

Les propriétés des nanotubes de carbone

PROPRIÉTÉ	NANOTUBES À PAROI UNIQUE	POUR MÉMOIRE
 TAILLE	0,6 à 1,8 nanomètre de diamètre.	La lithographie par faisceau électronique peut créer des lignes de 50 nanomètres de large et de quelques nanomètres d'épaisseur.
 DENSITÉ	1,33 à 1,40 gramme par centimètre cube.	L'aluminium a une densité de 2,7 grammes par centimètre cube.
 RÉSISTANCE	45 milliards de pascals.	Les alliages en acier les plus résistants se brisent à environ deux milliards de pascals.
 ÉLASTICITÉ	Ils peuvent être fortement courbés sans déformation irréversible.	Les métaux et les fibres de carbone se fracturent au niveau des limites entre les grains.
 CAPACITÉ DE TRANSPORT DU COURANT	Estimée à un milliard d'ampères par centimètre carré.	Les fils de cuivre grillent à environ un million d'ampères par centimètre carré.
 ÉMISSION DE CHAMP	Ils peuvent activer le phosphore à une tension comprise entre 1 à 3 volts quand les électrodes sont éloignées de un micromètre.	Des pointes de molybdène requièrent des champs électriques de 50 à 100 volts par micromètre et ont des durées de vie très limitées.
 TRANSMISSION DE LA CHALEUR	Elle serait de 6 000 watts par mètre et par kelvin à température ambiante.	Un diamant quasi pur transmet 3 320 watts par mètre et par kelvin.
 STABILITÉ THERMIQUE	Stables jusqu'à 2 800 °C dans le vide, 750 °C dans l'air.	Les fils métalliques des microprocesseurs fondent entre 600 et 1 000 °C.
 COÛT	5 000 francs par gramme.	L'or valait 70 francs le gramme en octobre 2000.

Laurie Grace

de carbone comme émetteurs de champ. La Société *Ise Electronics*, à Ise au Japon, utilise des composites de nanotubes pour fabriquer des lampes à vide. Elles existent en six couleurs, sont deux fois plus lumineuses, ont une durée de vie supérieure et consomment dix fois moins d'énergie que les ampoules classiques. Le premier prototype a fonctionné pendant plus de 10 000 heures et fonctionne toujours. Par ailleurs, des ingénieurs de la Société *Samsung*, à Séoul, ont appliqué un mince film de nanotubes sur un circuit électronique de contrôle et l'on recouvre d'un verre enduit de phosphore. Ils ont ainsi réalisé un prototype d'écran plat. Ils espèrent commencer à produire cette année cet écran plat, aussi lumi-

neux qu'un tube cathodique, mais consommant dix fois moins d'énergie.

Les nanotubes de carbone, objets extrêmement petits, présentent des propriétés électroniques particulières liées à leur taille. À cette petite échelle, le concept de résistance électrique d'un fil n'a plus de sens et doit être remplacé

Philip COLLINS travaille au Centre de recherche Thomas Watson d'IBM. Phaedon AVOURIS dirige le groupe «nanoscience et nanotechnologie» d'IBM.

B. VIGOLO, A. PÉNICAUD, C. COULON, C. SAUDER, R. PAILLER, C. JOURNET, P. BERNIER et P. POULIN, *Macroscopic Fibers and Ribbons of Oriented Carbon Nanotubes*, in *Science*, n° 290, pp. 1331-1334, 2000.

par un modèle quantique. Aujourd'hui, les physiciens étudient comment les électrons se déplacent le long d'un nanotube. Il semble que dans les nanotubes sans défauts, les électrons se déplacent de façon «balistique», c'est-à-dire sans collision, mécanisme qui confère leur résistance aux fils métalliques. Quand des électrons se propagent sur de longues distances sans collision, ils restent dans le même état quantique, ce qui est indispensable pour que les ondes associées interfèrent. L'absence de collision expliquerait pourquoi les électrons conservent leur état de spin (une propriété quantique de l'électron) lorsqu'ils se propagent le long des nanotubes. Des physiciens essaient de tirer parti de ce comportement inhabituel pour fabriquer des dispositifs «spintroniques» qui commutent selon l'état de spin des électrons, et non simplement en fonction de leur charge, comme le font les dispositifs électroniques.

Dans un nanotube, le flux des électrons peut être contrôlé avec une précision presque parfaite. Un phénomène, nommé blocage de Coulomb, a récemment été mis en évidence dans les nanotubes : les électrons «s'opposent» à ce que l'on introduise plus d'un électron à la fois dans un nanotube. Ce phénomène pourrait faciliter la construction de transistors à électron unique, l'idéal de l'électronique ultra-sensible.

Avant de réaliser de nouveaux dispositifs quantiques, il reste des problèmes à résoudre. Tous les dispositifs moléculaires, y compris les nanotubes, sont par exemple très sensibles aux fluctuations électriques, thermiques et chimiques. Des agents contaminants, tel l'oxygène, perturbent aussi leurs propriétés électriques. Cela pourrait être utile pour des détecteurs chimiques extrêmement sensibles, mais c'est un obstacle pour la fabrication de circuits à molécule unique. Aujourd'hui, la question n'est plus de savoir si les nanotubes deviendront des composants de l'électronique du futur, mais simplement comment et quand.

Cees DEKKER, *Carbon Nanotubes as Molecular Quantum Wires*, in *Physics Today*, vol. 52, n° 5, pp. 22-28, mai 1999.

Carbon Nanotubes, in *Physics World*, vol. 13, n° 6, pp. 29-53, juin 2000.

Mildred. DRESSELHAUS, Gene. DRESSELHAUS et Phaedon. AVOURIS, *Carbon Nanotubes*, Springer-Verlag, 2000.

L'épée du Cid

A.-J. CRIADO • J.-A. MARTIN • J.- M. JIMÉNEZ • R. CALABRÈS

L'épée tenue en Espagne pour celle du Cid date bien du siècle du fameux chevalier castillan. Cette belle arme mauresque a traversé les siècles, malgré des rénovations maladroites.

L'âme du guerrier est la lame de son épée, dit la tradition. L'Espagne espère avoir conservé celle de son guerrier le plus mythique : le Cid. Du nom de Rodrigo Diaz de Vivar, cet aristocrate du XI^e siècle fut longtemps commandant en chef des troupes du roi de Castille. Au cours de sa carrière, il changea plusieurs fois de camp, vendant notamment son savoir-faire de général vaincu au roi musulman de Saragosse. Il se rendit célèbre dans toute l'Espagne chrétienne en reprenant Valence aux musulmans, et devint, après sa mort, héros national castillan et le sujet récurrent de nombreuses œuvres littéraires. Depuis des siècles, les aristocrates espagnols se transmettent une épée qui aurait été son arme préférée. Elle est si importante dans la tradition espagnole qu'elle servait à sacrer les rois d'Espagne avant l'arrivée des Bourbons. Cette épée, dénommée Tizona, n'avait jamais été étudiée en détail. Chercheurs en archéométaballurgie à l'Université Complutense de Madrid, nous avons eu le privilège de le faire. Nous avons analysé la façon dont elle a été forgée, et montré qu'elle provient presque sûrement d'un atelier arabo-andalou situé dans le Sud de la péninsule. L'arme a une poignée et porte des inscriptions qui datent de la Renaissance, de sorte que les historiens spécialisés dans les armes n'y voyaient qu'une imitation du XV^e siècle. Nos résultats indiquent que la lame de Tizona est plus ancienne. Elle aurait bien été forgée au cours de la première moitié du XI^e siècle, comme la tradition le rapporte.

L'objectif de notre étude était de répondre à trois questions. Quel est l'âge réel de Tizona ? D'où provient-elle ? Comment a-t-elle été fabriquée ? Pour y parvenir, nous avons réalisé toute une série de mesures mécaniques et analysé

les caractéristiques du métal. Naturellement, nous avons commencé par un examen de l'acier, d'abord à l'œil nu, puis au microscope et au microscope électronique à balayage. Nous avons ensuite réalisé des mesures par diffraction des rayons X. Afin d'évaluer la qualité du métal, il nous fallait aussi mesurer sa dureté. Nous avons aussi analysé les impuretés chimiques incluses dans l'acier de Tizona afin d'en déterminer l'origine. Nous avons effectué une étude métallurgique quantitative du vieillissement de la microstructure du métal. Tous nos résultats ont été comparés à ceux que produisent des aciers anciens d'époques diverses, bien datés.

Le temps des taifas

Avant de commencer, nous avons étudié divers documents sur l'industrie militaire de l'époque du Cid et sur les types d'armes qu'elle produisait. Au début du XI^e siècle, le califat de Cordoue, c'est-à-dire l'Espagne musulmane unie, vient de se désintégrer. De petits royaumes musulmans, nommés taifas, apparaissent, lesquels ne vont cesser pendant trois siècles de s'espionner et de se quereller. Dans le même temps, ces taifas doivent faire face à la pression militaire constante des royaumes chrétiens du Nord, au premier rang desquels la Castille. Les textes arabes de l'époque du Califat de Cordoue et des royaumes taifas attestent que Tizona est une épée d'acier courante à l'époque, un type d'arme que l'on désignait en Castille sous le terme de tizona. Sa lame courte, large et de faible épaisseur la classe parmi les armes de chasse et de combat à cheval. Des représentations de ce type de lame se retrouvent sur les bas-reliefs de l'époque arabo-andalouse, notamment sur celui du coffret d'ivoire

de la cathédrale de Pampelune, réalisé pour le chef de guerre Abd al-Malik al-Muzafar, fils de Almanzor, en 1005.

Les chroniques de al-Hulal al-Mawsiyya, qui décrivent la période de transition entre les royaumes taïfas et l'arrivée de la dynastie nord-africaine des almoravides, en plein XI^e siècle, contiennent un élément intéressant sur les armuriers de l'époque. On y apprend que les almoravides se sont procurés des chevaux dans les marais du Guadalquivir ainsi que dans les campagnes et les montagnes de Cordoue ; ils recrutèrent ensuite des soldats et obtinrent des armes en Al Andalus, c'est-à-dire dans le califat qui existait alors en Andalousie. Ce texte atteste donc qu'Almanzor avait mis en place une industrie militaire de tout premier ordre afin de mener à bien sa guerre sainte contre les chrétiens du Nord.

Or, nous possédons un témoignage sur cette industrie de la fin du X^e siècle et du début du XI^e siècle. Un informateur d'Ibn Hyyan à Cordoue raconte que Abu-al-Abbas al-Bagdadi, d'origine orientale et maître-artisan à Cordoue, fabriquait, avec l'aide de son esclave Talha, 12 000 arcs arabes et turcs chaque année dans ses ateliers de Madinat al-Zahara. La production de flèches atteignait 12 000 unités mensuelles !

Des armuriers réputés

Le savoir-faire réputé des armuriers arabo-andalous était constamment renouvelé par les apports des artisans et forgerons immigrés d'Irak, de Perse ou même d'Inde. L'industrie artisanale de l'acier connaît un essor encore supérieur à partir du règne de Abd al-Rahman, à Cordoue et Tolède. Les forgerons arabo-andalous fabriquaient des armes blanches raffinées qu'ils exportaient. Le géographe égyptien Ibn Jurdadhbeh (mort vers 885) signale que les échanges furent importants dès le IX^e siècle. Au milieu du XI^e siècle, l'émir Yousouf ben Taxoufin offre à son premier frère, l'émir Abu Bakr ibn Ibrahim, 50 tizonas, dont 20 avec une poignée d'or et 30 avec une poignée d'argent, toutes fabriquées en Al Andalus.

Avant d'étudier l'épée, nous l'avons d'abord préparée afin de la préserver. Aujourd'hui propriété du marquis de Falcès, Tizona a depuis longtemps un caractère quasi sacré en Espagne, statut qui est à la fois un atout et une malchance. Ce statut, s'il a protégé l'arme au cours des siècles passés, a

aussi entraîné plusieurs réfections, qui l'ont à moitié... détruite ! Lorsque l'arme est arrivée dans notre laboratoire, elle était recouverte d'une couche de laque métallisée. Déposée par petites touches encore visibles, cette laque cachait la couleur originale de l'acier, et dissimulait les traces d'un intense polissage destiné à éliminer la rouille. Selon toute probabilité cette opération fut la plus destructrice de toutes celles qui ont été pratiquées sur la lame. Toutefois, le va-et-vient entre les ancêtres du marquis de Falcès et les rois d'Espagne a aussi contribué à la détérioration de Tizona. L'épée devait être polie à chaque cérémonie. À cela, s'ajoutent le remplacement de la poignée originale à l'époque des Rois Catholiques (1474-1516), et l'apposition de deux inscriptions placées sur chacune des gouttières (sillon central de la lame). L'une, en latin, se lit «*ave maria gratia plena dominus mecum*», c'est-à-dire «Je te salue Marie, pleine de grâce, le Seigneur est avec toi» et l'autre, en castillan du XVI^e siècle, «*io soi tizona fue fecha en la era de mil quatroenta*», c'est-à-dire «Je suis Tizona, faite en l'an de grâce mille quarante». C'est la face qui porte l'inscription «*ave maria gratia...*» qui est la plus abîmée. La couche superficielle dure a partiellement disparu. Comme toutes les épées d'acier, Tizona a subi une corrosion au cours du temps. Sa surface est marquée de nombreuses piqûres, petites blessures ponctuelles qui traversent la couche dure jusqu'au noyau de fer doux et dégradent l'ancrage. La pointe est détériorée. Les tensions accumulées lors de chaque intervention ont aussi légèrement induit une légère courbure de la lame. On remarque aussi la présence de petites crevasses et d'une zone brûlée, lesquelles montrent que l'arme a été reforgee, probablement lors d'une réparation. Les radiographies indiquent que la partie où est fixée la poignée a peut-être été raccourcie, soit pour réparer l'épée, soit lors du montage de la garde actuelle. Si la pointe est détériorée, elle aussi, les études réalisées dans notre laboratoire montrent que le reste de la lame n'a pas été modifié depuis l'origine.

1. TIZONA fut, selon la tradition espagnole, l'épée du Cid, un chevalier castillan du XI^e siècle. D'une longueur totale de 933 millimètres, sa lame mesure 785 millimètres pour une largeur de 43 millimètres au niveau de la garde. L'épée a été rénovée (à gauche avant la rénovation et à droite après) ; on constate que la poignée en fer forgé, montée à la Renaissance, est asymétrique.



A. Criado, J. Martínez, J. Jiménez et R. Calabrés

Le parcours de Tizona selon la tradition espagnole

On ignore où et par qui Tizona fut forgée. Ce qui est sûr, c'est que cette lame d'élite a été transmise entre riches guerriers et aristocrates pendant 1 000 ans. Voici quel fut son parcours probable si l'on accorde foi à ce que rapportent la tradition espagnole et divers documents. Si l'on suppose que le Cid possédait Tizona à sa mort, elle a dû rejoindre le trésor des rois de Castille par l'intermédiaire du neveu du Cid Pedro Bermúdez ou de sa fille Christina Elvira. Par la suite, l'épée tomba dans les mains de Jacques I^{er} d'Aragon, qui l'utilisa lors de la conquête de Valence en 1238. On la localise ensuite dans l'armurerie de Pierre IV le Cérémonieux qui la mentionne dans son testament en 1370. Tizona est présente dans la Chambre Royale du roi Don Martin, puis léguée à Fernando de Antequera, qui l'offre en cadeau à son neveu Don Juan II. Ainsi, Tizona est citée en 1453 lors de l'inventaire du Trésor de Castille parmi les bijoux que Don Alvaro Luna gardait à l'Alcazar de Madrid. Le lot enrichira par la suite le trésor royal de Jean II, ce qui montre qu'elle n'a plus alors le statut de véritable arme, mais celui d'un bien précieux. C'est pourquoi, un ancêtre des actuels marquis de Falcès la reçut en présent de la reine Isabelle I^{re} de Castille, surnommée la Catholique. Cette terrible reine est célèbre pour avoir unifié l'Espagne chrétienne en se mariant à Ferdinand d'Aragon, achevé dans le sang la reconquête et financé le voyage de Christophe Colomb. C'est pour le prix de ses services pendant la prise de Grenade en 1492, que Mosen Pierres de Peralta, ancêtre des marquis de Falcès, reçut Tizona des mains mêmes d'Isabelle de Castille. L'épée suit alors sa descendance pour parvenir aux marquis de Falcès d'aujourd'hui. Notons que Fray Prudencio de Sandoval en réalise une description détaillée entre 1560 et 1621. Tizona est alors gardée dans le château de Morilla, des Falcès. La dernière grande aventure de Tizona est due à la guerre civile. Le 23 Juillet 1936, un Comité est créé à Madrid pour inventorier les objets d'art et les transférer dans des musées afin de les préserver du conflit. Tizona, avec ses documents de passation et d'authentification, est saisie au domicile des marquis de Falcès et conservée avec le «Trésor Artistique». Madrid assiégée, les œuvres du Trésor sont transférées à Valence, puis à Figueras non loin de Barcelone, avant d'être envoyées à Genève. C'est le Maréchal Pétain qui transmettra le Trésor Artistique à Franco au début de la Seconde Guerre mondiale, lequel restituera Tizona à ses légitimes propriétaires, les marquis de Falcès. Ceux-ci la céderont en dépôt au Musée de l'armée de Madrid.

Pour étudier Tizona dans les meilleures conditions, nous avons d'abord éliminé la couche de laque métallisée à l'aide de solvants, puis nous avons retiré les oxydes métalliques incrustés en surface à l'aide de pâte de diamant. Comme nous voulions protéger définitivement la lame contre la corrosion, nous y avons appliqué une résine nitrocellulosique. Ce polymère résiste aux rayures, à la chaleur et aux chocs ; il isole bien la pièce de l'oxygène et de l'humidité. Il n'est ni coloré, ni brillant, de sorte qu'on observe la feuille d'acier sous son aspect original.

La lame enfin en sécurité, son étude pouvait commencer. Nous avons d'abord analysé la technique employée pour la forger. Il était clair que, comme de nombreuses lames médiévales, cette épée est formée de deux aciers différents : un acier dur, qui constitue l'écorce

extérieure, et un acier doux proche du fer, au cœur. Ces deux métaux confèrent à la lame à la fois la souplesse du fer et la dureté de l'acier. Ils se distinguent par leur teneur en carbone : 0,9 pour cent pour l'écorce contre seulement 0,1 pour cent pour le cœur. Nous savions qu'une lame de ce type est obtenue à partir d'une masse de fer aplatie au marteau puis traitée au carbone (opération de cémentation). Nous avons comparé la technique de fabrication de Tizona avec celles qui étaient employées pour l'obtention d'acier cémentés, de l'âge de fer à la fin du premier millénaire. Tout au long de ces siècles, les armuriers espagnols maîtrisaient la technique de cémentation du fer. Tizona s'inscrit dans cette tradition : la transition entre les zones dont la cémentation en carbone diffère, est particulièrement réussie. On n'observe

ni frontière, ni impuretés, ni scories, ni oxydes, alors que tous ces défauts, qui sont autant de zones de fragilité, sont fréquents lorsque deux aciers de compositions distinctes sont soudés. Cette caractéristique indique que la cémentation de la lame de Tizona a été pratiquée après son forgeage.

Nous nous sommes ensuite attachés à évaluer les performances de la lame. Nous avons estimé la durée de la cémentation et l'épaisseur sur laquelle le carbone avait diffusé pendant le traitement. L'usage continu d'abrasifs a fait presque disparaître l'écorce par endroits, notamment comme nous l'avons déjà signalé, sur la face inscrite «*ave maria gratia plena dominus mecum*». La couche extérieure d'origine aurait eu une épaisseur moyenne de 0,4 à 0,5 millimètre. Sa dureté est de l'ordre de 60 HRC sur la face qui conserve la couche cémentée ; pour évaluer la dureté en unités HRC, on mesure jusqu'à quelle profondeur une pointe de diamant soumise à une force égale à 150 kilogrammes s'enfonce dans l'échantillon. Ici, nous n'avons évidemment pas utilisé directement cette technique, mais une mesure indirecte dont les résultats ont été convertis en unités HRC.

L'art du maître de forge

Le maître de forge a durci la lame d'acier de Tizona en procédant à une double trempe. Après avoir d'abord chauffé la lame à une température comprise entre 890 °C et 925 °C, il l'a ensuite plongée dans une eau contenant de la saumure. Puis, il a recommencé en portant cette fois la lame à 780 °C seulement. L'eau froide, en effet, refroidit moins vite le métal chauffé au rouge si elle est salée : l'eau salée a contribué au caractère progressif de la transitions entre les deux alliages. Le résultat est une écorce très dure et tenace, c'est-à-dire qui adhère bien au cœur.

Ce forgeron maîtrisait les techniques de chauffe et de trempe nécessaires à l'élaboration de chacun des deux aciers de la lame. Ainsi, il est parvenu à conférer à l'acier intérieur un grain très fin, qui le rend homogène. La lame a un aspect métallique blanchâtre intense, presque argenté. Caractéristique, ce ton argenté s'exacerbe lorsqu'on polit la lame, ce qui explique sans doute que la tentation ait été si grande de «nettoyer» Tizona au cours des siècles, au point de l'endommager... Aujourd'hui, ce type d'acier dur, à haute teneur en carbone, est toujours

désigné en Espagne par le terme «acier argent». Notons que le maître de forge a aussi pris la précaution de tremper plus délicatement la poignée et d'y introduire moins de carbone afin de lui laisser plus de souplesse. Trop dure, elle se serait brisée au premier coup.

Où a été forgée une telle arme? S'agit-il d'une lame d'importation ou de l'œuvre d'un forgeron espagnol? Chrétien ou sarrasin? Nous avons répondu à ces questions en analysant les impuretés de l'acier de Tizona. Nous les avons comparées à celles des minerais, des fers et des aciers travaillés dans les ateliers arabo-andalous : Tizona a été fabriquée au Sud de l'Espagne. Les impuretés d'un fer ou d'un alliage ferreux peuvent avoir deux sources : le minerai utilisé pour le produire, d'une part, et les matières d'appoint, nommées fondants, utilisées dans les haut fourneaux au cours de l'extraction, d'autre part. L'acier de Tizona contient des impuretés qui le rapprochent des fers et des aciers de l'époque des taifas. Nous l'avons comparé aux aciers trouvés à Tolède, à Séville, à Cadix et à Cordoue. Il apparaît que la nature des impuretés trouvées et leurs proportions correspondent le mieux aux aciers produits au Nord de Cordoue pour la cour du califat de Firrîsh, et à ceux produits à Constantina pour la cour de Séville.



2. RADIOGRAPHIE DE TIZONA ET DE SA POIGNÉE. On constate que la prolongation du manche et la mise en place de la poignée actuelle ont fragilisé la structure (zone noire entre le pommeau et la poignée).



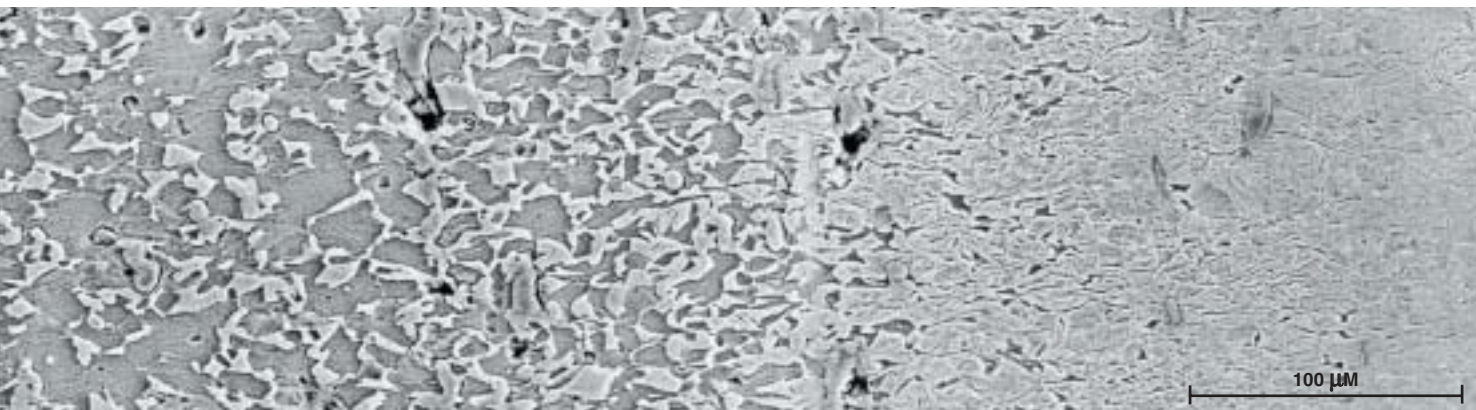
L'hypothèse d'une provenance arabo-andalouse de l'acier de Tizona n'est pas surprenante. La qualité des aciers du Sud de l'Espagne est connue depuis l'Antiquité. Ainsi, les minerais de la péninsule étaient déjà utilisés par les Ibères pour fabriquer leurs falcatas, des épées à lame courbe, à un seul fil et à poignée retournée. Habitants l'Espagne avant l'arrivée des

Romains, les Ibères savaient forger de magnifiques armes. Le général carthaginois Hannibal appréciait tant la qualité de ces falcatas du Sud de la péninsule qu'il en fit les armes réglementaires de son armée! Au moment de la conquête de la Bétique (la région de Cordoue), les légionnaires romains adoptèrent aussi le *gladius hispanensis*. Pour conforter l'hypothèse de la



3. DES INSCRIPTIONS d'un style typique de la Renaissance (*io soi tizona fue fecha en la era de mile qvarenta*) et un poinçon ont été gravés sur le même côté de la lame. Ils ont été tracés à l'acide, bien après la fabrication de la lame, au XI^e siècle. Cette opération

a irrémédiablement détérioré la couche externe d'acier, et a rendu l'épée inutilisable au combat. Si la lame était soumise à une forte flexion, elle se briserait, car les caractères creusés à l'acide sont autant de zones de fragilité.



A. Criado, J. Martínez, J. Jiménez et R. Calabrés

4. LA TRANSITION entre l'acier doux du cœur de la lame (à gauche) et l'écorce extérieure en acier dur (à droite) est très progressive. Le cœur de l'épée doit sa souplesse à la faible proportion de carbone qu'il contient : 0,1 pour cent en masse. L'écorce extérieure

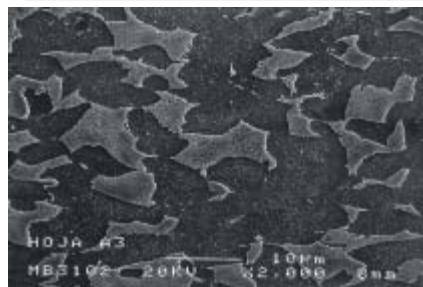
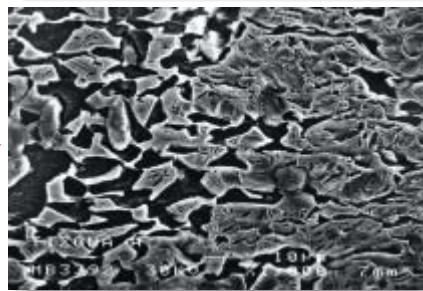
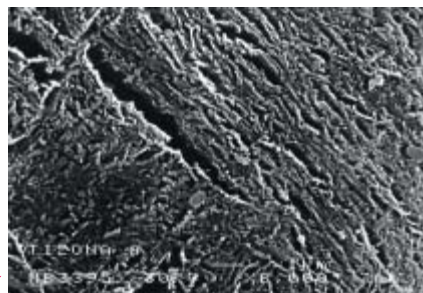
doit sa dureté à sa proportion supérieure de carbone : 0,9 pour cent en masse. Une telle transition indique que le maître de forge trempait la lame dans une solution salée : le refroidissement plus lent explique la transition observée.

provenance arabo-andalouse de Tizona, nous avons comparé les caractéristiques des minerais des aciers espagnols à celles de minerais d'origines européenne ou africaine : seule une origine arabo-andalouse de Tizona est envisageable. Nous avons aussi procédé à une analyse des isotopes du plomb présents dans certaines impuretés contenues dans les aciers : l'hypothèse que l'acier de Tizona provient d'Andalousie a été confirmée par cette méthode.

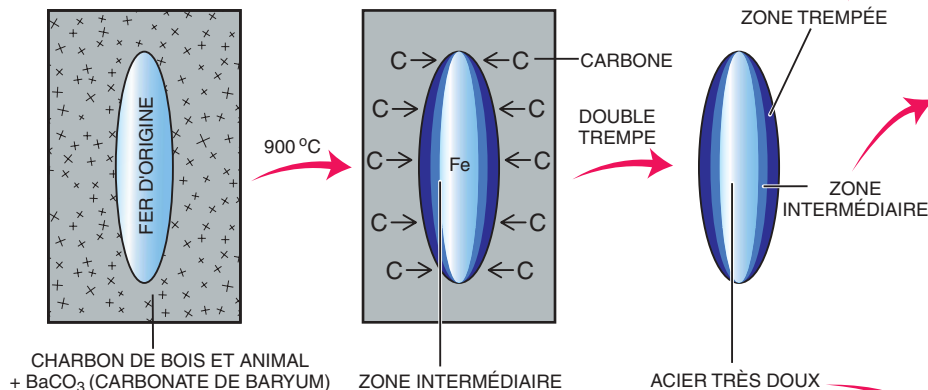
La datation de Tizona posait un problème particulier à cause des inscriptions qui ornent les gouttières et la poignée. D'après le type de la garde et celui des caractères, Tizona serait postérieure au XI^e siècle. La poignée et la garde actuelles, réalisées en fer forgé, présentent les «caractères impériaux» typiques de l'époque de Charles I^{er} (1516-1556). Ainsi, chacune des deux branches de la croix que forme l'épée (les quillons)

est tournée vers le bas, percée et unie à l'épée par un renfort, l'entourant et revenant en angle droit vers l'intérieur. Le pommeau a une forme de feuille de poirier. La poignée, en bois parcheminé, a été rehaussée aux métaux nobles (on en découvre les restes sur les radiographies). D'après les chroniques de l'époque de Charles I^{er}, la poignée d'origine aurait été ornée d'or, d'argent, de pierreries, d'ivoire et d'autres matières précieuses, mais non de fer forgé. Les inscriptions en lettres de la renaissance sont très probablement un autre héritage de l'époque de Charles I^{er}. Elles ont été réalisées à l'acide, par quelqu'un qui, manifestement, ignorait la structure interne de la lame d'acier, et la virtuosité technique nécessaire à sa réalisation. Ces gravures n'ont pu être l'œuvre de l'artisan qui façonna Tizona, qui n'aurait pas accepté de détruire la couche carburée, et de rendre ainsi l'épée inutilisable au combat. Quant à

la légende «*io soi...*», elle apparaît anachronique, si on la suppose du XI^e siècle. Comment une épée mauresque aurait-elle pu être datée en castillan d'après le calendrier chrétien ? Le même argument s'applique à l'inscription «*ave maria gratia plena dominus mecun*», chrétienne et donc impensable dans un contexte islamique. La poignée et les inscriptions étant manifestement postérieures à la fabrication de Tizona, il nous restait à dater la lame. Pour ce faire, nous avons



A. Criado, J. Martínez, J. Jiménez et R. Calabrés



5. TROIS COUPES DE LA LAME DE TIZONA. L'écorce se compose de deux zones : la zone intermédiaire, où la perlite prédomine, sert d'ancrage pour la couche externe ; la zone externe (*en haut*), très dure, où la bainite et la martensite prédominent. Le cœur de l'arme (*en bas*) est constitué d'une structure ferritique. Le procédé de trempage a doté la lame de Tizona d'excellentes propriétés mécaniques : flexibilité, dureté, ténacité et tranchant inusable.

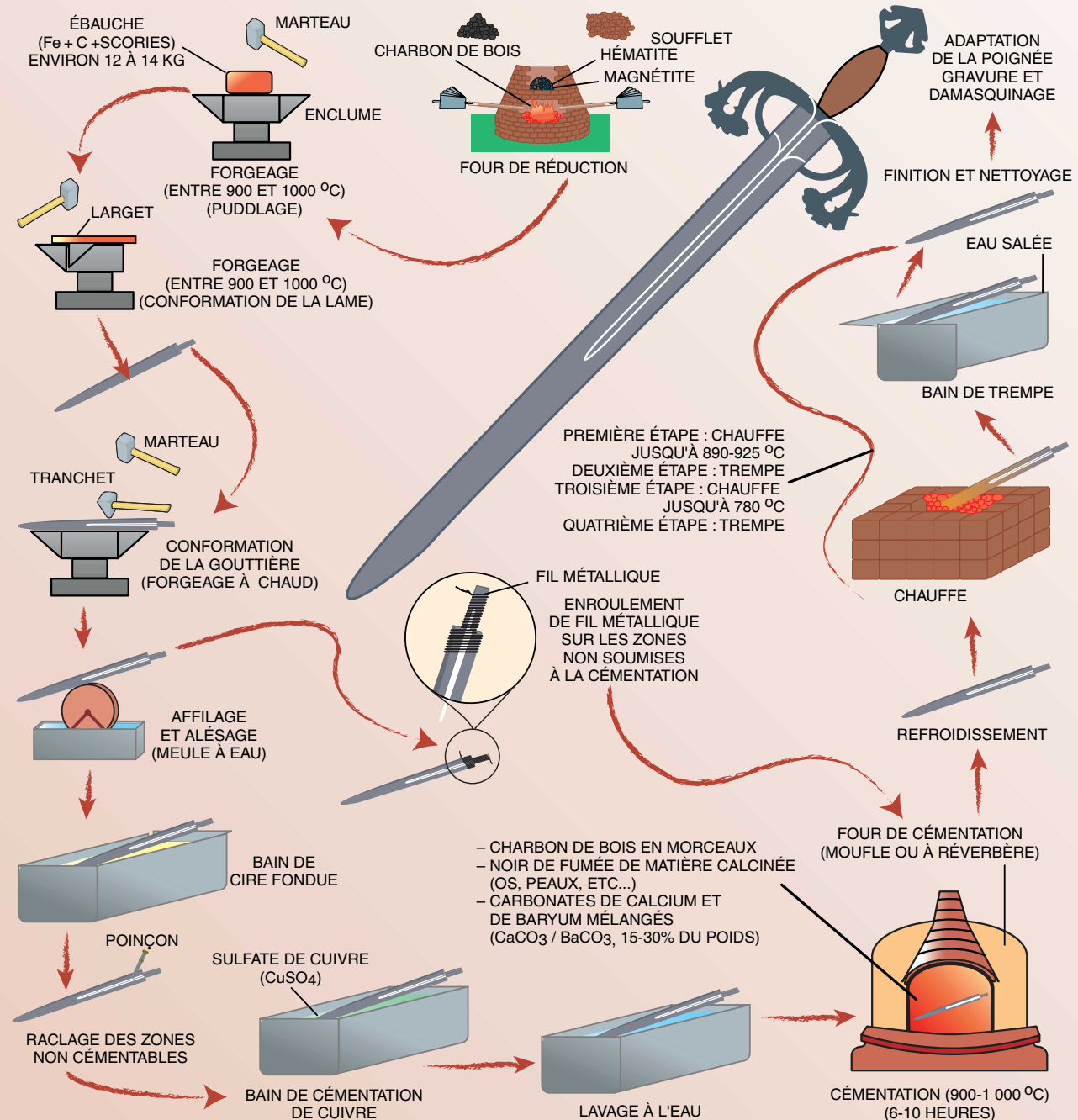
Comment Tizona fut façonnée

Après avoir mené des essais dans notre laboratoire, nous pensons avoir reconstruit le procédé de fabrication de Tizona. Dans un premier temps, le minerai de fer est réduit à l'aide de charbon de bois. On passe ensuite à un forgeage à chaud entre 900 et 1 000 °C d'un noyau de fer, que l'on aplatit. Un tranchet sert à former les gouttières de cette future lame, laquelle est aplanie et effilée au moyen d'une meule. Les zones où le carbone ne doit pas diffuser, tel le manche de la poignée, sont ensuite protégées à l'aide de fil métallique, puis plongées dans un bain de sulfate de cuivre ; ensuite, ces zones, qui ne doivent pas être cémentées, sont recouvertes d'une couche de cire.

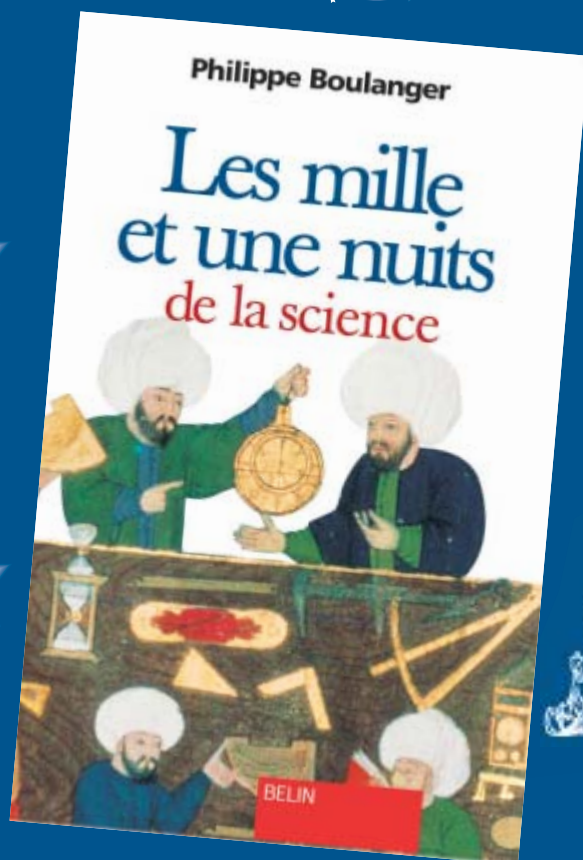
Puis, les forgerons passent à la cémentation. Ils la réalisent dans un four dont la température est située entre 900 et 1 000 °C ; l'opération dure de 6 à 10 heures. La pièce est placée dans le four

en compagnie de morceaux de charbon de bois, de matière organique (des os, des morceaux de peau animale) et d'un mélange de carbonate de calcium et de carbonate de baryum (15 à 30 pour cent de la masse totale).

Après la cémentation, vient la trempe. Celle-ci se déroule en deux étapes : la première a lieu entre 890 et 925 °C et la seconde à 780 °C. La lame est plongée par la pointe dans un bain d'eau salée jusqu'à refroidissement complet de l'acier. Procédure complexe, cette trempe associe des structures dures, et résistantes. Plusieurs phases de l'acier sont ainsi associées dans des proportions variables en fonction de la zone : la martensite, la bainite, la perlite fine et l'austénite. Le tout produit des propriétés mécaniques différentes de la pointe à la poignée. L'épée est finalement nettoyée et pourvue d'une poignée.



Entrez dans l'ambiance orientale
des mille et une nuits et laissez-vous
charmer par l'imagination
de Shéhérazade contant la science
et les tribulations des savants



«Dans ce livre, Philippe Boulanger,
Directeur de la revue Pour la Science,
réussit le tour de force de vulgariser des
concepts difficiles en charmant son lecteur
par une subtile danse... des neurones».

Hervé Ponchelet
Le Point

Code 2445 • 240 pages • Prix 100 F
Voir bon de commande p. 98

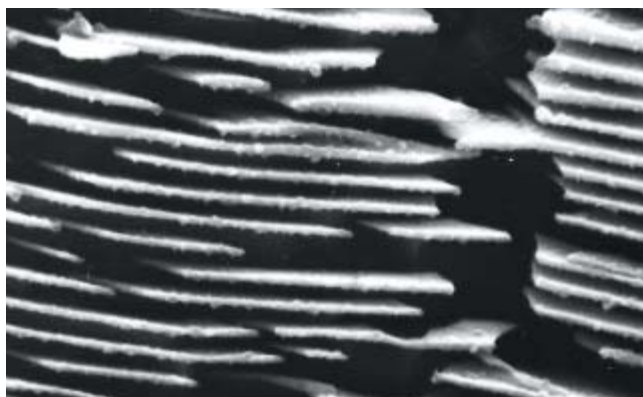
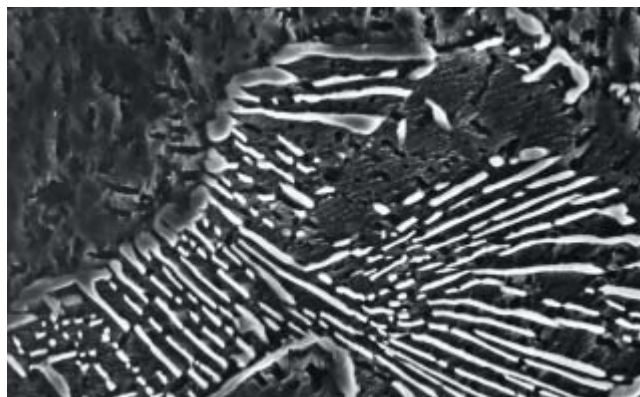
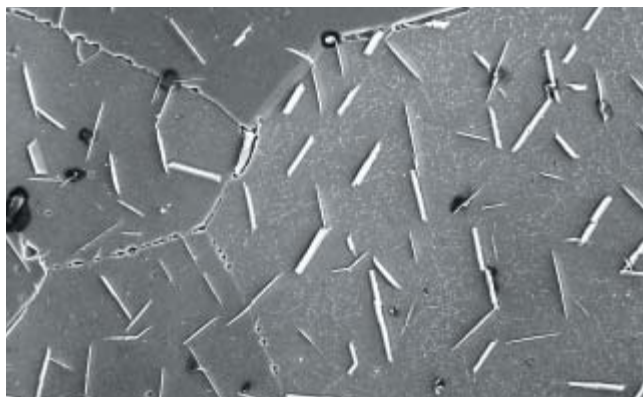
BELIN • POUR LA SCIENCE

choisi d'étudier les évolutions de la microstructure métallique avec le temps.

Lorsqu'un acier vieillit, le carbone diffuse lentement. Le fer existe sous deux formes cristallines : aux basses températures et jusqu'à 910 °C, les atomes de fer sont disposés suivant un réseau cubique centré (il est constitué de cubes juxtaposés avec des atomes de fer aux sommets de chaque cube et en leurs centres) ; aux températures comprises entre 910 °C et 1 392 °C, le réseau cristallin du fer est du type cubique à faces centrées (il est constitué de cubes juxtaposés avec des atomes de fer aux sommets et aux centres des faces de chaque cube) ; au-dessus de 1 392 °C et jusqu'au point de fusion, à 1 535 °C, le fer retrouve la structure cubique centrée. Un acier est un alliage de fer et de moins de deux pour cent de carbone. Les différentes phases qui le constituent résultent de la solubilité différente du carbone dans chacune des formes cristallines du fer. Ainsi, la «solution» de carbone dans le fer cubique à faces centrées est l'austénite, tandis que la solution de carbone dans le fer cubique centré est appelée ferrite (on parle de solution, mais il s'agit de solution solide, c'est-à-dire que des atomes de carbone se «dissolvent», ou plutôt s'insèrent, dans le réseau cristallin du fer).

La cémentite précipite

Comme le carbone est peu soluble dans le fer, un troisième constituant apparaît dans l'acier : la cémentite, c'est-à-dire du fer et du carbone sous forme de carbure de fer (Fe_3C). Ainsi, un acier, alliage de fer et de carbone, est constitué à la température ordinaire d'un mélange de ferrite et de cémentite. Toutefois, en fonction des conditions de chauffage et de refroidissement, plusieurs autres structures peuvent apparaître : la martensite (solution instable de carbone dans de la ferrite déformée), la perlite (constituée d'agrégats microscopiques de ferrite et de cémentite), la bainite (constituée d'agrégats de plaquettes en forme d'aiguilles de ferrite et de particules de cémentite),... Au moment de la trempe, un acier se fige en une structure, laquelle évolue ensuite. Les changements sont décelables au microscope électronique à balayage. Ainsi, dans les ferrites le carbone s'accumule dans des cristaux en forme de prismes. Ce phénomène, la précipitation de la cémentite (carbure) est de grande ampleur. La cémentite



A. Criado, J. Martínez, J. Jiménez et R. Calabrès

6. STRUCTURES D'ACIER MODIFIÉES PAR LE VIEILLISSEMENT. En haut à gauche, des cristaux de carbure de fer précipités dans la ferrite d'une fibule trouvée dans la nécropole ibérique de Villanueva de Teba (IV^e-II^e siècles avant notre ère) dans la région de Burgos. En haut à droite, des plaques de cémentite sont noyées dans la perlite de l'acier d'une boucle de la même nécropole. En bas à gauche, des plaques cristallines sont présentes dans l'acier hypereutectoïde d'un clou romain du

Haut-empire de la villa romaine de Cerro Muriano (entre -100 et 100). En bas à droite : Tizona. On distingue une écorce de perlite fine associée à de la ferrite dans la zone de transition entre le noyau et la zone dure externe. Ces formes vieilles d'acier ne peuvent être reproduites en laboratoire parce qu'elles sont le résultat de centaines d'années d'évolution lente. Toute tentative de reproduction de telles structures à haute température conduit à des morphologies différentes.

tite se concentre dans la perlite sous forme de plaques en forme de prismes. Dans la bainite et la perlite, des blocs de ferrite se forment, au sein desquels la cémentite s'accumule sous des formes sphéroïdes. La précipitation de la cémentite se produit le long de certains plans des cristaux de ferrite. À mesure qu'il vieillit, le métal perd sa souplesse et sa résistance mécanique. Le processus de vieillissement dépend surtout de la diffusion lente du carbone dans la ferrite, et les formes les plus stables sont sélectionnées.

Ces phénomènes dus au vieillissement ont été observés dans tous les aciers et dans les fers archéologiques déjà étudiés. Avec le temps, les carbures s'accumulent et la taille moyenne des particules dépend du temps écoulé depuis l'élaboration de l'acier.

Afin de calculer l'âge de Tizona, nous avons construit un modèle mathématique reproduisant les phénomènes dus au vieillissement. Pour le valider, nous avons évalué l'âge de pièces antiques et médiévales dont on sait à quel moment elles ont été fabriquées,

et obtenu des résultats raisonnables. D'après notre modèle, Tizona daterait d'environ 950 ans, c'est-à-dire qu'elle aurait bien été forgée dans la première moitié du XI^e siècle, à l'époque du Cid. Nous espérons pouvoir bientôt préciser cette datation à dix ans près.

Nul ne sait comment une arme typiquement mauresque aurait pu devenir la propriété du Cid, même si ce dernier a longtemps servi un maître musulman. Par ailleurs, rien ne permet d'affirmer que la lame d'acier que nous avons étudiée, a effectivement appartenu à

l'homme de Burgos. A l'époque du Cid ou avant, les chevaliers chrétiens étaient nombreux à préférer les armes sarrasines. Ainsi, Roland, qui avait guerroyé longtemps en Espagne avant d'être tué au col de Roncevaux, en utilisait une, la célèbre *Durandal*. Charlemagne de son côté utilisait *Joyeuse*, elle aussi d'origine mauresque. De nombreuses questions restent ouvertes quant à l'origine de Tizona. Notre étude n'a établi avec certitude que deux choses : Tizona est une lame d'acier d'origine mauresque et elle date du XI^e siècle.

José CRIADO, Juan Antonio MARTÍNEZ, José Manuel JIMÉNEZ, et Rafael CALABRÈS appartiennent tous à l'équipe de recherches sur les techniques anciennes et l'archéométallurgie de la Faculté des sciences chimiques de l'Université Complutense de Madrid. Criado et Martínez sont professeurs au département de sciences des matériaux et d'ingénierie métallurgique, où Jiménez et Calabrès présentent leur doctorat.

Antonio J. CRIADO et al., *Metallographic Study of the Steel Blade of the Sword Tizona*, in *Practical Metallography*, vol. 37, n° 7 : 2000

Poema del mio Cid, Anonyme, Édition de Colin Smith, Ediciones Altaya S.A. Barcelona 1993. Ed en fr : *Le poème du Cid, La renaissance du livre*, s.d.

Le Cid : personnage historique et littéraire : anthologie de textes arabes, espagnols, français et latins avec trad., réunis par Mikel de Epalza, Suzanne Guel-laz, Paris Maisonneuve, 1983.

