

EUROPEAN SYNCHROTRON RADIATION FACILITY

ESRF User Office

BP 220, F-38043 GRENOBLE CEDEX, France

Delivery address: 6 rue Jules Horowitz, 38043 GRENOBLE, France

Tel: +33 (0)4 7688 2552; fax: +33 (0)4 7688 2020; email: useroff@esrf.fr; web:

<http://www.esrf.fr>



Application for beam time at ESRF – Experimental Method

Détermination structurale par diffraction X d'une phase chlorée nouvellement mise en évidence dans les échantillons archéologiques en fer.

Aim of the experiment and scientific background

La préservation post fouille des objets archéologiques en fer est un des problèmes majeurs rencontrés par les conservateurs du patrimoine. La détérioration de ce type d'objets, sortis de leur milieu d'enfouissement, est souvent liée à la présence de phases contenant du chlore dans les produits de corrosion lié à l'apport soudain et important d'oxygène. En effet, avec le changement d'environnement, il y a fracture de l'équilibre établi durant l'enfouissement des objets, résultant en un processus de corrosion accéléré voir destructif. Afin donc de préserver ces éléments du patrimoine, ainsi que les informations archéologiques qu'ils peuvent contenir, d'une incurable destruction ou perte, des traitements de déchloration sont nécessaires. Cependant, il est essentiel d'identifier et d'optimiser les paramètres qui contrôlent le processus, afin de limiter le temps d'immersion et d'éviter les dommages pouvant avoir lieu durant le traitement. La difficulté réside dans le peu de connaissance concernant la stabilité thermodynamique des produits de corrosion contenant du chlore trouvés sur les objets archéologiques et plus précisément la capacité qu'ont ces phases chlorée à relâcher des ions Cl^- responsables des reprises de corrosion. En plus de l'akaganeite, oxyhydroxyde de fer contenant du chlore déjà identifié sur les échantillons archéologiques en fer, de récentes études [1,2] ont mis en évidence la présence d'une autre phase : un hydroxychlorure ferreux $\beta\text{-Fe}_2(\text{OH})_3\text{Cl}$, qui joue certainement un rôle majeur lors de l'accélération des processus de corrosion. Malheureusement, peu de données [3,4] concernant la structure cristallographique de ce composé sont actuellement disponibles ou sont insuffisantes. Il est donc nécessaire de compléter ces données en collectant des spectres de diffraction avec une très bonne résolution, en vue de réaliser des affinements de Rietveld, sur les produits de corrosion des objets archéologiques eux-mêmes. De précédentes expériences ont été réalisées en utilisant le rayonnement synchrotron au LURE sur la ligne de lumière D15, mais la principale limitation de cette ligne qui est la résolution en énergie ($\Delta E/E$ de l'ordre de 0.02) ne permet pas d'obtenir les renseignements voulus. En complément, des expériences Raman ont été menées sur cette même phase, mais l'absence de véritables tables de référence dans ce domaine et l'interprétation difficile des spectres, n'abouti pas sans indication structurale. Le but des expériences proposées est donc de collecter des spectres de diffraction à haute résolution sur les produits de corrosion des échantillons archéologiques en fer et d'obtenir ainsi les renseignements indispensables sur la phase $\text{Fe}_2(\text{OH})_3\text{Cl}$ nouvellement mise en évidence.

Experimental method

Cette étude met en évidence le besoin d'information structurale quantitative. Pour ce faire, nous allons réaliser des mesures sur des prélèvements de produits de corrosion d'échantillons archéologiques avec la technique de diffraction sur poudres à géométrie haute résolution. Ces expériences nécessitent l'utilisation d'un capillaire haute énergie et d'un analyseur. L'échantillon prélevé sera multiphasé, mais nous pouvons envisager, grâce à cette géométrie haute résolution, de quantifier ces différentes phases et d'obtenir des profils de raies très bien définis afin de faire des affinements de structures quantitatifs. Parallèlement, nous prévoyons de faire des mesures sur les échantillons archéologiques eux-mêmes, en réalisant des analyses de diffraction en réflexion sur des coupes transverses d'objets. Pour ce faire, la taille du faisceau sera adaptée à l'hétérogénéité du matériau, nous utiliseront un macro faisceau afin d'avoir la contribution de toutes les phases, et l'information globale sera compensée par une information hautement résolue. Au final, la structure de la phase chlorurée d'intérêt majeur pourra donc être résolue.

Au vu des différentes analyses à mener, nous demandons **15 shifts** sur la ligne **BM2**.

Results expected

Ces études sont primordiales dans la finalisation de la thèse qui porte sur l'étude des phases chlorées formées sur les analogues archéologiques ferreux.

Pour la première fois, la structure d'une phase chlorée, $\text{Fe}_2(\text{OH})_3\text{Cl}$, dont la présence dans les produits de corrosion du fer d'objets archéologique a été nouvellement mise en évidence va être résolue. C'est une étape essentielle pour comprendre le rôle effectif de ces phases contenant du chlore dans les processus de corrosion du fer. Ces résultats permettront d'optimiser les traitements de déchloruration mis en place pour la préservation du patrimoine métallique.

Références

1. D. Neff & al., *Corrosion of iron archaeological artefacts in soil: characterisation of the corrosion system*. Corrosion Science, in press.
2. S. Reguer & al. *Studies of the corrosion mechanisms related to the presence of chlorine on the archaeological ferrous artefacts. Contribution of the local and structural characterisation*. in *Eurocorr 2004*. Nice.
3. H.R. Oswald & W. Feitknecht, *über die Hydroxidhalogenide $\text{Me}_2(\text{OH})_3\text{Cl}$ - Br, -J zweiwertiger Metalle (Me=Mg, Ni, Co, Cu, Fe, Mn)*. Helvetica Chimica Acta, 1964. **47**: p. 272-289.
4. D. Neff & al., *Structural characterization of corrosion products on archaeological iron. An integrated analytical approach to establish corrosion forms*. Journal of Raman Spectrometry, 2004. **35**, p. 739-745.