

# Procédé Métallurgique utilisé pour la fabrication d'objets en fer en provenance du site archéologique de Loiola (Espagne): étude par EBSD en mode environnemental

*Dr. Egle Conforto<sup>a</sup>*

*Responsable de la Plateforme de Microscopie Electronique*

*En collaboration avec: Céline Rémazeilles<sup>a</sup>, Maria Cruz Zuluaga<sup>b</sup>, Haizea Portillo-Blanco<sup>b</sup>, Abdelali Oudriss<sup>a</sup>, Luis Angel Ortega<sup>b</sup>, Ainhoa Alonso-Olazabal<sup>b</sup>, Juan José Cepeda-Ocampo<sup>c</sup>*

<sup>a</sup>LaSIE UMR 7356 CNRS-ULR, La Rochelle Université, UFR Sciences Avenue Michel Crepeau, 17042 La Rochelle, France

<sup>b</sup>Department of Geology, Faculty of Science and Technology, University of the Basque Country (UPV/EHU), Sarriena s/n, 48940 Leioa, Bizkaia, Spain

<sup>c</sup> Department of Historical Sciences, Faculty of Philosophy and Letters, University of Cantabria, E-39005 Santander, Spain.



# La Rochelle Université:

- Créée en 1993
- Recherche Thématique: “Littoral Urbain Durable et Intelligent” (LUDI)
- Coordonne **EU-CONEXUS** – « Université Européenne pour le Littoral Urbain Durable et Intelligent”



# La Plateforme de Microscopie Electronique Environnementale:

Affectée au LaSIE, c'est la seule Plateforme de Microscopie Electronique labélisée **Environnementale** de la Région Nouvelle Aquitaine et la seule Plateforme de Microscopie Electronique à La Rochelle. Plusieurs projets de recherche sont menés en collaboration avec d'autres laboratoires de La Rochelle Université et d'autres Universités en France. Des projets en R&D développés avec des partenaires industriels de la région. Des expertises judiciaires autour de la problématique de la corrosion anormale sur des bâtiments civils et navals.

## Constituée de:

- 1 MEB Environnemental Quanta 200 ESEM/FEG équipé avec EDS, EBSD, Platine Peltier et Platine de déformation in-situ Kamrath;
  - 1 FIB/MEB-FEG, faible vide (60 Pa dans la colonne MEB), équipé d'EDS et EBSD;
  - 1 MEB AXIA ChemiSEM, faible vide (pression max 150 Pa), avec EDS;
  - 1 MET conventionnel équipé d'EDS en cours de renouvellement, avec acquisition d'un porte-objet environnemental électrochimique
- 
- **Equipe:**
  - Dr. Egle Conforto, Ingénieur de Recherche, responsable de la plateforme;
  - M. Guillaume Lotte, Ingénieur d'Etudes à la plateforme

## **Les projets de recherche du LaSIE (Laboratoire de Sciences de l'Ingénieur pour l'Environnement, *UMR 7356 CNRS-ULR*):**

- Matériaux (traités et/ou recouverts par des dépôts) pour résister à la corrosion induites par les conditions littorales ;
  - Fragilisation de métaux et d'alliages due à la présence d'hydrogène ;
  - Matériaux pour l'ingénierie navale;
  - Séchage et valorisation de produits naturels;
  - Polymères et peintures;
  - Eco-matériaux pour bâtiments bas carbone ;
  - Biocorrosion
- 
- **Objets archéologiques issus de fouilles terrestres et aquatiques, apportant une connaissance importante autour de mécanismes de transformation et vieillissement des matériaux ayant interagi avec l'environnement littoral pendant des siècles**

## Dans cette présentation:

- Introduction : le travail du fer à travers les âges
- Contexte archéologique
- Matériaux: Les clous excavés
- Méthodes analytiques: Imagerie par Microscopie Optique et Electronique à balayage environnementale, EDS, EBSD en mode environnemental  
Spectroscopie micro-Raman, mesures de microdureté
- Résultats sur les 3 clous
- Discussion
- Conclusions

# INTRODUCTION

- Intérêt croissant par l'étude de la technologie du fer dans les objets archéologiques en fer fabriqués dans les temps anciens;
- Technologie de fabrication et de transformation du fer: développée au cours de « l'âge du fer ». Au Pays Basque (nord de l'Espagne): vestiges de la métallurgie du fer depuis l'âge du fer (Ve siècle avant JC) jusqu'à la fin du XIIIe siècle;
- L'utilisation du fer s'est développée à l'époque romaine: le fer fondu était produit par réduction du minerai de fer avec du charbon de bois comme combustible et agent réducteur;
- Mais: la température du four n'était pas suffisamment élevée pour générer du fer liquide - le produit obtenu était du fer spongieux mélangé à des scories de silicate. Ensuite, la matière spongieuse était forgée pour extraire le fer des scories, produisant du fer forgé, du fer à faible teneur en carbone et de l'acier hypo-hypereutectoïde;
- Dans la littérature les analyses archéométallurgiques montrent que les Romains utilisaient du fer à faible teneur en carbone et une gamme d'aciers dont la teneur en carbone variait entre 0,25 % et 0,8 %;
- La sélection des matériaux pour la production d'objets en fer était basée sur les connaissances du ferronnier;
- Etude des techniques de fabrication d'objets: difficile, en raison de l'état de conservation des objets archéologiques en fer. A cause de l'apparition de corrosion lors de l'enfouissement ou de la reprise de la corrosion lors d'un stockage non approprié, il ne reste souvent que très peu de substrat métallique.

La composition chimique, principalement la teneur en carbone détermine le comportement mécanique des objets en fer:

- Fer à faible teneur en carbone: ductilité élevée et une faible résistance, mais peut être renforcé par carburation;
- Fer à haute teneur en carbone, soumis à des conditions de stress: peut être facilement endommagé;
- Mais: la teneur en phosphore peut également induire des effets de fragilisation réduisant la ténacité et la ductilité.

Objets archéologiques à base de fer: généralement hétérogènes, peuvent contenir des zones carburées générées lors des processus de fusion et de forge;

Observation de la microstructure du métal au microscope optique - but: évaluer la taille des grains, la teneur en carbone ainsi que la composition et répartition des inclusions, la morphologie et la composition des couches de corrosion;

But difficile à atteindre, car échantillons sont souvent hétérogènes avec des zones fortement carburées - l'utilisation d'attaques chimiques n'est pas toujours adaptée.

**Besoin de faire appel à plusieurs techniques d'observation et d'analyse!**

Dans ce travail:

- Etude d'objets archéologiques en fer datant de l'époque romaine:
  - Microstructure étudié par: MO, MEB et EBSD environnemental
  - Mesures de microdureté
  - Identification de phases par micro-spectroscopie Raman surtout dans les inclusions
- But:
  - Par EBSD: déterminer la granulométrie et la distribution des carbures, identification de phase, texture du matériau grâce à la détermination des orientations cristallographiques des grains, les distributions de dislocations, et l'observation d'éventuelles sous-structures à l'intérieur des grains.
  - Méthode complémentaire - mesure de microdureté: fournit des informations liées à la nature des phases mais également à la teneur locale en carbure —→ permet d'établir une corrélation entre la microstructure et les propriétés mécaniques —→ Informations cruciales sur les processus de fabrication!!

A travers les résultats analytiques obtenus à partir de l'étude métallurgique de trois objets fortement corrodés, les potentialités et les limites de ces méthodes seront discutées.

## Contexte archéologique:

- Le site archéologique de Loiola - situé au sein du complexe minier de La Arboleda (Trapagaran, Biscaye, Nord de l'Espagne).
- L'extraction et le traitement du minerai de fer à La Arboleda: continus depuis le deuxième âge du fer jusqu'à nos jours (milieu du 20e siècle). La production de fer à long terme est liée aux importants gisements de minéraux de fer contenus dans les calcaires de l'Albien inférieur du bassin basque-cantabrique.
- La sidérite primaire a été oxydée dans des conditions géologiques de formation en surface, formant une minéralisation secondaire d'hématite et de goethite.
- L'exploitation de l'hématite et de la goethite produites par altération de la partie supérieure des filons de sidérite est réalisée depuis l'époque romaine.
- Les interventions archéologiques successives réalisées ont permis de découvrir une série de sites de chronologies différentes

## Définitions et exemples

**Sidérite:** espèce [minérale](#) composée de [carbonate](#) de [fer](#) de formule brute  $\text{FeCO}_3$  avec des traces de Mg ; Mn ; Ca ; [Co](#) ; [Zn](#))



La **goethite** est une espèce [minérale](#), variété d'[oxyhydroxyde de fer\(III\)](#), [polymorphe](#)  $\alpha$  du composé [FeO\(OH\)](#) avec des traces de [Mn](#) et  $\text{H}_2\text{O}$ .  
À haute température la goethite se décompose en [hématite](#) et eau selon la réaction :  $2 \text{FeO(OH)} \rightarrow \text{Fe}_2\text{O}_3 + \text{H}_2\text{O}$



**Hématite:** L'**hématite** est une espèce [minérale](#) composée d'[oxyde de fer\(III\)](#) de [formule](#)  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  avec des traces de Ti, d'Al, de Mn et d'[eau](#)  $\text{H}_2\text{O}$ .  
C'est le [polymorphe](#)  $\alpha$  de  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ , le polymorphe  $\gamma$  étant la [maghémite](#).

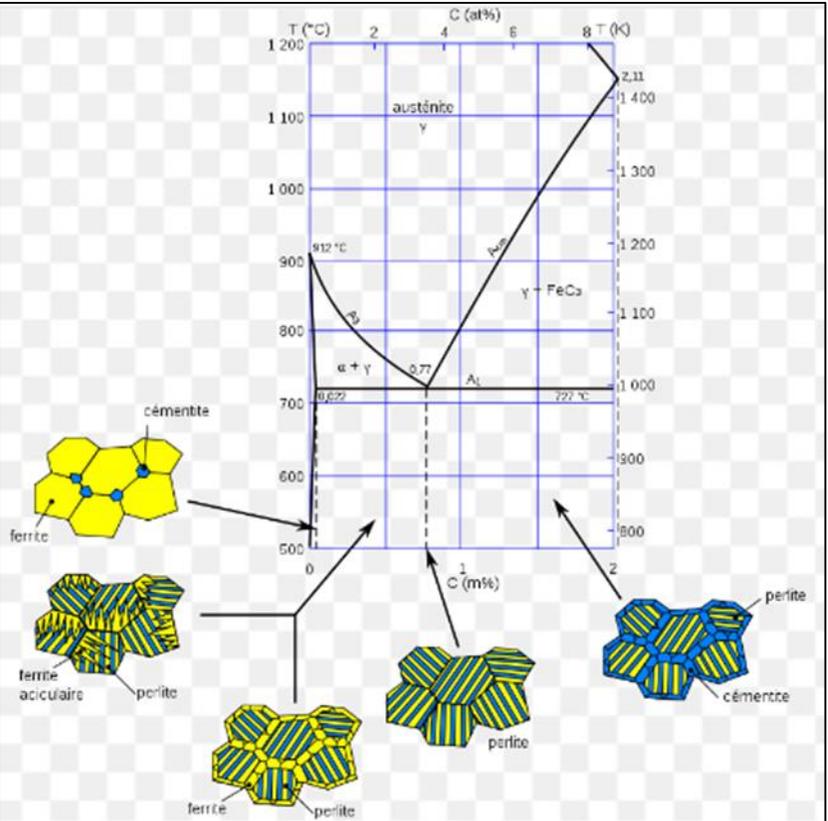


C'est un minéral très courant, de couleur noire à gris argenté, brun à rouge, ou rouge.

La **magnétite** est une espèce [minérale](#) composée d'[oxyde de fer\(II,III\)](#), de [formule](#)  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  (parfois écrit  $\text{FeO}\cdot\text{Fe}_2\text{O}_3$ ), avec des traces de Mg, Zn, Mn, Ni, Cr, Ti, V et d'Al. La magnétite est un matériau [ferrimagnétique](#).



Phyllosilicates sont des [minéraux](#) du groupe des [silicates](#) ( $\text{SiO}_4$ ) construits par empilement de couches tétraédriques (« T ») où les tétraèdres partagent trois sommets sur quatre (les oxygènes « basaux »), le quatrième sommet (l'oxygène « apical ») étant relié à une couche octaédrique (« O ») occupée par des [cations](#) différents (Al, Mg, Fe, Ti, Li, etc.).



La **perlite** est un composant biphasé présent dans l'[acier](#) et la [fonte](#). Elle est de composition [eutectoïde](#) et sa température de transformation est de 727 °C. Sa structure est généralement formée de lamelles alternées de [cémentite](#) (Fe<sub>3</sub>C) et de [ferrite](#). La germination se fait aux [joints de grains](#) de la phase mère austénitique. La croissance des lamelles (ferrite, cémentite) est parallèle. La cémentite est une structure ordonnée, donc très dure (à haute limite élastique). La présence de perlite indique une teneur en carbone située entre 0,022 et 0,77 %, ce qui correspond à la composition de la structure biphasique ferrite/perlite. De plus, la perlite présente de nombreux joints de grains entre les lamelles, ce qui augmente la limite élastique (loi de Hall-Petch).

**La ferrite ou α-ferrite** est une phase de structure cubique centrée du fer qui existe en dessous de températures de 912 °C, stable sous conditions ambiantes, pour de faibles concentrations de carbone dans le fer. **L'α-ferrite** ne peut dissoudre que jusqu'à 0,02 % de carbone à 727 °C. Cela est dû à la configuration du réseau de fer qui forme une structure cristalline BCC.

**\*Eutectoïde:** fait référence à un mélange solide homogène qui se forme en refroidissant deux ou plusieurs métaux fondus à une certaine température.

- Pour un **acier eutectoïde** la teneur en carbone est de **0,77%**;
- Les aciers **Hypoeutectoïdes** contiennent **moins de 0,77 %**. Dans ces aciers, la transformation α → γ commence dès 730°C et se poursuit dans un intervalle de température variable suivant la teneur en carbone;
- Acier **hypereutectoïde**: Acier dont la teneur en carbone est supérieure à celle de l'acier eutectoïde, soit 0,85 % et comprise entre **0,85 et 1,70 %** (alliage Fe-C sans éléments spéciaux).

## Matériaux

La paléométtallurgie du fer a été réalisée sur trois objets classés comme **clous** attribués à **l'époque romaine**, pour étudier les techniques de fabrication romaines. Ils ont été découverts sur le site archéologique de Loiola (La Arboleda, Biscaye, nord de l'Espagne),



### Principales caractéristiques:

- Surface fortement corrodée et des formes irrégulières: difficile la détermination de leurs dimensions précises.
- L'échantillon OI-260 correspond à un clou à tête (Fig.a), mais la corrosion n'a pas permis de déterminer la forme de la tête (carrée ou en forme de disque).
- L'échantillon OI-262 (Fig. b) a été classé comme clou sans tête mais il pourrait aussi correspondre à la pointe d'un outil ou à un petit poinçon.
- L'échantillon OI-268 (Fig. c) a également été classé comme clou sans tête.

**Même si la corrosion a empêché une classification précise des artefacts, elle n'a pas affecté les analyses archéométtallurgiques.**

## Préparation des échantillons:

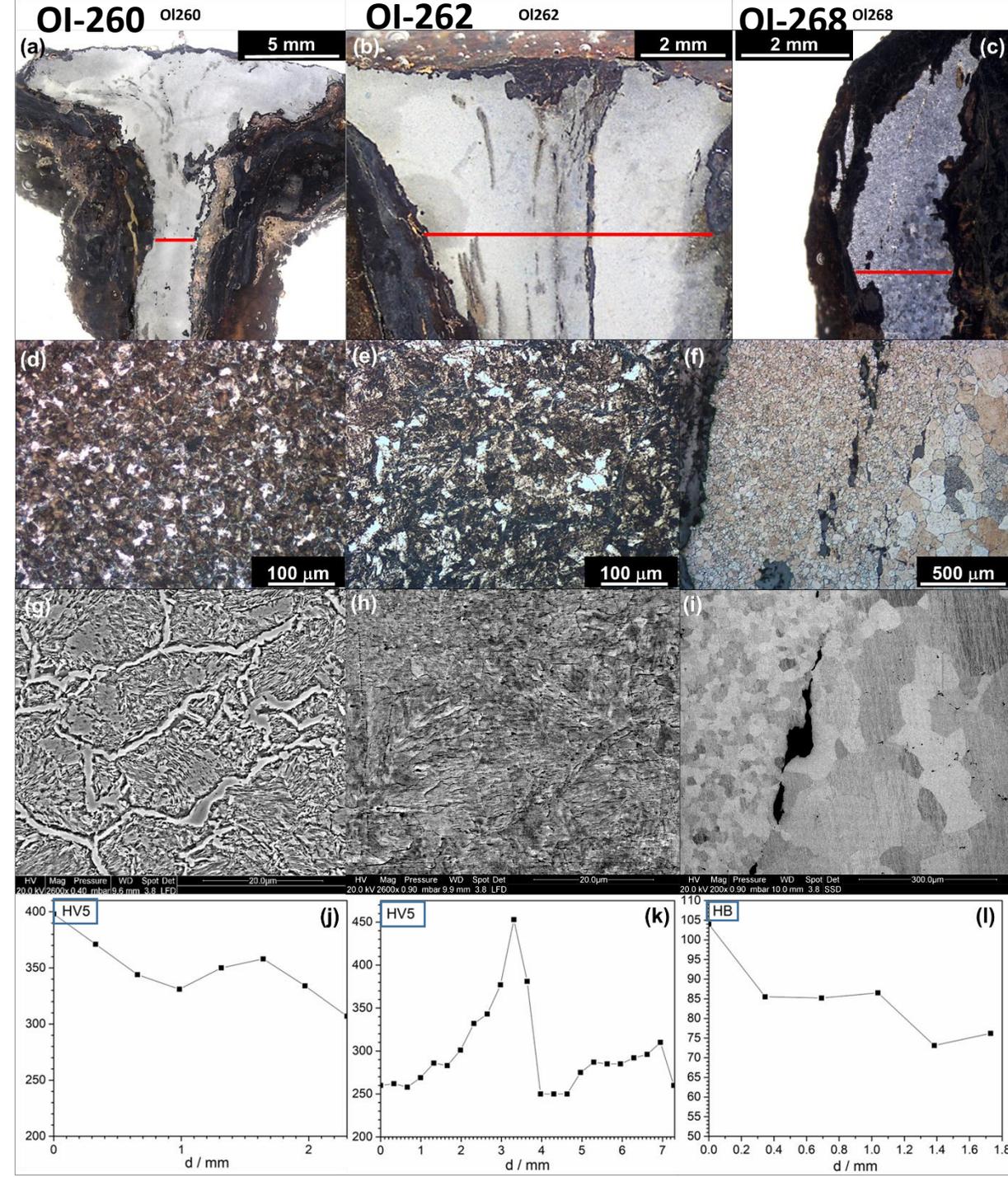
- Pour les analyses objets enrobés dans résine époxy;
- Découpe: longitudinale, en utilisation d'une huile minérale (NUJOL) pour éviter le contact avec l'eau (éviter toute reprise de corrosion);
- Les deux sections de chaque clou ont été étudiées, l'une pour des observations métallographiques et l'autre pour la mesure de microdureté, l'analyse MEB et l'EBS;D;
- Chaque section a été pré-polie dans de l'heptane avec des disques en carbure de silicium; des **suspensions de diamant non aqueuses** ont été utilisées pour le polissage;
- Pour les observations métallographiques au microscope optique, les échantillons ont été attaqués avec une solution de Nital à 3 % (3% en volume de HNO<sub>3</sub> dans de l'éthanol);
- L'analyse EBSD nécessitant un polissage sans rugosité juste avant les expériences, la coupe longitudinale a été polie à nouveau avec de la silice colloïdale (Suspension SPM colloïdal silice 0,03 µm, Buehler). pendant plusieurs heures sur une polisseuse vibrante utilisant Buehler VibroMet™ 2;
- Les échantillons ont été analysés par EBSD couplé à un MEB utilisé en mode environnemental en **gardant l'enrobage en résine**. Les surfaces n'ont été recouvertes d'aucun film conducteur;
- Pour éviter l'oxydation entre les différents tests analytiques: les échantillons ont été conservés immergés dans de l'heptane et polis à nouveau si nécessaire.

# Équipement utilisés:

- Observations métallographiques: microscope (DMRM, Leica) équipé d'une caméra numérique (logiciel LAS, Leica, option Live Image Builder);
- Microdureté Vickers: Qness Micro Hardness Tester M (Q10M) - Evaluation de la résistance des constituants structurels ainsi que la qualité et la résistance de chaque échantillon: Étant donné que les phases de fer attendues ont de faibles valeurs de dureté, la conversion à l'échelle de dureté Brinell pourrait être utilisée au besoin;
- FEI Quanta 200 ESEM/FEG équipé avec EDS EDAX-Genesis et EBSD EDAX-OIM
  - Tension d'accélération: 20 kV (images, spectres EDS et scans EBSD)
  - Courant de sonde: 0.1nA pour les images et analyses EDS; 5 nA pour les scans EBSD
  - Pression de vapeur d'eau: 0.9 mbar pour les images et 0.3 mbar pour les scans EBSD
- EDS: détecteur Si(Li); quantification de spectres utilisant les corrections ZAF
- EBSD : Camera Digiview-4 CCD et logiciel OIM: Collection (v.5) et Analysis (v.8 )
- Spectroscopie Micro-Raman: spectromètre haute résolution Jobin Yvon (LabRAM HR) utilisant un laser He-Ne (632.8 nm) couplé à un microscope (Olympus BX41), logiciel d'acquisition LabSpec, avec résolution de  $\sim 0.2 \text{ cm}^{-1}$ , à temp. ambiante.

# Résultats:

- Les 3 objets présentent de traces de corrosion avancée;
- La corrosion pénètre dans le métal à travers les fissures et les inclusions non-métalliques;
- Les produits de corrosion sont principalement de la goethite et de la magnétite (résultats micro-Raman)
- Lignes rouges sur l'image de MO: lignes le long desquelles les mesures de microdureté ont été effectuées;
- Les clous OI-260 (Fig. 2a) et OI-262 (Fig. 2b) montrent un alliage plus riche en carbone que celui de l'échantillon OI-268 (Fig. 2c).
- Fig. 2d-f, MO: zones sombres: phases riches en carbone. Zones claires: phases pauvres en carbone (ferrite).
- Clou OI-260, Fig 2g (MEB, SE): structure perlite-cémentite (teneur en carbone: 1.2%, alliage hypereutectoïde);
- Le clou OI-262, Fig. 2h (MEB, SE): perlite lamellaire, taux de carbone: 0.77%
- OI-268, Fig. 2i (MEB, BSE) : microstructure ferritique (taux de carbone < 0,02 %)
- Différences de taille de grain observables entre les 3 clous
- Différences microstructurales entre les clous: dues à la teneur en carbone et aux températures de recuit de l'acier.



## Micro-dureté:

### Clous OI-260 et OI-262:

Micro-dureté Vickers: 300 HV à 400 HV (dureté moyenne de 350 HV) dans l'OI-260;  
250 à 450 HV (dureté moyenne de 350 HV) pour OI-262;  
—————> conformes à une microstructure riche en perlite

- En moyenne les deux clous aient une dureté similaire, mais en réalité le clou OI-260 est plus dur que le clou OI-262 – en accord avec la différence de teneur en carbone estimée à partir des microstructures identifiées.

### Clou OI-268:

Micro-dureté Brinell : 73 à 100 HB (dureté moyenne d'environ 85 HB), ce qui est conforme à la micro-dureté de la ferrite . De plus, la micro-dureté diminue de gauche à droite, ce qui concorde avec les variations observées de la taille des grains de ferrite pour cet échantillon.

- Valeurs de dureté les plus élevées: dans la zone de granulométrie plus petite;
- Variations fréquentes si procédé de fabrication pas optimisé, et pour les pièces de grande dimension;
- Influence de la granulométrie: en plus la dureté, aussi la résistance des clous;
- Selon la relation de Hall-Petch: la petite taille des grains augmente la résistance d'un matériau – ce qui est le cas dans les clous OI-260 et OI-262 —————> suggère l'utilisation de ces clous répondant à des exigences mécaniques élevées.

# Inclusions

- Inclusions dans OI-260 et OI-262: différents niveaux de gris en contraste chimique → composition multiphasée

## - Clou OI-260:

- Analyse EDS: prédominance de O et Si, avec un pic significatif de Fe (inclusion correspondant à de composés silicatés contenant du Fe), dont le contraste chimique est principalement déterminé par la teneur en fer.

- Spectre micro-Raman:

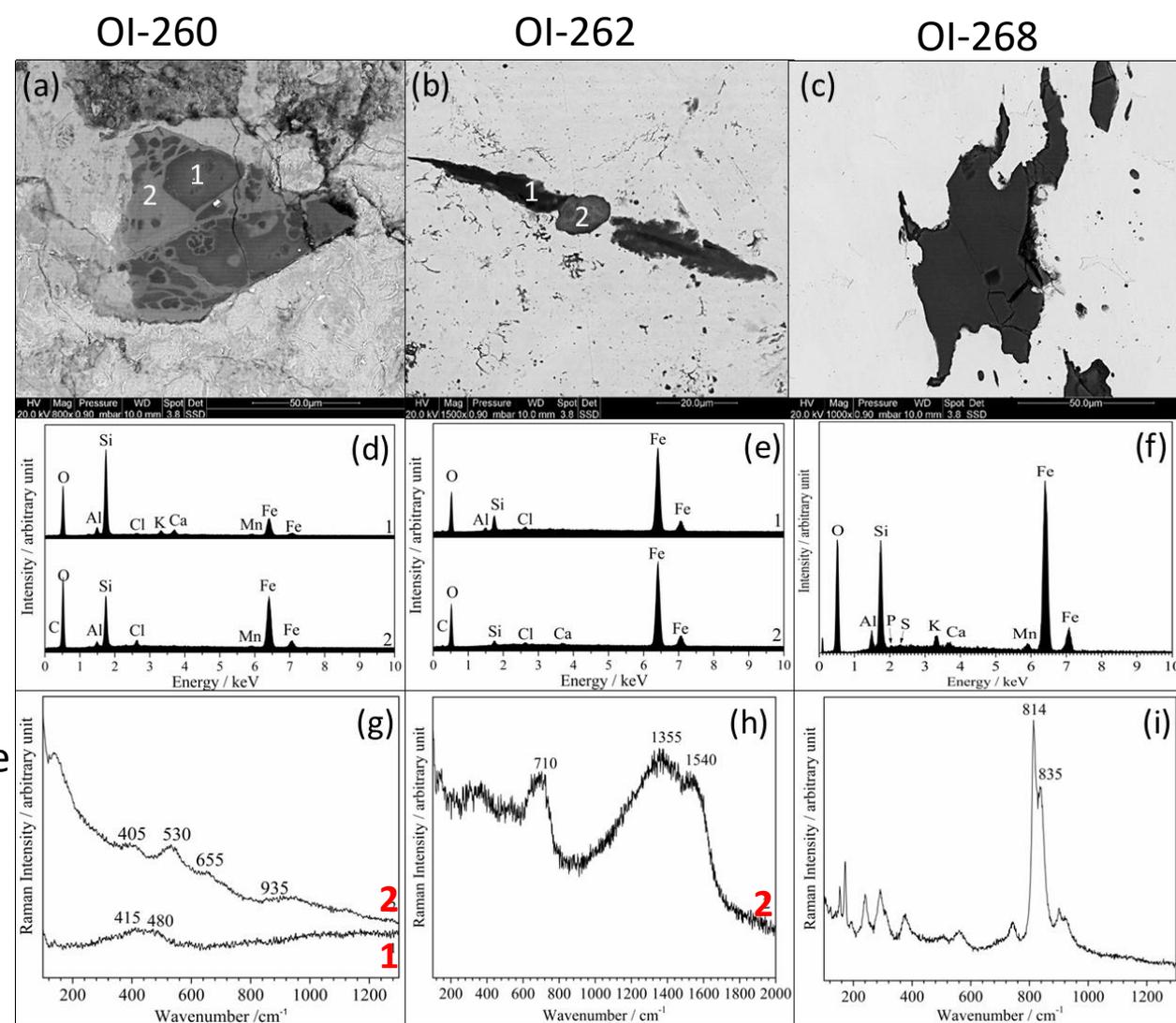
- dans la zone sombre (« 1 »): verre ( $\text{SiO}_2$ );
- Spectre sur une zone plus claire (« 2 »): phyllosilicate de fer\* → l'interaction de long terme entre le verre de l'inclusion et le fer tout autour.

## - Clou OI-262:

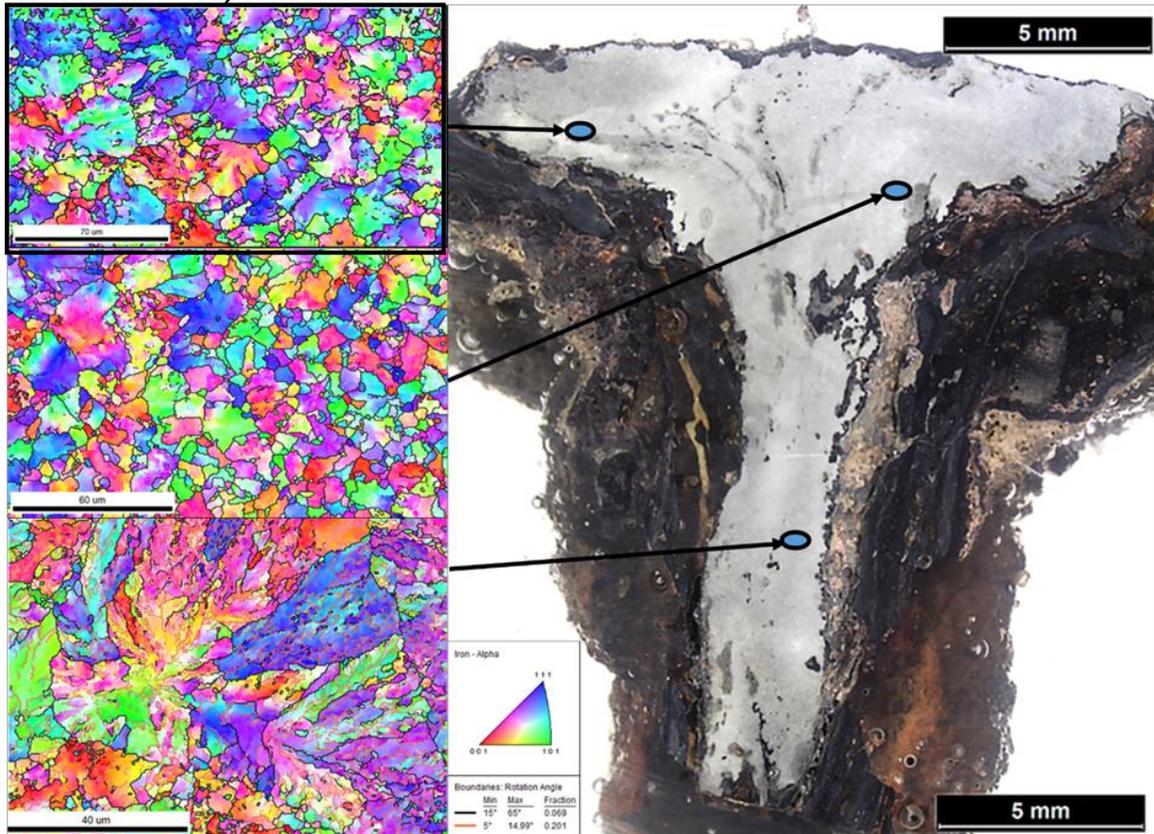
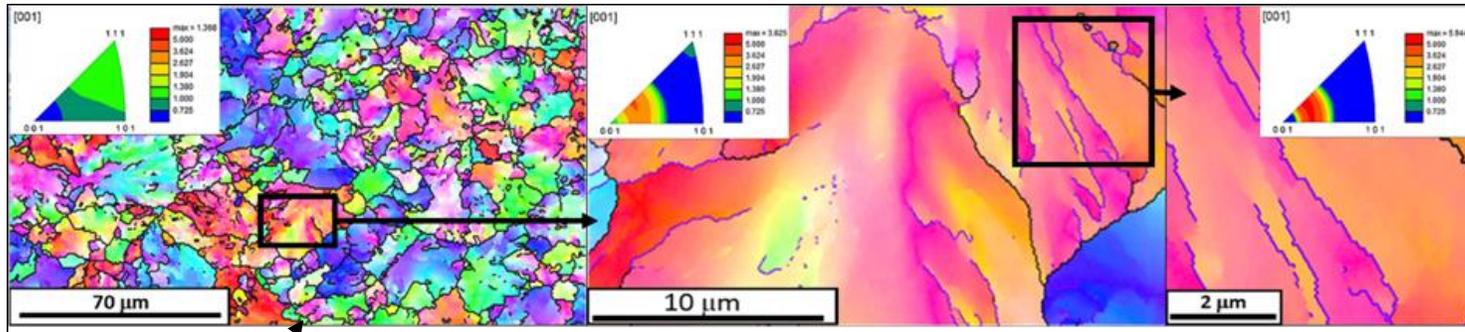
- Spectre micro-Raman, zone «2»: des bandes de ferrihydrite ( $710 \text{ cm}^{-1}$ ) et de carbone amorphe ( $1355$  et  $1540 \text{ cm}^{-1}$ ) - forte altération de l'inclusion; Silicium toujours présent mais en très faible quantité (spectre EDS).
- Présence de carbone amorphe: processus de graphitisation de la cémentite ( $\text{Fe}_3\text{C}$ ) ou incorporation d'une particule de charbon lors du processus de forgeage.

- **Clou OI-268:** Inclusions correspondant également à un silicate contenant du fer.

- Micro-Raman: fayalite  $\text{Fe}_2\text{SiO}_4$ . (faibles quantités de P et S, détectés uniquement dans les inclusions de ce clou.



## Analyses EBSD: différentes sections du clou OI-260



Diagrammes d'orientation associés aux cartographies d'orientation des grains faite à des grossissements différents, qui montrent des gradients d'orientation localisés de la structure ferrito-perlitique dans l'échantillon OI-260. La présence de perlite (une structure lamellaire à deux phases composée de couches alternées de ferrite et de cémentite, celle-ci étant est une structure ordonnée, donc très dure) indique que la teneur en carbone de cet échantillon se situe entre 0,022 et 0,77 %, ce qui correspond à la composition de la structure biphasique ferrite/perlite.

Les bandes rouges dans le diagramme d'orientation, allant de l'axe de zone [024] au [113] indiquent la prédominance des grains le long de la direction  $(32\bar{1})$ .

Cartographies d'orientation (figure de pole inverse) tenant en considération seulement la phase Fe- $\alpha$  (ferrite) dans différentes régions du clou OI-260. La structure de la tête du clou est plus ou moins homogène, et différente de celle de la tige.

# Clou OI-260: examen EBSD détaillé de la tête ( zone censée avoir subi le plus grand effort lors de l'enfoncement)

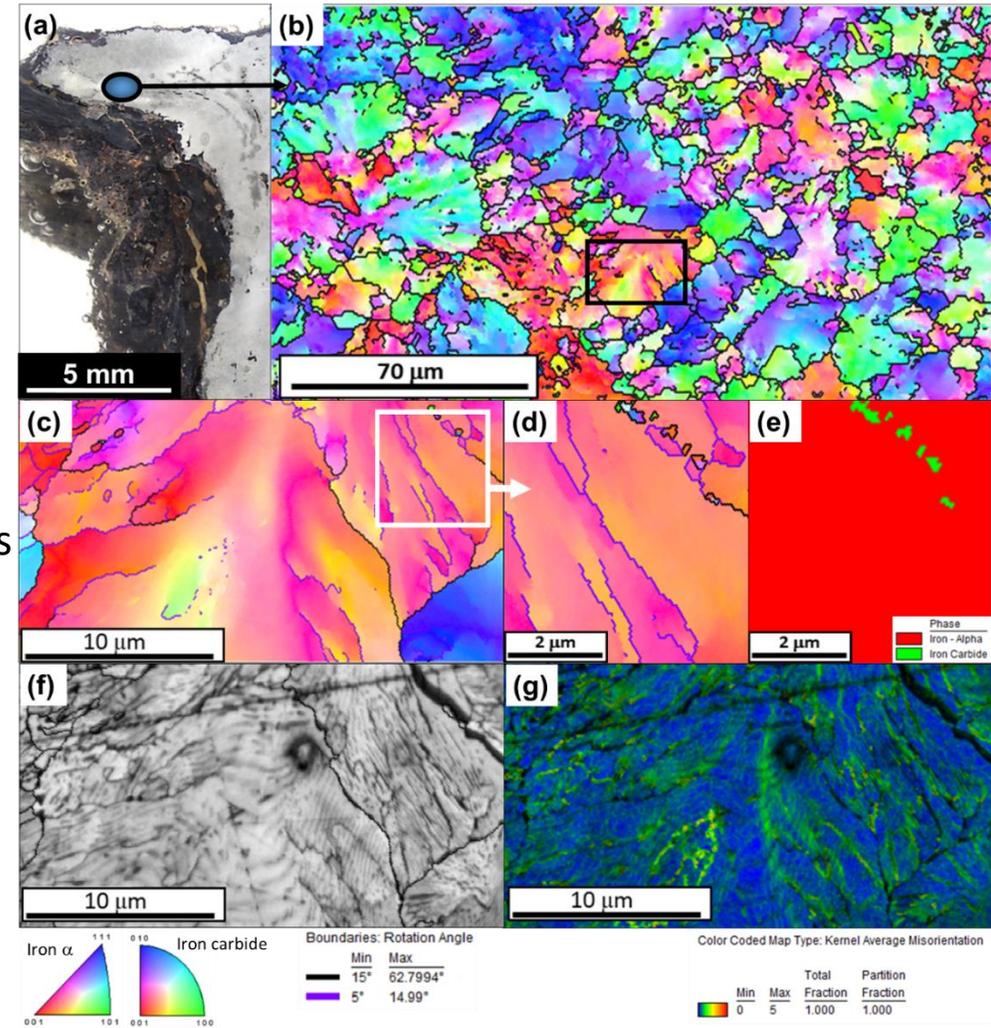
Cartographies d'orientation des grains - figures de pôle inverses (phase: fer- $\alpha$ ) : grains allant de quelques microns à plusieurs dizaines de microns (microstructure polycristalline sans texture préférentielle).

- à l'échelle des grains : gradient local de désorientations dû à l'écroutissage et/ou à la présence de plusieurs phases.
- Confirmation dans les (fig c-g) : gradient d'orientation de la ferrite perlitique (caractéristique présente dans tous les grains des zones analysées, avec parfois un fort gradient d'orientations)
- Conséquence: nombreux sous-joints de grain avec désorientations supérieures à  $5^\circ$  (lignes violettes) et parfois supérieures à  $15^\circ$  (lignes noires) (Fig. d).

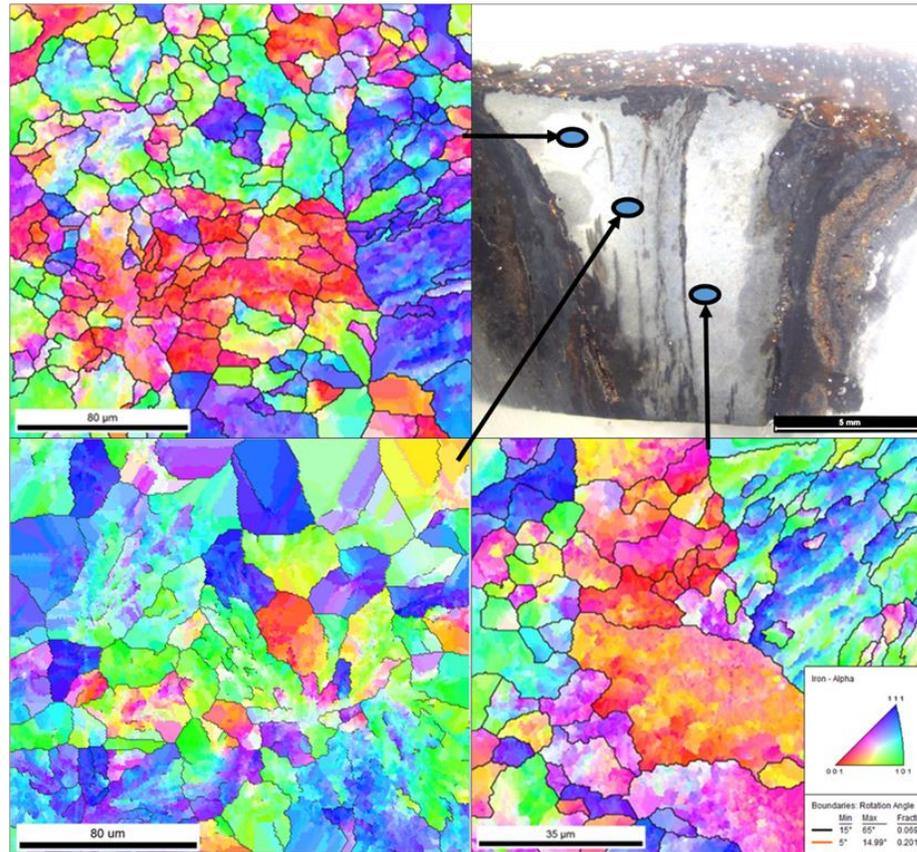
- Objet constitué d'un alliage hypereutectoïde à forte teneur en cémentite: cartographie multiphase incluant ferrite et cémentite - visible sous forme de quelques îlots en ferrite perlitique (fig. e) au lieu de lamelles comme prévu. Probablement enlevées par le polissage: le fantôme de la distribution de cémentite observé sur la carte de qualité d'image (IQ) (Fig. f).

- Dans la zone perlitique analysée: lamelles de cémentite très courbées, inégalement espacées; les changements d'orientation intra-grain de la ferrite perlitique (désorientation inférieure à  $5^\circ$ ) ne se produisent pas nécessairement parallèlement aux directions des lamelles de cémentite, parfois perpendiculaires à la courbure des lamelles!

- Gradient d'orientation dans la ferrite perlitique: significative pour les densités locales élevées de dislocations géométriquement nécessaires (GND), comme représenté ici à travers la carte de désorientation moyenne de Kernel (KAM) (Fig. g).



# Analyses EBSD: différentes régions du clou OI-262



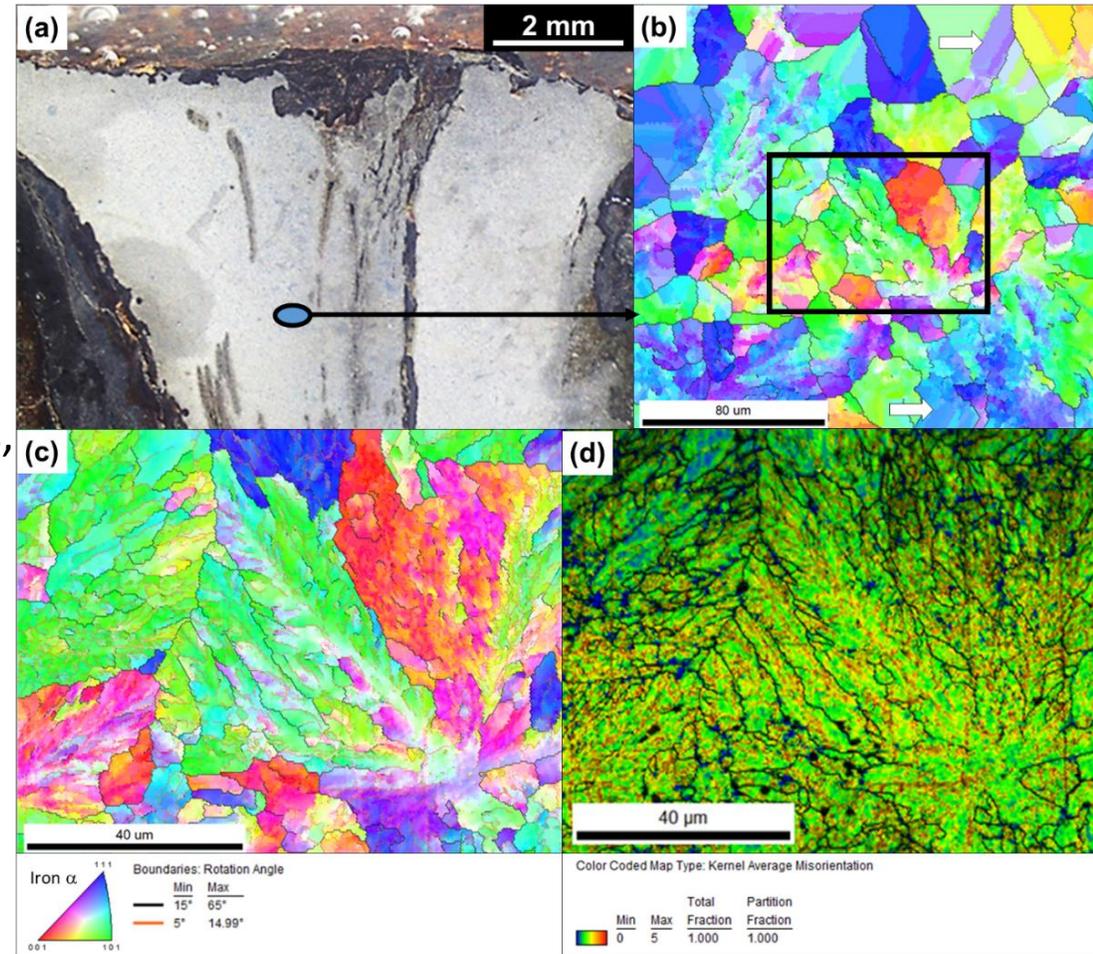
Cartographies d'orientation de grains (figure de pôles inverse) en utilisant la phase Fer- $\alpha$  obtenues à partir de différentes régions de l'échantillon OI-262.

La taille de grain est variable d'une région à l'autre;

Texture?

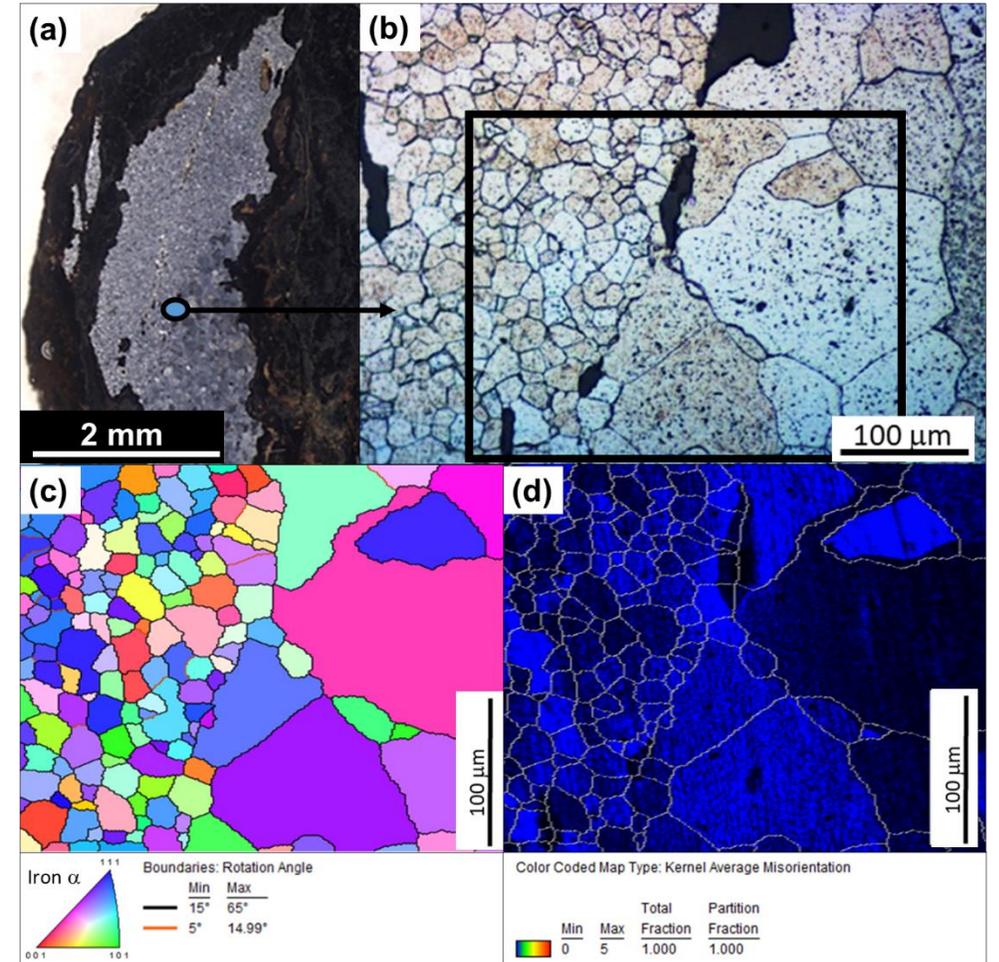
# Clou OI-262: examen EBSD détaillé d'une zone proche de la tête

- Taille des grains: 10 et 50  $\mu\text{m}$
- Microstructure: correspond à un alliage eutectoïde\*.
- Plusieurs types de grains selon leur niveau de déformation (Fig. b):
  - Des grains d'orientations plus uniformes en haut de la figure b.
  - Des grains avec faible désorientation, probablement des macles, en bas de la Fig. b.
- Des grains très déformés (Fig. c), comme pour le clou OI-260, représentent ici des grains de perlite.
- Grands gradients d'orientation de la ferrite perlitique  $\longrightarrow$  grande densité de GND dans les colonies perlitiques (voir carte KAM (Fig. d)).
- Il est probable que la déformation des colonies de perlite déformerait également les grains de ferrite voisins.



## «Clou» OI-268:

- Microstructure strictement différente des deux précédentes, avec des caractéristiques complètement différentes;
- Structure ferritique, comme présentée précédemment par MO. Ici la fig. b montre une image par MO de la ferrite qui coïncide bien avec la cartographie d'orientation de grains du Fe- $\alpha$  par EBSD (fig. c);
- Deux populations de grains de ferrite: distinguées selon leur taille et sont séparées par une interface contenant des inclusions (Fig. b).
- Première population, à gauche: des grains de petite taille (moyenne: 20 microns)
- Seconde population, à droite: des grains beaucoup plus gros (moyenne : autour de 100 microns).
- Orientation aléatoire mais sans joints de sous-grains à l'intérieur des grains contrairement aux échantillons OI-260 et OI-262;
- A l'échelle sous-granulaire: densités locales de GND très faibles (voir la carte KAM sur la figure d) indiquant que les grains ne sont pas déformés.



# DISCUSSION

## Echantillons OI-260 et OI-262

- EBSD: les colonies de perlite présentent des densités de défauts élevées;
- La cémentite perlitique incurvée, les gradients cristallographiques de ferrite perlitique et les densités hétérogènes de GND: résultent d'une déformation plastique croissante;
- Teneur élevée en carbure de fer → connue pour augmenter la résistance de l'alliage, qui est de plus amplifiée par une forte densité de dislocations dans la ferrite perlitique;
- Les analyses EBSD sur OI-260 et OI-262: caractéristiques similaires dans différentes zones des sections  
Mais: mesures de microdureté au milieu des pointes ont révélé des valeurs élevées;
- Microstructure homogène dans l'ensemble de la pièce même si aucune martensite n'a été observée → l'absence de martensite peut signifier un refroidissement lent pendant le processus de fabrication ou d'un recuit lors de la mise en forme de l'objet.
- Identifiés comme des clous: destinés à assembler des structures sous l'action d'un marteau
- Mais: pas de différence significative de microstructure dans les zones critiques comme sous la tête (échantillon OI-260) → impact négligeable du martelage (la haute résistance de ces clous était intentionnelle)
- Pour cela: objets enrichis en carbone lors des travaux de forge par cémentation à l'aide de charbon de bois pour le recuit, jusqu'à la dureté souhaitée.

## DISCUSSION (cont.)

### Echantillon OI-268:

- Composé de ferrite, de texture isotrope, faible teneur en carbone;
- L'absence de martensite: refroidissement suffisamment lent pour que la phase d'équilibre fer-  $\alpha$  s'établisse;
- Mais: deux populations de grains qui ne sont pas mélangées mais sont présentes dans des zones délimitées: la vitesse de refroidissement était hétérogène à l'échelle de l'objet;
- Zones de grains de petite taille: refroidissement plus rapide que celui des zones de grains de grande taille.
- Une telle variabilité de la taille des grains aurait pu être causée par une recristallisation partielle et une croissance des grains due au recuit lorsqu'une mise en forme supplémentaire était nécessaire.
- Microstructure de l'alliage, nature des inclusions: fabrication de l'éch. OI-268 différente de OI-260 et OI-262.
- Forte corrosion de OI-268: la forme de la partie restante ne permet pas de confirmer qu'il s'agissait d'un clou alors que la nature des deux autres objets était sans ambiguïté.
- L'échantillon OI-268 pourrait être autre chose, un outil ayant une fonction spécifique impliquant un matériau ductile, malheureusement impossible à déterminer.
- Cependant: présence importante de ségrégation d'inclusions non métalliques dans les trois artefacts, qui sont des éléments fragilisants.
- Le fer à inclusions, susceptible de se briser lorsqu'on le martelait, était régulièrement accepté pour fabriquer des clous.
- Cela suggère que, compte tenu de la fonction des trois artefacts étudiés, un alliage de haute qualité n'était pas nécessaire.

## CONCLUSIONS

- Approche d'analyse multi-technique pour la caractérisation structurale des objets archéologiques en fer: différents procédés de fabrication datant de la période romaine ont été mis en évidence.
- Clous OI-260 et OI-262: niveau élevé de déformation plastique et de défauts microstructuraux → Pour la fabrication, les forgerons romains utilisaient des alliages à haute teneur en carbure de fer, enrichis en carbone par carburation pour leur conférer la résistance et la dureté nécessaires à leur utilisation.
- Ech. OI-268: structure ferritique, très faible niveau de défauts microstructuraux. Un alliage à faible teneur en carbone utilisé pour un usage différent nécessitant un matériau plus ductile.
- Les forgerons romains utilisaient différentes techniques de forgeage en fonction de la fonction de la pièce → **haut niveau de savoir-faire!!**
- La martensite n'a été observée dans aucun des échantillons: après chauffage à très haute température, le refroidissement suffisamment lent pour que la ferrite (fer- $\alpha$ ) soit restaurée à partir de la prior austénite;
- Bien que les trois artefacts présentent d'importantes inclusions non métalliques, ces inclusions n'affectent pas l'intégrité structurale des objets.

*Merci*