

Etude de clous archéologiques de la période romaine en provenance des fouilles dans le nord de l'Espagne: la contribution de l'EBSD en mode environnemental

Dr. Egle Conforto^a

Responsable de la Plateforme de Microscopie Electronique

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

^aLaSIE UMR 7356 CNRS-ULR, La Rochelle Université, UFR Sciences Avenue Michel Crepeau, 17042 La Rochelle, France

^bDepartment of Geology, Faculty of Science and Technology, University of the Basque Country (UPV/EHU), Sarriena s/n, 48940 Leioa, Bizkaia, Spain

^c Department of Historical Sciences, Faculty of Philosophy and Letters, University of Cantabria, E-39005 Santander, Spain.

Dans cette présentation:

- Introduction : le travail du fer à travers les âges
- Contexte archéologique
- Matériaux: Des clous de la période romaine excavés sur 3 sites différents
- Méthode analytique: EBSD en mode environnemental
- Méthodes complémentaires: Imagerie par Microscopie Optique et Electronique à balayage environnementale, EDS, Spectroscopie micro-Raman, mesures de microdureté
- Résultats sur les 3 clous du site archéologique de Loiola (Première Partie) et les 6 clous des sites de Aloria et Iuliobriga (Deuxième Partie) , tous dans le Nord de l'Espagne
- Discussion
- Conclusions

INTRODUCTION

- Technologie de fabrication et de transformation du fer: développée au cours de « l'âge du fer » (à partir des secs. VIII – VII avant JC en Europe). Au Pays Basque (nord de l'Espagne): vestiges de la métallurgie du fer depuis Ve siècle avant JC;
- 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.

Classiquement: 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;

Mais: 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, EDS 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 phases, texture du matériau grâce à la détermination des orientations cristallographiques des grains, distribution 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 d'objets fortement corrodés, les potentialités et les limites de ces méthodes seront discutées.

Travaux publiés dans:

- 1) C. Rémazeilles, E. Conforto et al., «Contribution of EBSD for the Microstructural Study of Archaeological Iron Alloy Artefacts from the Archaeological Site of Loiola (Biscay, Northern Spain)” [Heritage](#), Vol 7, Issue 6, Pages 3179 – 3193, **2024**;
- 2) C. Rémazeilles, E. Conforto et al., «Multianalytical Study of Archaeological Iron Nails of the Roman Period (First to Third Century) in Northern Spain” [Minerals](#), 15(2), 168, **2025**;

Et aussi:

- 3) I. Azoulay, E. Conforto et al., «Study of ferrous corrosion products on iron archaeological objects by electron backscattered diffraction (EBSD). [Appl. Phys. A](#) 110, 379–388, **2013**.

Contexte archéologique:

1) 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'au milieu du XX^{ème} 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, dont l'exploitation est réalisée depuis l'époque romaine.
- Découverts: une série de sites de chronologies différentes

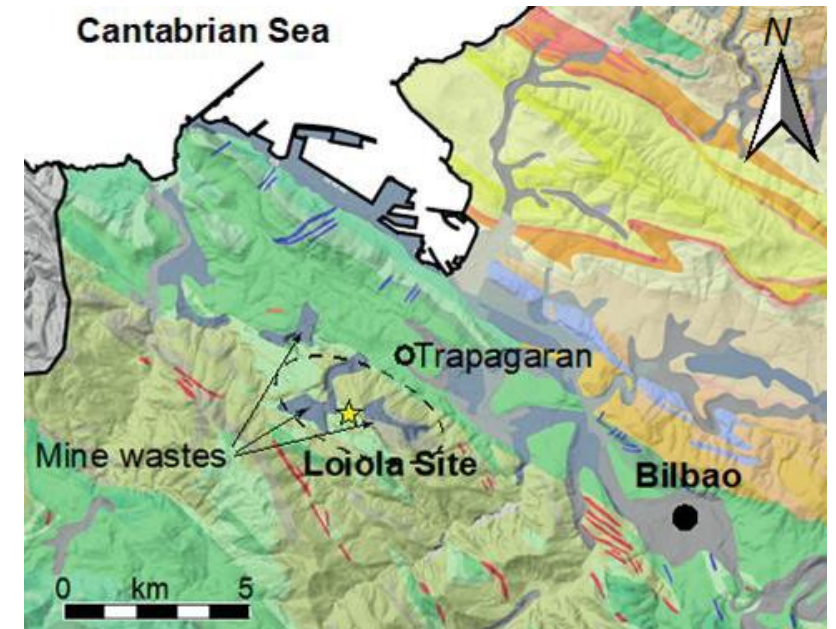
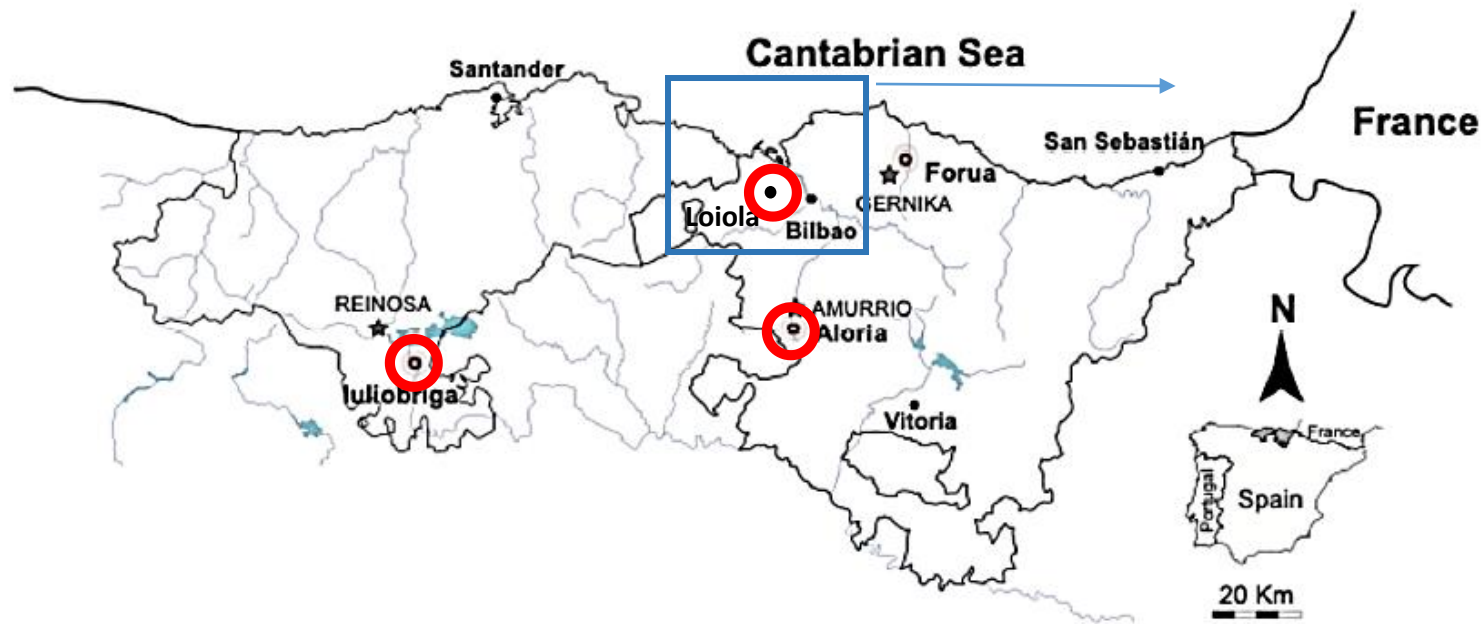
2) Le site de Iuliobriga: (« ville fortifiée de Julius ») - située sur la route reliant la côte cantabrique au plateau castillan

- « Civita » civile la plus importante de la Cantabrie romaine (nord de la péninsule Ibérique) avec un accès à la mer par le Portus Victoriae Iuliobrigensium, probablement l'actuelle Santander;
- Était située au sud de plusieurs gisements de fer en Cantabrie; **Pline l'Ancien** (23–79 après JC) a documenté ces gisements de fer et a déclaré : « De tous les filons métallifères, le plus abondant en Cantabrie est le fer » dans *Naturalis Historia*, livre 34, 149;
- Découverts: Plusieurs structures interprétées comme des ateliers métallurgiques et des forges, correspondant au II^e siècle après JC; Les outils et les artefacts nécessaires à l'établissement étaient produits dans ces zones d'ateliers.

3) Le site d'Aloria - située dans la vallée d'Orduña (Alava, Nord de l'Espagne) :

- Villa rurale, composée d'une ferme située à la campagne. Activité agricole et d'élevage du I^{er} au V^e siècle après J.-C.
- Découverts: Un atelier métallurgique avec une forge, des outils, des instruments agricoles et de petits lingots de fer.

Carte du Nord de l'Espagne avec les sites de fouilles archéologiques signalé en rouge



Détail autour du site de Loiola

Localisation des sites archéologiques étudiés

Définitions et exemples

Sidérite: espèce minérale composée de carbonate de fer de formule brute FeCO_3 avec des traces de Mg ; Mn ; Ca ; Co ; Zn)



Cémentite: est un carbure de fer de formule Fe_3C (fractions massiques : 93,3 % de fer, 6,67 % de carbone), qui cristallise dans le système orthorhombique

La **magnétite** est une espèce minérale composée d'oxyde de fer(II,III), de formule Fe_3O_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.



La **goethite** est une espèce minérale, variété d'oxyhydroxyde de fer(III), polymorphe α du composé $\text{FeO}(\text{OH})$ avec des traces de Mn et H_2O . À haute température la goethite se décompose en hématite et eau selon la réaction : $2 \text{FeO}(\text{OH}) \rightarrow \text{Fe}_2\text{O}_3 + \text{H}_2\text{O}$



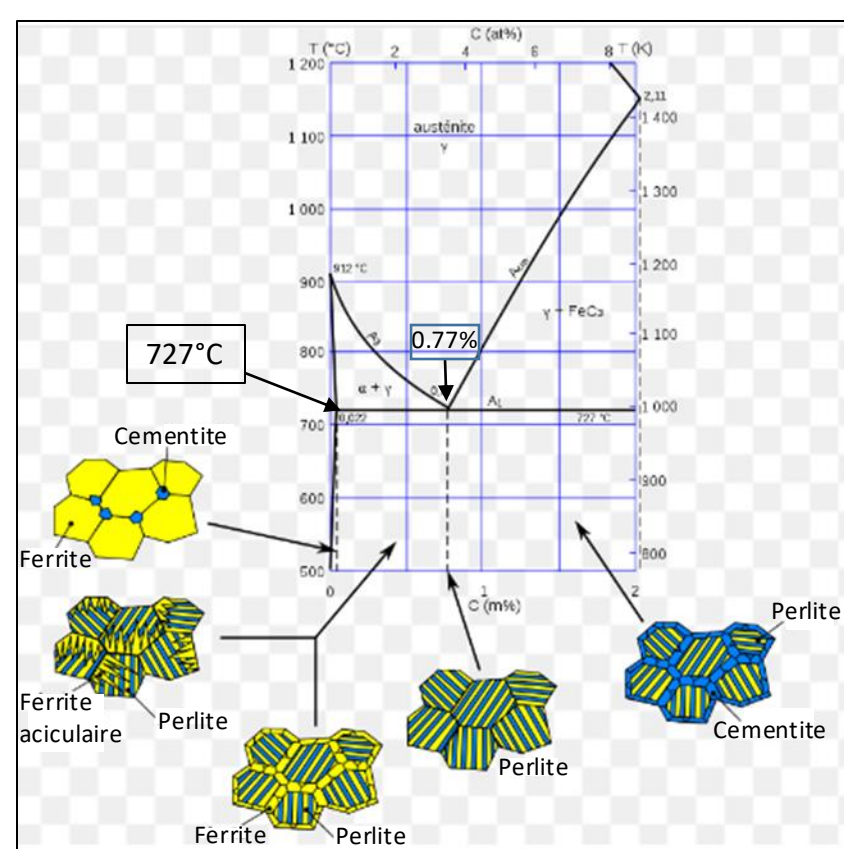
L'**hématite** est une espèce minérale composée d'oxyde de fer(III) de formule Fe_2O_3 avec des traces de Ti, d'Al, de Mn et d'eau H_2O . C'est le polymorphe α de Fe_2O_3 , le polymorphe γ étant la maghémite. C'est un minéral très courant, de couleur noire à gris argenté, brun à rouge, ou rouge.



Structure de **Widmanstätten**: lamelles ou aiguilles de ferrite qui apparaissent lors de la recristallisation d'un acier chauffés au dessus de 1000°C . La forme et les motifs sont liés à la vitesse de refroidissement. Provoque augmentation de la dureté, de la fragilité et de la corrosion.



Phyllosilicates sont des minéraux du groupe des silicates (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](#) (Fe₃C) 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).

***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 $\alpha \rightarrow \gamma$ 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).

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.

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'EBSD;
- 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_3 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:

- FEI Quanta 200 ESEM/FEG équipé avec EDS EDAX-Genesis et EBSD EDAX-OIM (et aussi: Platine Peltier et Platine de déformation in-situ Kamrath, non utilisées dans cette étude);
 - Tension d'accélération: 20 kV (images, spectres EDS et scans EBSD)
 - Courant de sonde: 0.1 nA 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)
- 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 structuraux 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;
- 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.

Première Partie: Les clous en provenance de Loiola (La Arboleda, Biscaye):

Paléométallurgie du fer réalisée sur trois objets classés comme **clous** attribués à **l'époque romaine** découverts sur le site archéologique de Loiola.

But: étudier les techniques de fabrication romaines.



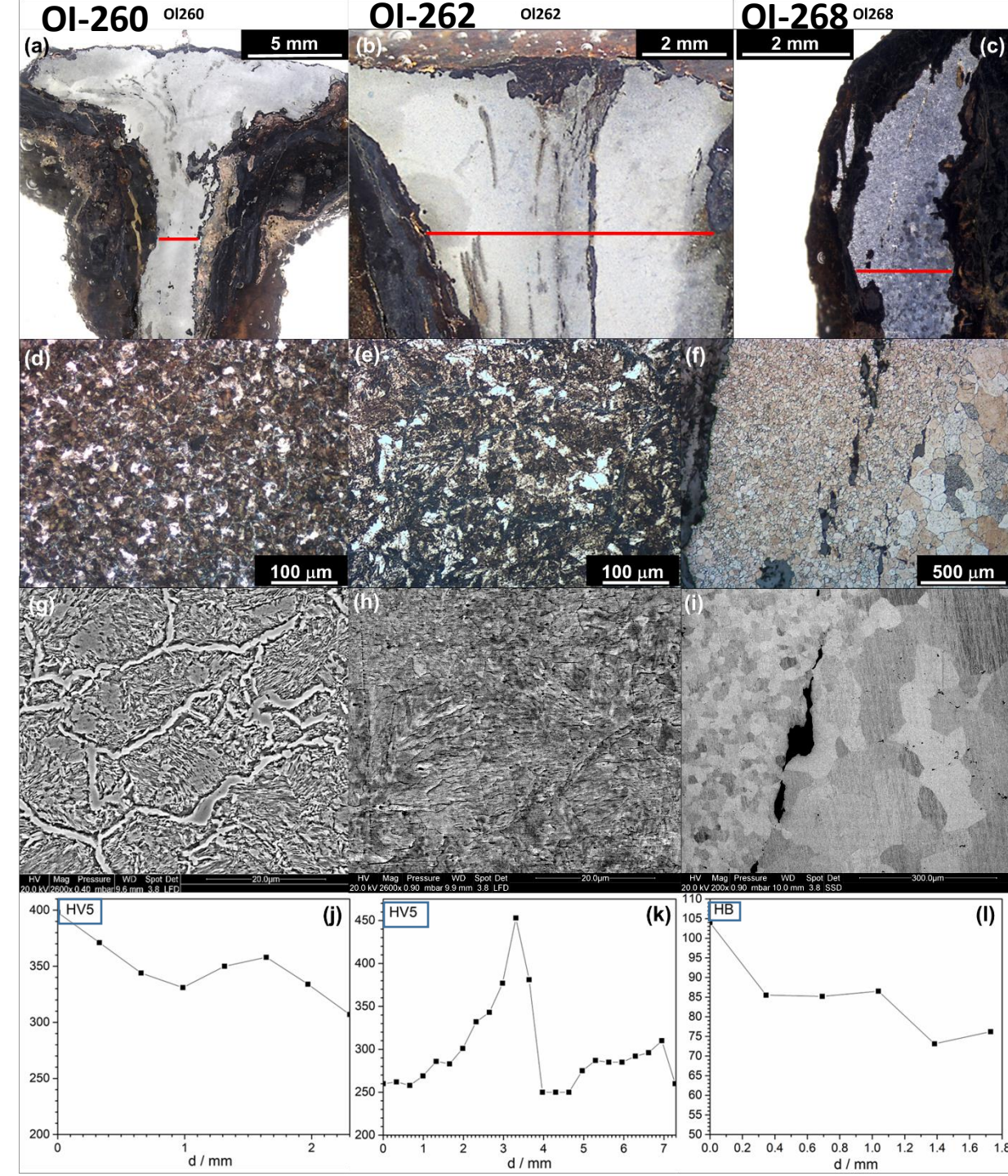
Principales caractéristiques:

- 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 archéométallurgiques.

Résultats:

- La corrosion pénètre dans le métal à travers les fissures et les inclusions non-métalliques;
- Produits de corrosion: de la goethite et de la magnétite;
- 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):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 ont 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 (MO).

Clou OI-268:

Micro-dureté Brinell : 73 à 100 HB (dureté moyenne d'environ 85 HB): conforme à la micro-dureté de la ferrite;
Micro-dureté diminue de gauche à droite: cohérente avec les variations observées de la taille des grains de ferrite.

- 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:

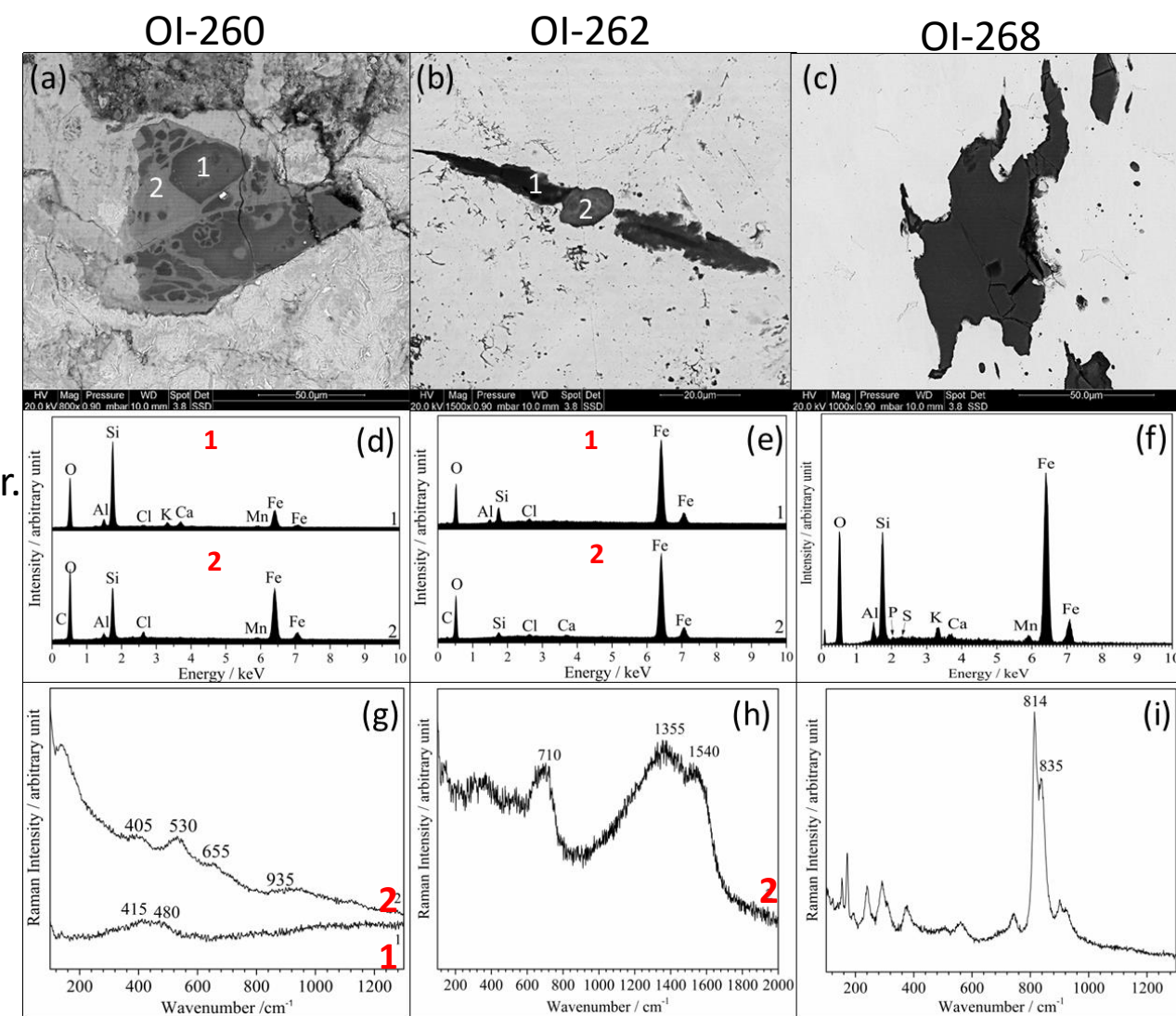
- Analyse EDS: prédominance de O et Si, avec un pic de Fe (composés silicatés contenant du Fe). Contraste chimique est déterminé par les variations de la teneur en fer.
- Spectre micro-Raman:
 - Dans la zone sombre (« 1 »): verre (SiO_2);
 - Spectre sur une zone plus claire (« 2 »): phyllosilicate de fer* → l'interaction de long terme entre le verre de l'inclusion et le fer tout autour.

- Clou OI-262:

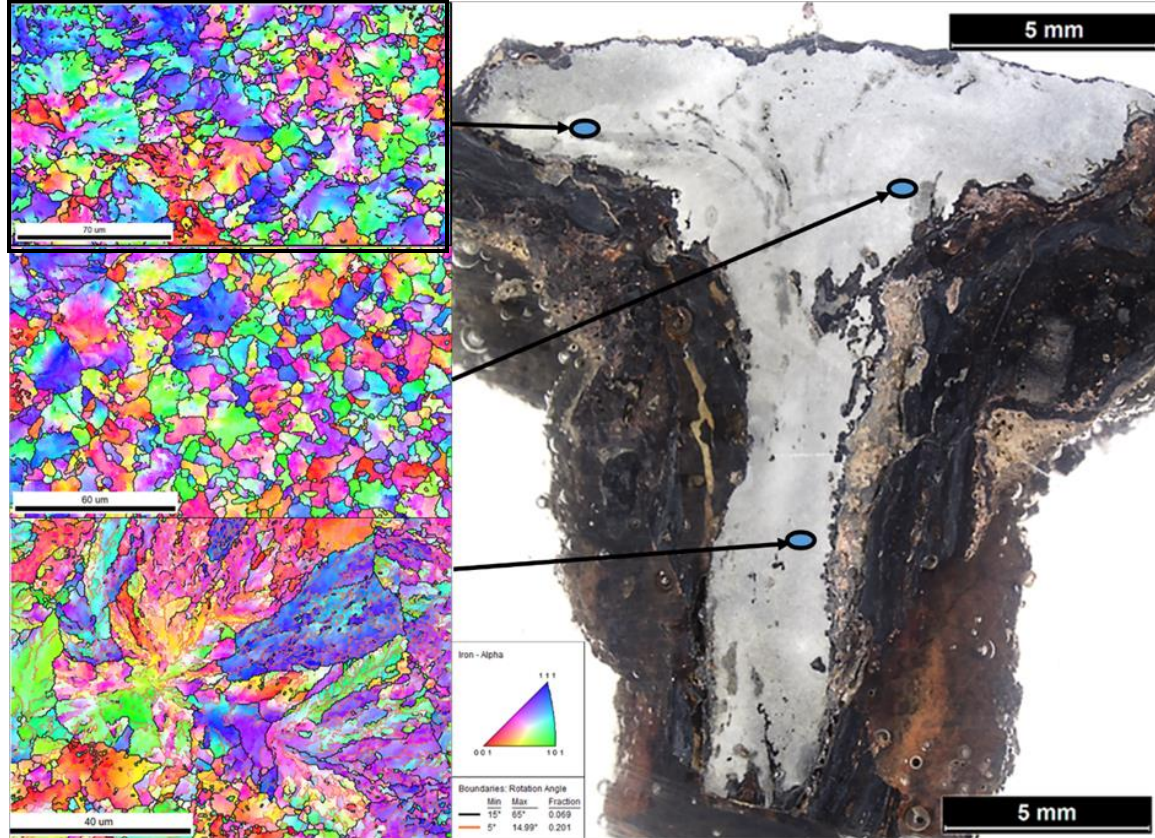
- Spectre micro-Raman, zone «2»: des bandes de ferrihydrite (710 cm^{-1}) et de carbone amorphe (1355 et 1540 cm^{-1}) - forte altération de l'inclusion; Silicium toujours présent mais en très faible quantité (spectre EDS).
- Présence de carbone amorphe: processus de graphitisation de la cémentite (Fe_3C) 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 Fe_2SiO_4 (faibles quantités de P et S, détectés uniquement dans les inclusions de ce clou.



Analyses EBSD: différentes sections du clou OI-260



Cartographies d'orientation des grains dans différentes régions du clou OI-260.

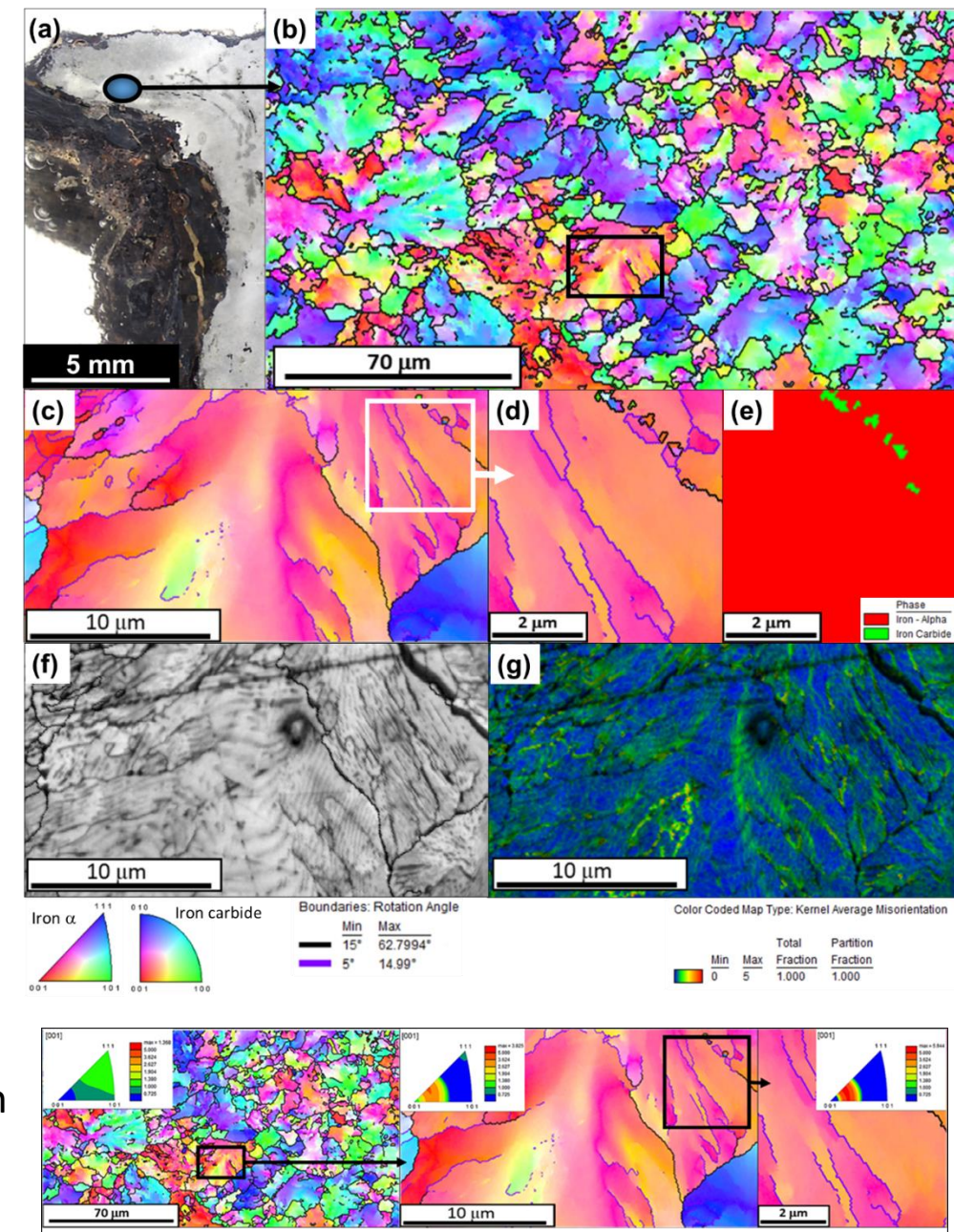
Phase Fe- α (ferrite)

- La structure de la tête du clou est plus ou moins homogène, et différente de celle de la tige.
- grossissements différents \longrightarrow gradients d'orientation localisés de la structure ferrito-perlitique dans l'échantillon OI-260.

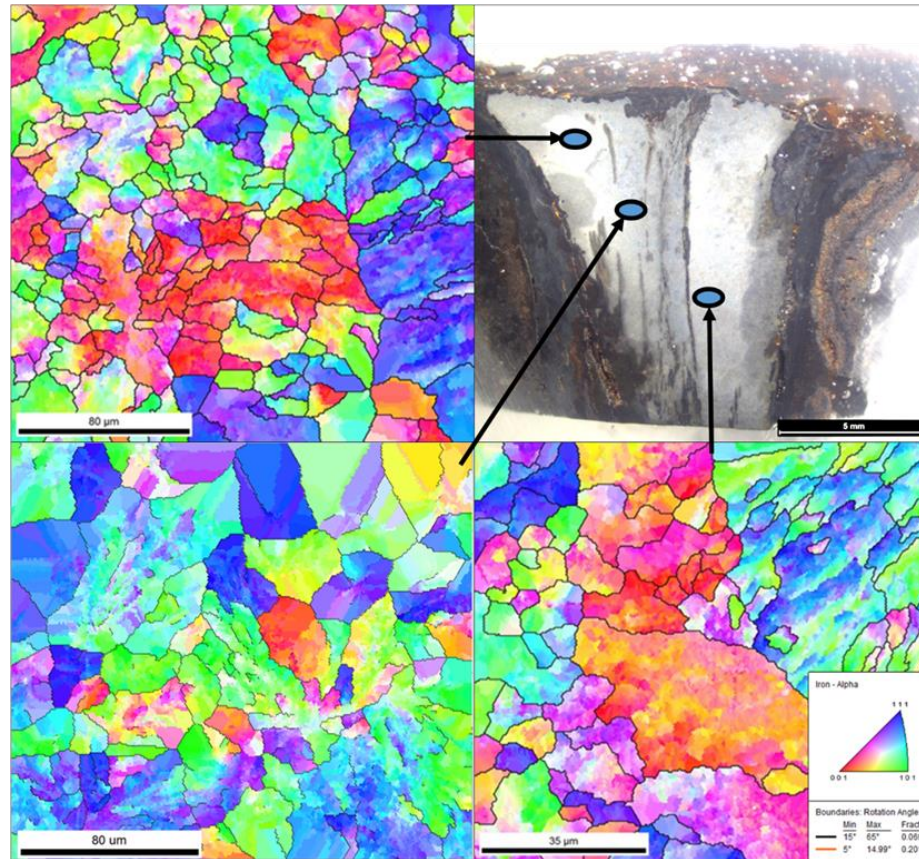
Clou OI-260: examen EBSD détaillé de la tête (zone censée avoir subi le plus grand effort lors de l'enfoncement)

Cartographies d'orientation des grains - (phase: fer- α);

- Taille de grain: de quelques microns à plusieurs dizaines de microns (microstructure polycristalline sans texture préférentielle).
- Confirmation dans les (fig c-g) : gradient d'orientation de la ferrite perlitique dans tous les grains des zones analysées. 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 $(32\bar{1})$ (voir détail en bas).
- Conséquence: nombreux sous-joints de grain avec désorientations supérieures à 5° (lignes violettes) et parfois supérieures à 15° (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.
- Lamelles de cémentite: 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
- Gradient d'orientation dans la ferrite perlitique: densités locales élevées de dislocations géométriquement nécessaires (GND) \longrightarrow carte de désorientation moyenne de Kernel (KAM) (Fig. g).



Analyses EBSD: différentes régions du clou OI-262

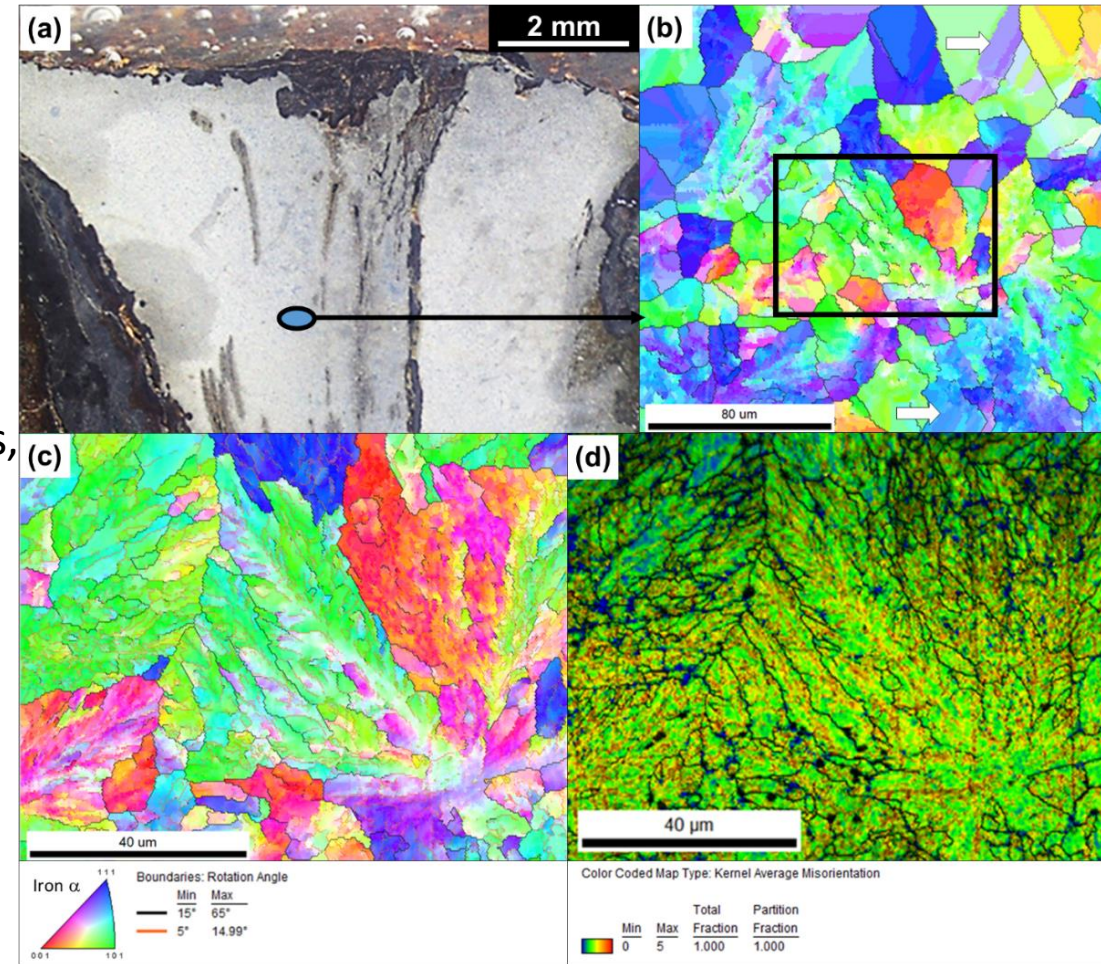


Cartographies d'orientation de grains en utilisant la phase Fer- α obtenues à partir de différentes régions

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

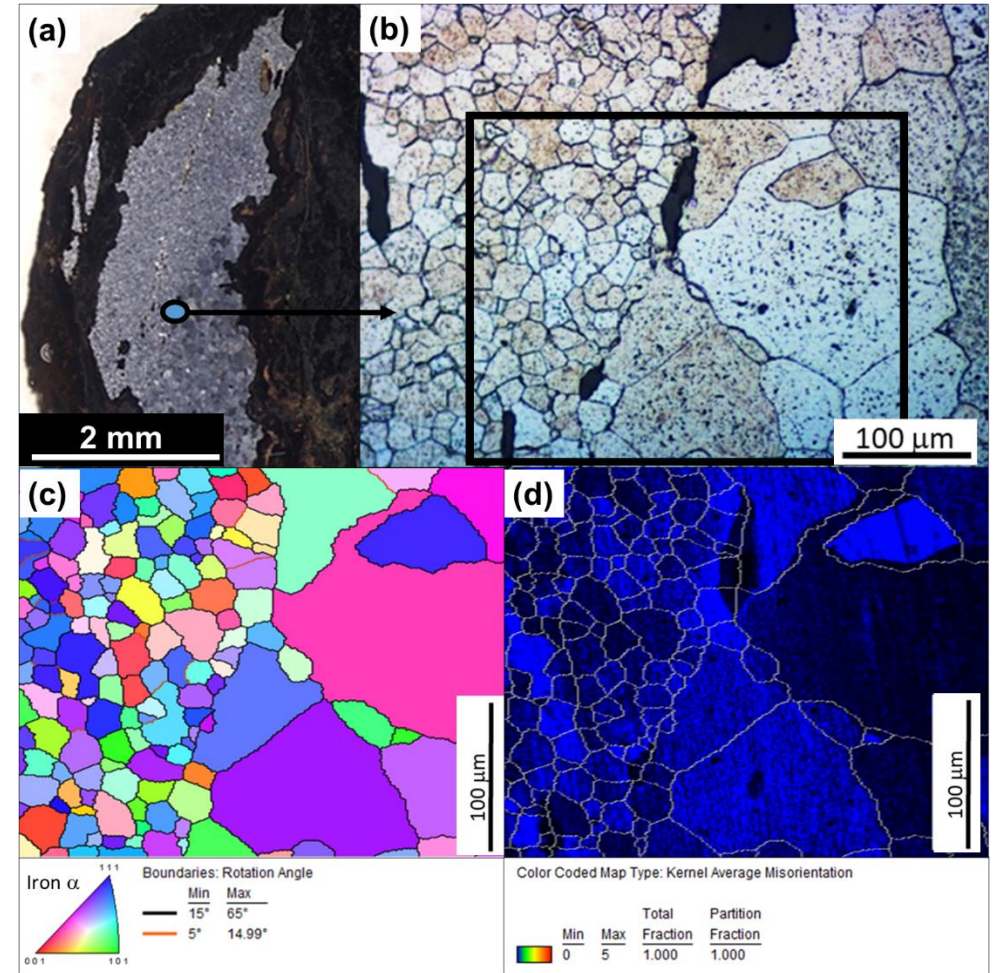
Clou OI-262: examen EBSD détaillé d'une zone proche de la tête

- Taille des grains: entre 10 et 50 μm
- 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)).



«Clou» Ol-268:

- Microstructure avec des caractéristiques complètement différentes des deux précédentes ;
- Structure ferritique. Fig. b: image de MO de la ferrite qui coïncide bien avec la cartographie d'orientation de grains du Fe- α 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 Ol-260 et Ol-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; caractéristiques similaires dans différentes zones des sections;
- 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;
- Aucune martensite n'a été observée ———> son absence 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 en dessous 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 (suite)

Echantillon Ol-268:

- Microstructure de l'alliage, nature des inclusions: fabrication de l'éch. Ol-268 différente de Ol-260 et Ol-262.
- L'absence de martensite: refroidissement suffisamment lent pour que la phase d'équilibre fer- α 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.
- Variabilité de la taille des grains: peut être causée par une recristallisation partielle et une croissance des grains due au recuit lorsqu'une mise en forme supplémentaire était nécessaire.
- Forte corrosion de Ol-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 - pourrait être autre chose, p. ex. un outil impliquant un matériau ductile.

CONCLUSIONS: clous de Loiola

- Approche d'analyse multi-technique pour la caractérisation structurelle 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 - 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- α) 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 structurelle des objets.

Deuxième Partie: Clous en provenance de Aloria et Iuliobriga

La forme des clous varie d'un site à l'autre.

- Clous d'Aloria, villa rurale: section circulaire avec une pointe acérée à une extrémité, la plupart ont une tête en forme de disque (Fig. 2a)
- Clous d'Iulibriga, villa « urbaine »: section carrée (Fig. 2b).
- Longueur des clous (avant analyse métallographique): entre 3 et 5 cm (Aloria); jusqu'à 8 cm (Iuliobriga).

Tous les clous présentent une usure et une corrosion importantes.



Microdureté Brinell sur les échantillons venant de la villa rurale

Site	Sample	Average	Minimum	Maximum	std dev
Aloria villa	Al-03 (n=37)	192.8	174	214	7.7
	Al-06 (n=43)	79.4	66	92	6.8
	Al-07 (n=26)	80.6	66	107	9.8
	Al-11 (n=23)	99.5	82	124	11.6

Analyse des clous en provenance d'un atelier urbain

Iuliobriga civitas	R-01 (n=39)	128.5	114	152	9.3
	R-02 (n=26)	95.3	84.7	120	10.8

Clous de Iuliobriga: différences notables entre les deux clous.

Clou R-01: à dominante **perlite**, moyenne 130 HB vs. **Clou R-02**, à dominante **ferrite**, 95 HB
→ Caractéristiques métallographiques différentes (de composition et de microstructure) malgré leurs similitudes externes.

La flexion du clou R-02 peut être attribuée à son utilisation et a été favorisée par sa microstructure ferritique et sa faible microdureté.

Microdureté Vickers: mesurée de la pointe à la tête des clous. Valeurs convertis en Brinell

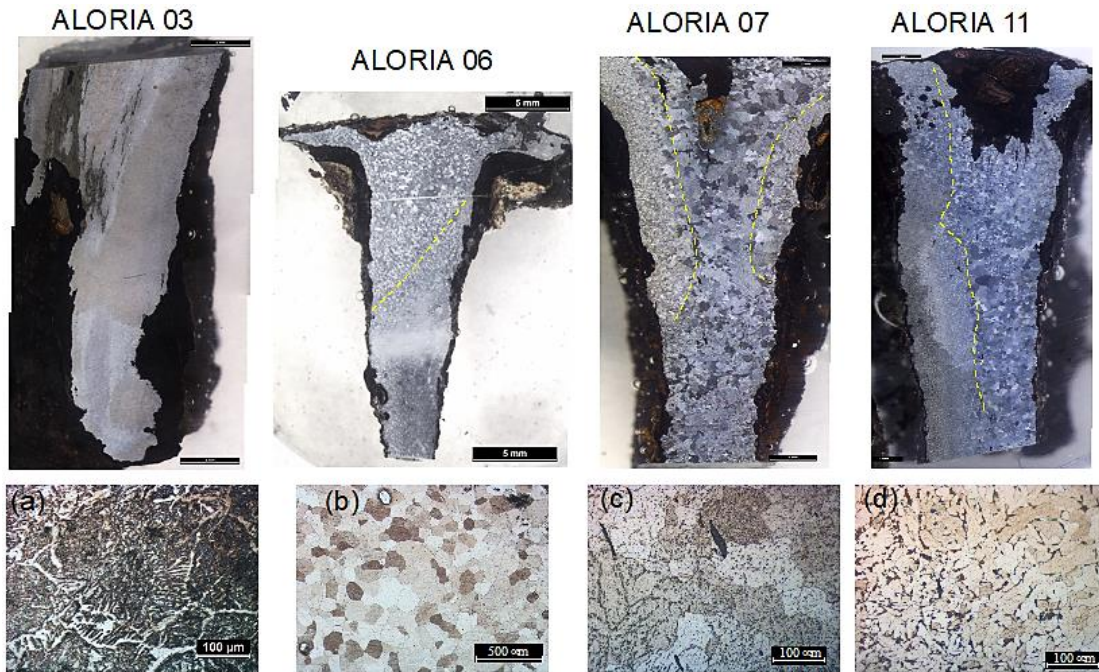
Clous Al-06 et Al-07: valeurs de microdureté plus faibles, avec une moyenne de 80 HB, cohérentes avec la composition **ferritique** dominante.

Le clou Al-11 a montré une dureté moyenne de 100 HB en raison de la prédominance de **ferrite** et de **quantités mineures de perlite**.

Le clou Al-03 a montré la dureté moyenne la plus élevée, 193 HB, avec un maximum de 214 HB, en raison de la prédominance de **perlite et de ferrite**.

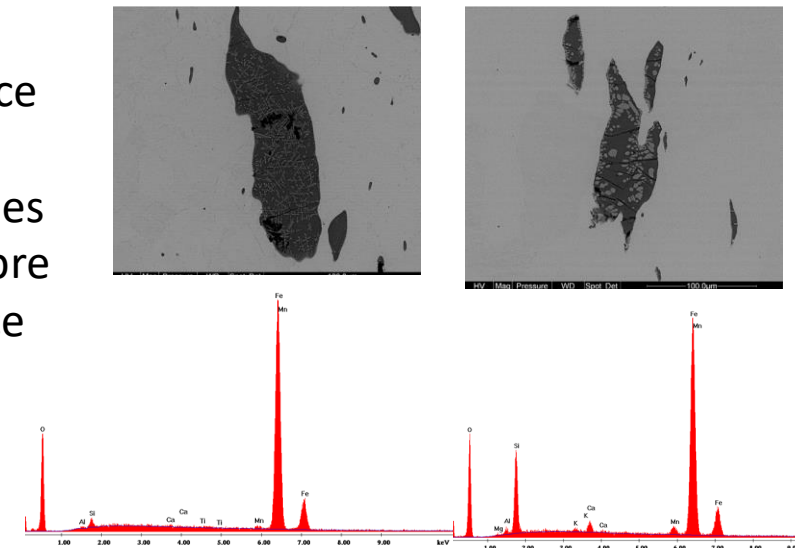
Clous d'Aloria:

- Clou Al-06, composé uniquement de **ferrite**: microstructure allant de grossière à la tête à plus fine à la pointe;
- Clous Al-07 et Al-11: microstructure allant de grossière à l'intérieur à plus fine à l'extérieur; Al-07 était composé de **ferrite et d'un peu de cémentite**, tandis que Al-11 était composé de **ferrite entourée de grains de perlite**;
- Clou Al-03: présentait une distribution granulométrique par domaines présentant de faibles variations de taille, composé de **perlite et de ferrite**, avec des motifs de Widmanstätten.

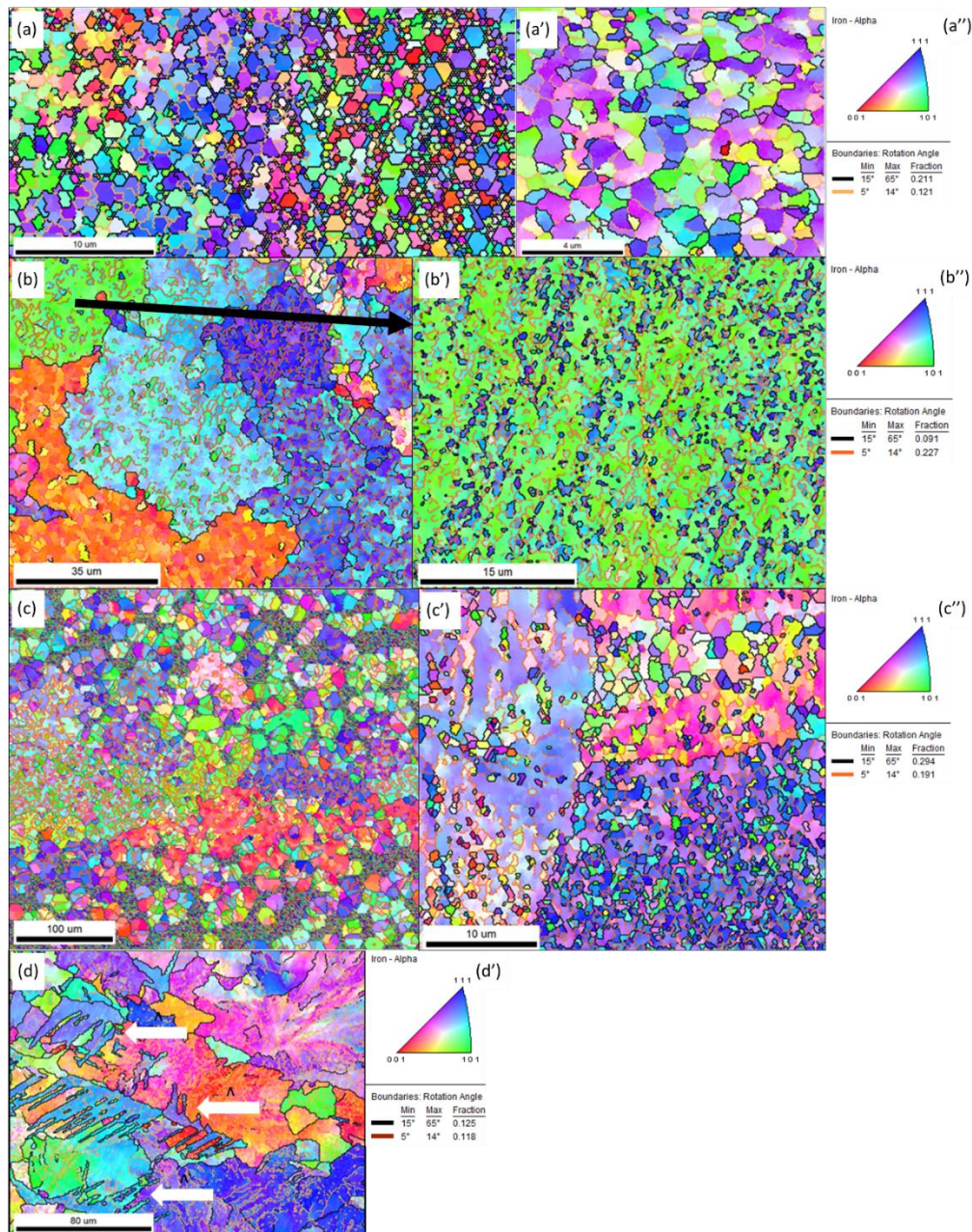


Inclusions:

- Allongées, alignées avec l'axe longitudinal des clous.
- Composées d'agrégats de deux phases différentes :
 - phase dendritique riche en FeO_x
 - phase globulaire $\text{FeO} \cdot \text{SiO}_2$
- Scories de Al-06, Al-07 et Al-11: composées de wüstite (FeO) et de fayalite (Fe_2SiO_4) piégées dans une matrice vitreuse.
- Inclusions Al-03: formées d'une seule phase sombre constituée d'une matrice vitreuse.



Clous Aloria, EBSD:



EBSD (α -fer): Cartographie d'orientation de grains des échantillons: Al-06 (a), a') et a''); Al-07 (b), b') et b''); Al-11 (c), c') et c''), et Al-03 (d) et d')

Tous les échantillons: microstructure non-uniforme, présentent des désorientations inférieures à 5° témoignant d'un martelage intense.

Sous-structure constituée d'amas de nanocellules ou de grains de taille nanoscopique caractéristiques d'un niveau élevé de déformation des grains

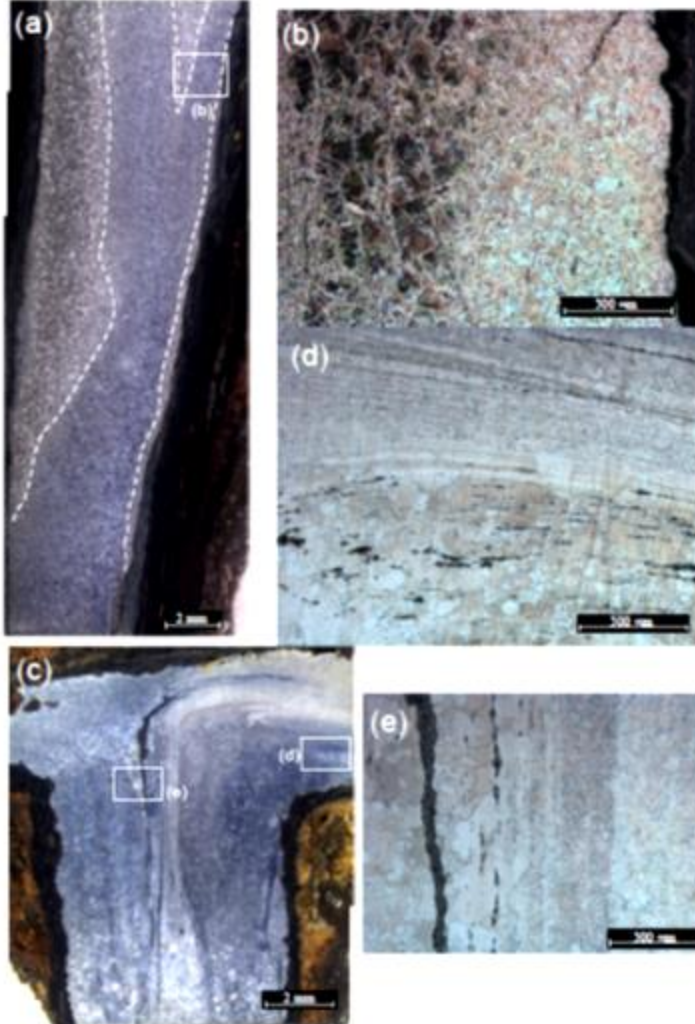
Al-06: composé de ferrite, faible teneur en carbone: malgré le martelage intense, les grains ont pu être restaurés à une échelle submicronique;

Al-07 et Al-11, avec teneur en carbone un peu plus élevée: densité plus élevée d'interfaces à faible désorientation (joints de grains orange sur les Fig. b' et c') \rightarrow densité de dislocations plus élevée empêchant la diffusion du carbone et la restauration des grains.

- Donc, différences dans les microstructures dans les 3 clous: peuvent être liés à la teneur en carbone de l'alliage et à la façon dont cet élément a pu diffuser après le travail de forge (martelage, trempe).

Al-03, composé de perlite et ferrite: microstructure différente des autres - polycristalline sans orientation préférentielle et sans texture. Présence de figures de Widmanstätten, indiquées par les flèches blanches (Fig. d), d')).

Clous de Iuliobriga: Microstructure



Diffèrent de ceux d'Aloria → plus longs et présentent une section transversale à peu près carrée. Les deux clous (R-01 et R-02): surface corrodée et une forme irrégulière de la tête.

Clou R-01: légère oxydation à l'intérieur de la tête, sans affecter la matrice.

- Tête: microstructure hétérogène avec taille de grain plus importante à l'intérieur qu'en surface.
- Tige: taille de grain plus homogène, devenant plus importante vers la surface (Fig. a). Microstructure: composée de ferrite et de perlite à l'intérieur et principalement de ferrite-perlite Widmanstätten à l'extérieur (Fig.b).

Clou R-02: plié au milieu, analyse microstructurale réalisée sur la moitié supérieure.

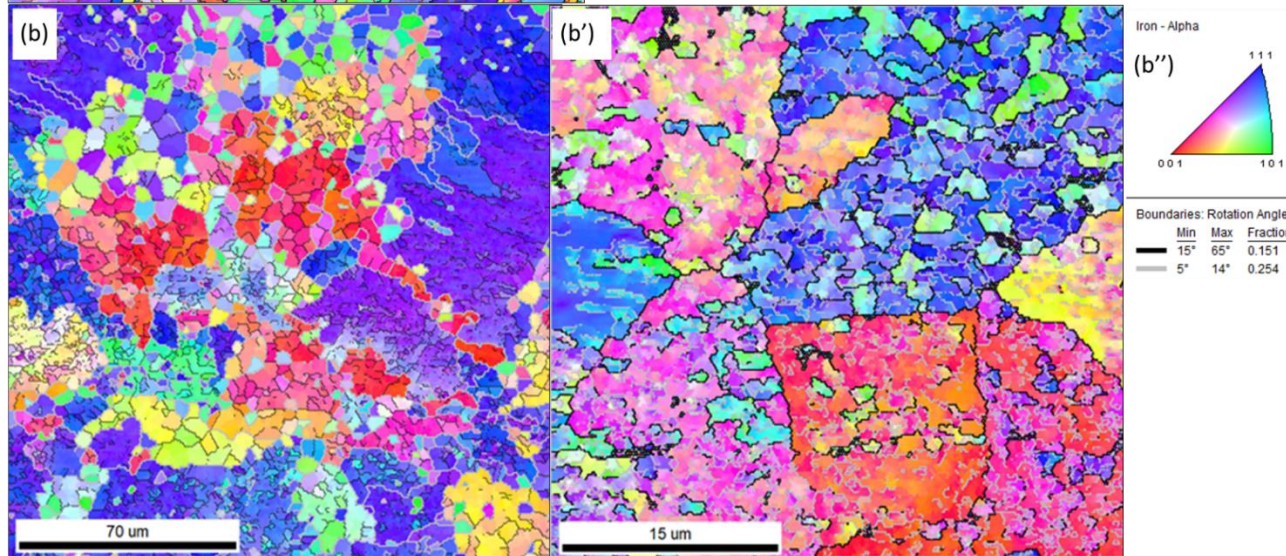
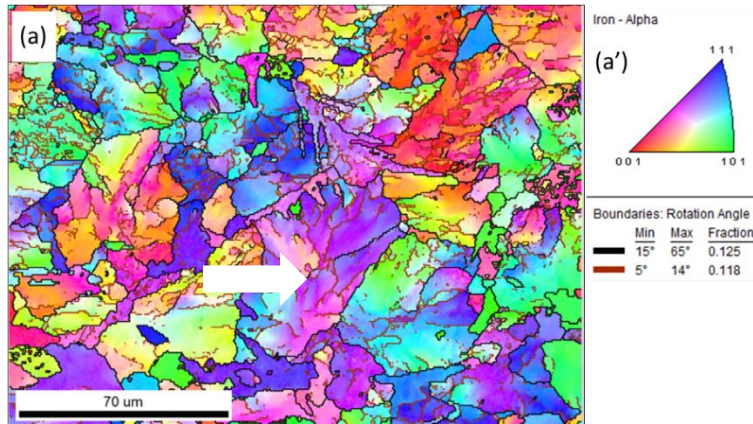
- Présentait une orientation et un allongement de la microstructure plus prononcés dans les zones où la forme du clou avait subi un changement (Fig. c).
- Microstructure ferritique prédominante caractérisée par une taille de grain non uniforme et des orientations définissant une microstructure en bandes (Fig. d,e).

Inclusions:

- Inclusions non métalliques: peu nombreuses et alignées dans le sens de forgeage, particulièrement concentrées dans la tête du clou.
- Inclusions de scories significativement plus abondantes dans les zones à gros grains; délimitaient approximativement la limite entre les couches (Fig. c, d, e).
- Inclusions des clous d'Iuliobriga similaire à celle des échantillons d'Aloria;
- Dans les deux cas: composées de deux phases, principalement de wüstite et, plus rarement, de fayalite.

Deux clous de Iuliobriga: EBSD

Clou R-01



Clou R-02

Microstructures différentes

- Clou R-01: microstructure similaire à celle du clou Aloria Al-03, constituée d'une microstructure polycristalline sans orientation préférentielle et sans texture, avec la présence de figures de Widmanstätten (Fig. a).
- Clou R-02:
 - microstructure plus complexe avec des caractéristiques similaires à la plupart des clous Aloria Al-07 et Al-11.
 - Figure b: scan à faible grossissement,
 - Figure b': scan à plus fort grossissement, obtenue dans une zone de petite taille de grains (image MO).
 - Sous-structure formée d'amas de nanocellules ou de grains de taille nanométrique.

Discussion

Analyse chimique
en wt%

Sample	Si	Cl	Fe	Al	As	F	Mg	P
Al-03	0.91	2.20	95.40	0.14	0.19	0.95	0.07	0.14
Al-06			100					
Al-07	0.24	0.65	99.11					
Al-11	0.24	0.65	99.53					
R-01			100					
R-02	0.44		99.32					

Aloria:

- Clous Aloria: forte déformation des grains due aux contraintes internes résultant du procédé de fabrication, de la quantité de carbures de fer et de l'utilisation de l'objet.
- L'anisotropie de la distribution granulométrique entre la tête et la pointe, ainsi que de l'extérieur vers l'intérieur → clous fabriqués par déformation plastique à chaud.
- Aciers bas carbone à teneurs en carbone variables: clous présentant des teneurs en ferrite et en perlite différentes, avec des comportements mécaniques différents.
- Vestiges d'une forge dans la villa rurale d'Aloria: présence d'artisans spécialisés dans la réparation et la fabrication d'outils en fer.
- Absence de minerai de fer dans les environs, et des lingots de fer découverts sur le site: l'achat de fer.
- L'échantillon d'Al-03, de composition chimique et minéralogique différente des autres, pourrait correspondre à un produit d'origine non domestique similaire à celui des lingots découverts.

Discussion (suite): Iuliobriga

- Les deux clous d'Iuliobriga: composition chimique similaire, microstructures différentes.
- Microstructures différentes dans les deux clous: procédés de forgeage différents dans les différents ateliers de la « civitas » d'Iuliobriga, tandis que la composition chimique similaire suggère l'utilisation du même minerai de fer provenant des environs.
- Teneur en silice du clou R-02: nombre plus élevé d'inclusions non métalliques dans la tête et le long de la tige;
- Microstructure du clou R-02: degré élevé de déformation au cours du processus de fabrication.
- Clou R-02: lignes d'écoulement → tête formée par pliage de la tige,
- Clou R-01: tête formée par compression de la tige.

EBS

- Scans: différents schémas de microstructures, caractérisés par une structure submicronique composée de nanocellules ou de grains de taille nanoscopique → pourrait être caractéristique d'un travail de forgeage intense.
- - Légères différences entre motifs nanostructuraux: pourraient être dues aux différentes teneurs en carbone, diffusant plus ou moins facilement selon les densités des dislocations induites par le martelage et permettant aux grains d'être plus ou moins bien restaurés après refroidissement.

Conclusions – Clous de Aloria et Iuliobriga

- La composition chimique des clous a permis d'identifier deux types de fer de composition et de structure différentes.
- Les conditions d'enfouissement d'Aloria et d'Iuliobriga ont empêché la corrosion complète du métal, ce qui a permis l'étude métallographique.
- La composition et la microstructure des clous d'Aloria suggèrent que les outils en fer étaient principalement fabriqués et réparés dans leurs propres forges à partir de lingots de fer.
- Les clous d'Iuliobriga étudiés suggèrent l'existence de différents ateliers au sein du village, avec des niveaux d'artisanat variés.
- Sites de Aloria et Iuliobriga: des clous présentant des caractéristiques de composition et de microtexture variable ont été identifiés, suggérant une mauvaise maîtrise des techniques de fabrication des clous.
- Des clous aux caractéristiques différentes ont été observés sur le site voisin de Loiola, suggérant un manque de standardisation dans la production d'outils en fer pendant cette période romaine au nord de la péninsule ibérique.