the whole object without damaging it. This is why those techniques could be very useful in archaeology.

The article presents various methods of metal analysis. It starts with the most destructive methods, like metallography, which have to be employed if one wants to know the method of production, and then discusses the non-destructive ones, namely X-ray fluorescence analysis, SEM observation and micro-analysis.

The paper deals with the basic principles of

those methods. Hopefully, the information presented will facilitate a dialogue between the archaeologists and analysts.

Modern scanning electron microscopes make it possible for a researcher to observe wet and oxidized samples. Such microscopes are called «environmental» microscopes as the use of them permits the observation of objects directly in their environment without any preparation.

Together with X-ray microanalysis, the «environmental» microscope could be a perfect tool for archaeologists.

Translated by Zuzanna Poklewska-Parra



Figure 1. Diagramme de diffraction de rayons X d'un échantillon de polymère cristallin.

Les pics de diffraction sont caractérisés par leur position angulaire et leur intensité relative. La position angulaire est déterminée par la distance entre les plans cristallins et l'angle de diffraction.

Conclusion

Les méthodes modernes sont très précises et rapides. Elles permettent d'obtenir des résultats fiables et reproductibles. L'analyse par diffraction de rayons X est une technique très importante pour l'étude des matériaux cristallins. Elle permet de déterminer la structure cristalline, la taille des cristallites et le degré de cristallinité.

La diffraction de rayons X est une technique très importante pour l'étude des matériaux cristallins. Elle permet de déterminer la structure cristalline, la taille des cristallites et le degré de cristallinité.

Analyses par diffusion de rayons X

On peut définir la diffraction de rayons X comme la déviation des rayons X par un réseau cristallin. Cette déviation est due à la différence de chemin optique entre les rayons réfléchis par les différents plans cristallins. La diffraction de rayons X est utilisée pour l'analyse des matériaux cristallins.

Tableau 1. Paramètres de maille cristalline pour différents matériaux.

Les paramètres de maille cristalline sont des caractéristiques importantes des matériaux cristallins. Ils permettent de déterminer la structure cristalline et de comparer les différents matériaux.

Les méthodes modernes permettent d'obtenir des résultats très précis et rapides. Elles sont très utiles pour l'étude des matériaux cristallins. L'analyse par diffraction de rayons X est une technique très importante pour l'étude des matériaux cristallins.

La diffraction de rayons X est une technique très importante pour l'étude des matériaux cristallins. Elle permet de déterminer la structure cristalline, la taille des cristallites et le degré de cristallinité.