



	Détermination structurale par diffraction X d'une phase chlorée nouvellement mise en évidence dans les échantillons archéologiques en fer	Experiment number: 02-02-669
Beamline: BM02	Date of experiment: from: 02 09 2005 to: 05 09 2005	Date of report: Janvier 2006
Shifts: 9	Local contact(s): Dr. Eric DOORYHEE ; Dr. Jean-Louis HODEAU	<i>Received at ESRF:</i>
Names and affiliations of applicants (* indicates experimentalists): Solenn REGUER, Laboratoire Pierre Sue, CEA/CNRS Francois MIRAMBET, LRMH/C2RMF Philippe DILLMANN, Laboratoire Pierre Sue CEA/CNRS		

Rapport d'expérience :

L'akaganeite est un oxyhydroxyde relativement représentatif des produits de corrosion formés en présence de chlore. Il est souvent considéré par les conservateurs comme responsable de la dégradation post fouilles des objets archéologiques ferreux, selon l'hypothèse qu'il puisse relâcher des ions chlorures. La composition de cette phase varie, en ce qui concerne sa teneur en chlore. C'est pourquoi il a paru essentiel d'évaluer l'influence de l'élément chlore sur la structure de l'akaganeite, afin de comprendre à terme le rôle du chlore dans les mécanismes de corrosion. Pour ce faire, une poudre d'akaganeite a été synthétisée puis lavée, permettant ainsi d'obtenir des composés avec des teneurs en chlore différentes (de 12 à 4.5 %mass). Ces composés sont analysés précisément.

En vue donc d'investigations sur la structure de l'akaganeite, des expérimentations de diffraction en géométrie haute résolution ont été menées sur la ligne D2AM. Dans Des acquisitions ont été effectuées sur le domaine en 2θ de 4° à 60° , pour les poudres d'akaganeite possédant différentes teneurs en chlore : aka0 à aka9, contenant entre 12 %mass et 4.5 %mass de chlore.

Sur la figure 1 sont présentés les diffractogrammes obtenus dans la région en 2θ de 22° à 30° . Ils montrent une évolution représentative d'un changement structural : lorsque la teneur en chlore diminue, les raies de diffraction se déplacent vers les plus hautes valeurs en 2θ . Les différentes raies indexées qui se déplacent font intervenir des combinaisons des trois paramètres de maille a, b et c. Seule la raie 020 située à 26° sur le domaine angulaire en 2θ ne bouge pas. Or cette raie est caractéristique du paramètre de maille b, montrant ainsi qu'il ne varie pas quelle que soit la poudre d'akaganeite analysée alors que les paramètres a et c augmentent avec la teneur en chlore.

Afin d'évaluer les variations des paramètres cristallins de la structure en rapport avec la variation de la teneur en chlore, un affinement de Rietveld a été effectué pour les quatre diffractogrammes obtenus dans le domaine angulaire complet en 2θ (4° – 60°), en utilisant l'hypothèse structurale proposée par Ståhl¹.

¹ Ståhl et al., corrosion science, 2003, 45, p 2563-2575

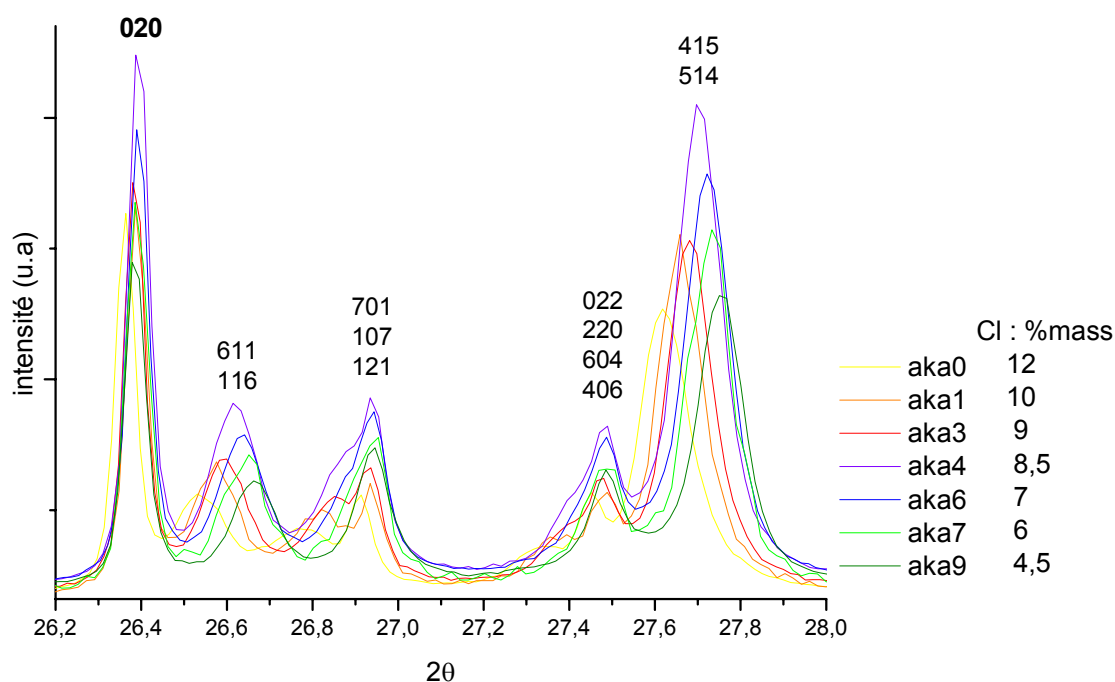


Figure 1 : DRX haute résolution, $\lambda = 0,6922$ nm, domaine du spectre où sont nettement observées les variations des position angulaires des raies de diffraction en fonction de la teneur en chlore

Le chlore de structure, situé dans les canaux, est localisé sur un site dont le facteur d'occupation est fixé à 0,3. Une approximation est donc utilisée puisque en réalité la teneur en chlore diminue dans les poudres analysées, mais en première approche, l'étude se restreint à l'observation des paramètres de maille (a, b, c et β). L'objectif étant seulement de quantifier leur variation en fixant le taux d'occupation du site du chlore et les positions atomiques et de comprendre ainsi l'influence du chlore dans cette structure.

L'affinement des spectres complets (incluant un domaine en 2θ supérieur à 60°) n'a pas été possible. En effet, des problèmes au niveau des analyses de profils de raies n'ont pas permis en particulier d'affiner la position atomique et le taux d'occupation du site du chlore. Ces difficultés rencontrées lors de l'affinement sont liées à la morphologie spécifique des cristallites d'akaganeite, sous forme de bâtonnets, qui induit une déformation des profils de raies. Celles-ci deviennent évasées à la base, augmentant ainsi la forme lorentzienne des raies. La variation possible de la position atomique et du taux d'occupation du site du chlore ne peut donc pas être déterminée ici tant que cette forme de raie n'est pas déterminée. Du fait que ces paramètres de forme de raies ne sont pas établis, ceci explique que les facteurs de corrélation soient encore assez élevés. Dans de futurs travaux, un affinement de plus haute précision prenant en compte ces paramètres sera effectué.

Les résultats de l'affinement sont présentés dans le tableau 1 et la figure 2 représente la variation des valeurs des paramètres a et c en fonction de la teneur en chlore. Des décalages de $0,06 \text{ \AA}$ et $0,05 \text{ \AA}$ sont observés pour les paramètres a et c respectivement entre aka0 (Cl : 12%mass) et aka9 (Cl : 4,5%mass) alors que les paramètres b et β ne varient pas.

Tableau 1 : DRX haute résolution, valeurs des affinements de Rietveld

	aka0 (Cl : 12%mass)	aka3 (Cl : 9%mass)	aka6 (Cl : 7%mass)	aka9 (Cl : 4,5%mass)	incertitude
a (Å)	10,569	10,539	10,522	10,508	± 0.001
b(Å)	3,0304	3,0287	3,0281	3,0289	± 0.0001
c(Å)	10,529	10,507	10,491	10,479	± 0.001
β(°)	90,15	90,11	90,11	90,10	± 0.01
R _{bragg} (%)	17	16	16	18	
R _p (%)	25	23	22	25	
R _{wp} (%)	24	23	22	24	

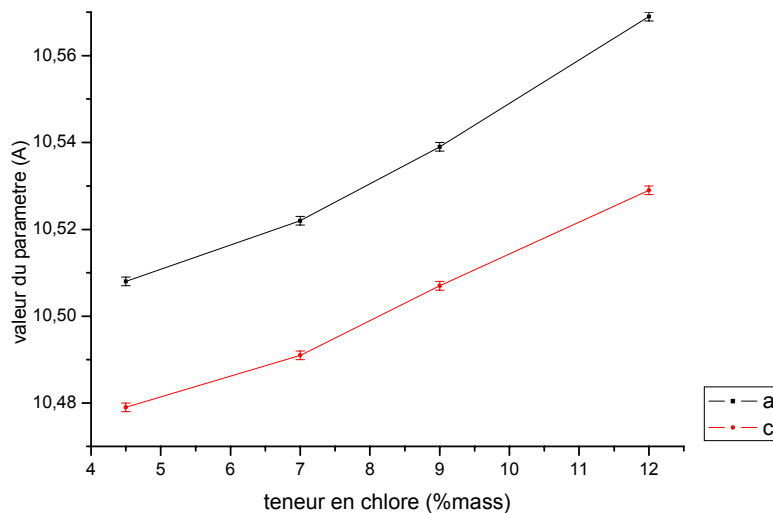


Figure 2 : DRX haute résolution, représentation de la variation des paramètres a et c en fonction de la teneur en chlore

Conclusion

Les analyses par diffraction des rayons X haute résolution permettent de conclure qu'il y a une modification de la structure. Plus particulièrement, la variation des paramètres de maille a et c implique une augmentation de la maille dans ces mêmes directions, ce qui correspond à l'élargissement du tunnel. Cette modification est corrélée avec l'augmentation de la quantité de chlore, ce qui peut être interprété par le fait que les tunnels contiennent de plus en plus de chlore. Cependant si cet effet est visible pour toutes les teneurs, il reste relativement petit. De plus, aucune raie de sur structure n'apparaît dans les spectres de diffraction des rayons X, ce qui indique qu'il n'existe aucune périodicité : chlore est réparti aléatoirement dans les canaux de la structure, et surtout qu'il est relâché aléatoirement lors des lavages.