



**Laboratoire Archéomatériaux et Prévion de l'Altération**  
NIMBE UMR 3685 CEA/CNRS  
CEA Saclay, 91191 Gif-Sur-Yvette

**A-CORROS Expertise**  
Pôle économique et technologique ARCHEOMED  
17 Chemin de Séverin 13200 Arles



Thèse de l'Université Pierre et Marie Curie, ED397 : Physique et Chimie des Matériaux

Vous êtes cordialement invités à la soutenance de thèse de

Marine Bayle

**Le 8 octobre 2015 à 14 h**

Amphithéâtre Friedel, Chimie ParisTech, 11, rue Pierre et Marie Curie, 75231 Paris

*Sujet :*

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

## **Résumé :**

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 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 akaganéite 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 :** subcritical dechlorination, archaeological artefacts, corrosion, akaganéite