

REMERCIEMENTS

Cette thèse s'est déroulée conjointement au Service de Recherche en Métallurgie Physique du CEA Saclay et au Laboratoire du Centre de Recherche et de Restauration des Musées de France (UMR 171 du CNRS). Elle a été financée par une allocation de recherche du Ministère de la Recherche et de la Technologie.

Je tiens à remercier tout d'abord, Monsieur Jean Pierre Mohen, Directeur de l'UMR 171 du CNRS et ancien Directeur du Centre de Recherche et de Restauration des Musées de France et Monsieur Michel Guttman, Directeur du Service de Recherche en Métallurgie Physique du CEA Saclay pour m'avoir accueilli au sein de leurs laboratoires et pour avoir mis à ma disposition les moyens de mener ce travail à son terme.

Je souhaite également exprimer ma vive reconnaissance à Madame Louissette Priester et à Monsieur Jacques Delaire sans le soutien desquels je n'aurais pas obtenu le financement qui m'a permis de réaliser ce projet.

Je remercie vivement Madame Nathalie Moncoffre et Monsieur Francesco Gesmundo pour avoir accepté de rapporter ce travail, pour l'intérêt qu'ils ont pu y porter, ainsi que pour les discussions constructives qui ont pu avoir lieu avec eux.

Je tiens à exprimer ma reconnaissance aux autres membres du Jury, Madame Anne-Marie Huntz, Monsieur Edlberto Formigli qui m'ont fait l'honneur de bien vouloir juger de la qualité de mon travail et qui ont fait de cette soutenance un moment inoubliable.

Un remerciement particulier pour Madame Sophie Descamps, Conservatrice en Chef au Musée du Louvre qui, non seulement m'a fait l'honneur de participer à mon jury, mais a également permis l'exposition au cours de cette soutenance de deux très belles pièces des collections du Département des Antiquités Grecques, Etrusques et Romaines du Musée du Louvre. Elle a enfin, par son aide, son implication dans ce domaine de recherche, sa volonté de mener à terme cette collaboration pluridisciplinaire, et son ouverture d'esprit, permis, ainsi que Madame Elisabeth Delange, Conservatrice en chef au Musée du Louvre et Madame Hélène Chew, Conservatrice en Chef au Musée des Antiquités Nationales de St Germain en Laye, de disposer de bases solides pour effectuer cette étude qui nécessitait l'association de nombreuses compétences et un dialogue constant.

Je souhaite également exprimer ma vive reconnaissance à Dominique Robcis Chef de Travaux d'Art au C2RMF, pour sa participation essentielle à ce travail, son aide précieuse dans l'examen des objets, dans la compréhension des techniques et dans la réalisation des expérimentations. Son intérêt toujours vif, son soutien et sa générosité ont permis également la réalisation de ce travail d'équipe.

Je souhaite également exprimer ici toute ma gratitude envers mes directeurs de thèse, Monsieur Marc Aucouturier, Directeur de Recherche émérite au CNRS et Monsieur Patrick Trocellier, Ingénieur CEA. Merci Marc, de m'avoir proposé ce sujet de thèse dans la suite de mon DEA, de m'avoir soutenu pour l'obtention d'un financement et de m'avoir constamment conseillé et guidé durant ces trois années, merci de toujours m'avoir fait confiance même quand la rédaction prenait du retard. Travailler avec toi fut un honneur et un plaisir.

Merci Patrick, pour ta constante disponibilité, tes conseils toujours très avisés, tes encouragements, ta relecture attentive et pour ta gentillesse.

Ma reconnaissance va également à toute l'équipe d'AGLAE – accélérateur de particules du C2RMF – et en particulier à Joseph Salomon, Ingénieur de Recherche, pour ses conseils, ses idées toujours pertinentes, ses encouragements, sa disponibilité, à Brice Moignard et Laurent Pichon pour leur motivation, leur aide, leurs conseils, les nombreuses heures de travail que nous avons passées ensemble pour surmonter toutes les difficultés et pour cette ambiance toute particulière. Cette thèse n'aurait pas pu aboutir sans eux.

Merci également à toutes les personnes avec qui j'ai pu travailler au sein du C2RMF, Philippe Walter, Anne Bouquillon, David Bourgarit, Benoit Mille, Pascale Richardin, Michel Dubus, Jacques Castaing, Thomas Calligaro, Maria Filoména Guerra, Sandrine Pagès Camagna, Eric Laval et tous les autres, ces années passées au sein de cette équipe seront inoubliables.

Mes remerciements vont aussi aux personnes qui ont participé à ce travail au sein du SRMP, Sylvie Poissonnet, Fabrice Legendre, Olivier Leseigneur, Sébastien Cabessut, Pierre Barbieri pour leur disponibilité et leur aide précieuse.

Je souhaite également remercier tout particulièrement tous les stagiaires, thésards, post-docs et contractuels du C2RMF qui participent à l'ambiance agréable du laboratoire, entre

autres Camilla, Chris, Thibaut, Elsa, Eléonore, Ildiko, Benoit, Tung, Inès, Sigrid, Oreste, Hélène, Lore, Stefan et tous ceux que j'oublie et qui me le pardonneront, je l'espère.

Parmi eux un petit mot particulier pour Vincent et Olivier qui ont du tous les deux me subir pendant leur stage de DEA ; à Olivier pour avoir accompli un travail ô combien nécessaire, à Vincent également pour avoir débroussaillé avec courage certaines voies de recherches mais aussi pour toutes nos pauses café et tous ces bons souvenirs.

Une petite pensée enfin pour Céline, qui fut la meilleure colocataire de bureau que l'on puisse espérer, merci pour ton soutien durant cette période difficile de la rédaction, et pour Renata, ta gentillesse et ta bonne humeur font de toi une collègue unanimement appréciée, merci pour ton amitié.

Je ne pourrais terminer ces remerciements sans exprimer ma profonde gratitude à mes parents qui m'ont toujours soutenu tout au long de mes études jusqu'à cet aboutissement, merci pour tout.

Enfin à mon épouse, Lamia, pour sa présence et son soutien quotidien.

SOMMAIRE

| | |
|-------------------------------------|----------|
| <u>INTRODUCTION GENERALE</u> | 9 |
|-------------------------------------|----------|

| | |
|--|-----------|
| <u>CHAPITRE 1 LES ANALYSES PAR FAISCEAU D'IONS ET LEURS APPLICATIONS A LA CARACTERISATION DES SURFACES DES METAUX DU PATRIMOINE</u> | 15 |
|--|-----------|

| | |
|---|----|
| 1.1 INTRODUCTION | 19 |
| 1.2 L'ACCELERATEUR AGLAE | 20 |
| 1.3 LE MICRO-FAISCEAU EXTRAIT | 22 |
| 1.4 LE PIXE | 27 |
| 1.5 LA SPECTROMETRIE DE RETRODIFFUSION RUTHERFORD (RBS) | 30 |
| 1.6 L'ANALYSE PAR REACTIONS NUCLEAIRES NRA | 33 |
| 1.7 LES NRA POUR LE PROFILAGE ISOTOPIQUE, L'EXEMPLE DE ^{18}O | 35 |
| 1.8 LE FAISCEAU D' $^4\text{He}^{2+}$ A 6 MEV | 41 |
| 1.9 MISE AU POINT D'UN FOUR POUR L'ETUDE EN DYNAMIQUE DES CINETIQUES D'OXYDATION D'ALLIAGES METALLIQUES A HAUTE TEMPERATURE | 48 |
| 1.10 CONCLUSION | 55 |

| | |
|---|-----------|
| <u>CHAPITRE 2 ETUDE DE L'OXYDATION A HAUTE TEMPERATURE DES ALLIAGES CUIVRE – ETAIN</u> | 57 |
|---|-----------|

| | |
|--------------------------------|-----|
| 2.1 INTRODUCTION | 61 |
| 2.2 ETAT DES CONNAISSANCES | 62 |
| 2.3 METHODOLOGIE EXPERIMENTALE | 69 |
| 2.4 ETUDE ET RESULTATS | 76 |
| 2.5 DISCUSSION | 102 |
| 2.6 CONCLUSION | 109 |

| | |
|---|------------|
| <u>CHAPITRE 3 LES PATINES INTENTIONNELLES ANTIQUES</u> | 111 |
|---|------------|

| | |
|--------------------------------|-----|
| 3.1 ETAT DES CONNAISSANCES | 115 |
| 3.2 METHODOLOGIE EXPERIMENTALE | 129 |

| | |
|---|-------------------|
| 3.3 LE CORPUS D'OBJETS | 135 |
| 3.4 ANALYSES ET RESULTATS | 152 |
| 3.5 LA SIMULATION EXPERIMENTALE | 164 |
| 3.6 DISCUSSION | 170 |
| 3.7 CONCLUSION | 175 |
| | |
| <u>CHAPITRE 4 DISCUSSION GENERALE</u> | <u>177</u> |
| | |
| 4.1 LA DETECTION DES OXYDATIONS A HAUTE TEMPERATURE SUR LES OBJETS DU PATRIMOINE | 181 |
| 4.2 LA MISE EN PARALLELE OXYDATION HAUTE TEMPERATURE – CORROSION A LONG TERME | 183 |
| 4.3 ELEMENTS D'HISTOIRE DES TECHNIQUES DES PATINES INTENTIONNELLES | 186 |
| 4.4 L'AIDE A LA CONSERVATION-RESTAURATION. | 192 |
| | |
| <u>CONCLUSION GENERALE</u> | <u>195</u> |
| | |
| <u>BIBLIOGRAPHIE</u> | <u>203</u> |
| | |
| ANNEXE 1 P.I.X.E. PRINCIPES | 211 |
| ANNEXE 2 RBS PRINCIPES | 217 |
| ANNEXE 3 DIAGRAMME D'ELLINGHAM | 225 |
| ANNEXE 4 METHODES D'ANALYSES UTILISEES POUR L'ETUDE DE L'OXYDATION A HAUTE TEMPERATURE DES BRONZES | 229 |
| ANNEXE 5 RESULTATS MEB, MICROSONDE ET DIFFRACTION X DE L'ETUDE SUR LES COUPONS CUSN OXYDES A HAUTE TEMPERATURE | 239 |
| ANNEXE 6 LES PATINES DES OBJETS ANTIQUES, RESULTATS | 253 |
| ANNEXE 7 LES PATINES EXPERIMENTALES OBTENUES PAR UTILISATION DES RECETTES JAPONAISES, RESULTATS D'ANALYSES | 277 |

INTRODUCTION

GENERALE

Tous les métaux, sauf l'or, sont oxydables à l'atmosphère et à la température ambiante. Cette oxydabilité peut être un inconvénient car elle implique que les objets métalliques ne gardent jamais leur état initial, mais on peut également en tirer parti pour conférer aux objets un aspect ou une couleur particulière.

La connaissance de ces couches superficielles d'oxydation sur les objets du patrimoine, qu'ils proviennent de musées ou qu'ils soient directement issus de fouilles archéologiques, est d'une grande importance pour l'histoire et la conservation des objets antiques. Elles nous renseignent sur l'état de dégradation, sur la nature et les milieux d'enfouissement, sur la présence et la nature de traitements de surface originels, sur les causes d'abandon de l'objet.

Le cas des alliages de cuivre est particulièrement intéressant dans la mesure où leur utilisation remonte au tout début de la métallurgie, aux origines de nos civilisations, et se poursuit jusqu'à l'époque contemporaine. Les couches oxydées présentes à la surface de ces objets peuvent résulter soit de traitements de surfaces effectués dès la fabrication de l'objet par l'artisan, c'est ce que l'on nommera par la suite les patines intentionnelles, soit de conditions particulières au moment de l'abandon de l'objet (incendies...), soit encore de dégradations dues à l'évolution naturelle de la surface métallique dans son milieu d'enfouissement, c'est ce que l'on nommera patines de corrosions, soit même de traitements modernes effectués dans un but de préservation ou d'amélioration de l'aspect « esthétique » de l'objet, soit enfin d'une combinaison de tous ces différents facteurs. Parmi tous ces types de « patine » nous nous intéresserons plus particulièrement au cas des patines intentionnelles qui nous renseignent sur les goûts et les choix stylistiques de l'Antiquité et qui nous permettent d'appréhender de manière plus précise l'aspect originel des objets.

Les études des couches superficielles des objets archéologiques étaient jusqu'à présent principalement centrées sur les patines de corrosion afin d'explicitier les mécanismes responsables de l'altération d'une surface métallique, de diagnostiquer l'état de préservation de l'objet et de proposer les meilleurs protocoles de conservation-restauration. Elles tendent également à tenter de retrouver la surface d'origine sous ou au sein des produits de corrosion pour avoir accès à la forme et à la fonction de l'objet archéologique. Ces analyses s'effectuent souvent de manières destructives, en cours de restauration, sur des prélèvements des produits de corrosion.

L'analyse des patines intentionnelles relève d'une autre méthodologie, car faisant partie intégrante de l'état d'origine de l'objet elles nécessitent d'être intégralement préservées. Seule l'utilisation de méthodes d'analyse non destructives sera alors permise. Ces méthodes doivent de plus être précises et adaptées afin de pouvoir prendre en compte la complexité du problème et permettre de distinguer ces patines intentionnelles des patines de corrosion.

Parmi toutes les méthodes d'analyse des surfaces développées pour l'étude des matériaux, les analyses par faisceaux d'ions, à condition qu'elles soient utilisées avec des dispositifs expérimentaux spécifiques, possèdent toutes ces caractéristiques. Une partie de notre travail a consisté à améliorer les protocoles et les dispositifs expérimentaux de manière à adapter le mieux possible ces techniques d'analyse à nos problématiques.

Tous ces phénomènes de modification de la surface des métaux ou des alliages sont basés de façon générale sur la réaction d'oxydation des éléments métalliques. Cette réaction peut être influencée par de très nombreux paramètres tels que le métal, la composition de l'alliage ou le milieu dans lequel elle se produit. Pour appréhender les mécanismes de cette réaction chimique nous avons décidé d'étudier un système simple, l'alliage binaire cuivre-étain dans des conditions d'oxydation contrôlées à savoir une oxydation à l'atmosphère à température supérieure à l'ambiante afin d'accélérer les mécanismes.

L'étude de ce système répond à plusieurs problématiques, en premier lieu celle d'améliorer les connaissances que l'on a de ce système particulier, de proposer une référence afin de pouvoir comparer certaines couches observées sur les objets archéologiques et déterminer une possible exposition à une température élevée (incendie) ; mais également celle d'apporter des données de bases sur le mécanisme réactionnel de l'oxydation des alliages cuivreux pour mieux comprendre la corrosion ou l'élaboration de patines intentionnelles.

Cette étude a été réalisée sur un ensemble d'échantillons élaborés pour l'occasion et parfaitement caractérisés.

L'étude des patines intentionnelles antiques ne peut en revanche s'opérer qu'à partir des objets antiques eux-mêmes lesquels ont été mis à notre disposition grâce à l'accès privilégié dont dispose le Centre de Recherche et de Restauration des Musées de France (C2RMF) aux collections de musées, et surtout grâce aux collaborations fructueuses que nous avons nouées au cours de ce travail avec les conservateurs de musées et un professionnel de la restauration.

A partir de ces premiers résultats, l'élaboration d'échantillons modèles a dès lors été envisagée pour pouvoir valider nos hypothèses concernant la fabrication de ces patines mais également pour bénéficier d'échantillons disponibles pour d'autres types d'analyses destructives, inapplicables aux objets du patrimoine.

Nous présenterons donc dans le premier chapitre de cette thèse les dispositifs expérimentaux et les protocoles d'analyse que nous avons mis en place autour de l'accélérateur AGLAE pour adapter les techniques d'analyse par faisceaux d'ions à nos deux principales problématiques.

Puis nous exposerons dans le deuxième chapitre les résultats obtenus sur l'étude de l'oxydation à haute température des bronzes, concernant la nature et la morphologie des couches formées, leurs cinétiques de croissance en fonction de la température, la mise en évidence des transports des espèces ; nous proposerons enfin un mécanisme réactionnel tenant compte de ces différents résultats.

Le troisième chapitre sera consacré à l'étude des patines intentionnelles antiques sur un corpus d'objets égyptiens et romains provenant des collections de musées nationaux. Nous présenterons également les expérimentations que nous avons réalisées sur des alliages modèles suite à ces analyses.

Nous discuterons dans un quatrième et dernier chapitre de l'adéquation de notre modèle d'oxydation par rapport à ce que l'on peut observer sur les objets antiques, que ce soit en matière d'oxydation à haute température ou de corrosion en sol à température ambiante. Notre discussion portera également sur les avancées qu'ont permis nos analyses d'objets en matière d'histoire des techniques et d'appréhension de l'aspect d'origine des objets archéologiques.

Chapitre 1

Les analyses par faisceau d'ions et leurs applications à la caractérisation des surfaces des métaux du patrimoine

| | | |
|-------------|--|-----------|
| 1.1 | INTRODUCTION | 19 |
| 1.2 | L'ACCELERATEUR AGLAE | 20 |
| 1.3 | LE MICRO-FAISCEAU EXTRAIT | 22 |
| 1.3.1 | HISTORIQUE | 22 |
| 1.3.2 | DISPOSITIF D'EXTRACTION ET MATERIAU DE LA FENETRE DE SORTIE | 24 |
| 1.4 | LE PIXE | 27 |
| 1.5 | LA SPECTROMETRIE DE RETRODIFFUSION RUTHERFORD (RBS) | 30 |
| 1.6 | L'ANALYSE PAR REACTIONS NUCLEAIRES NRA | 33 |
| 1.6.1 | LA DETERMINATION DES PROFILS DE CONCENTRATION | 34 |
| 1.7 | LES NRA POUR LE PROFILAGE ISOTOPIQUE, L'EXEMPLE DE ¹⁸O | 35 |
| 1.7.1 | PRINCIPE | 36 |
| 1.7.2 | CHAMBRE A VIDE | 38 |
| 1.8 | LE FAISCEAU D'⁴HE²⁺ A 6 MEV | 41 |
| 1.8.1 | PROBLEMATIQUE..... | 41 |
| 1.8.2 | NOUVEAU DISPOSITIF D'EXTRACTION DU FAISCEAU ET DE MESURE DES PARTICULES RETRODIFFUSEES | 44 |
| 1.8.3 | TESTS | 47 |
| 1.9 | MISE AU POINT D'UN FOUR POUR L'ETUDE EN DYNAMIQUE DES CINETIQUES D'OXYDATION D'ALLIAGES METALLIQUES A HAUTE TEMPERATURE | 48 |
| 1.9.1 | CONCEPTION | 49 |
| 1.9.2 | DIFFICULTES EXPERIMENTALES ET INCERTITUDES | 52 |
| 1.9.2.1 | Incertitudes | 52 |
| 1.9.2.2 | Difficultés expérimentales..... | 53 |
| 1.9.2.2.1 | Effet du faisceau..... | 53 |
| 1.9.2.2.2 | Temps de mesure..... | 53 |
| 1.10 | CONCLUSION | 55 |

1.1 Introduction

Les analyses par faisceaux d'ions (que nous désignerons par la suite par leur sigle habituel IBA pour Ion Beam Analysis) ont été développées depuis les années soixante et l'avènement des petits accélérateurs Van de Graaff dans de nombreux domaines de la science des matériaux (Bird *et al.* 1989, Breese *et al.* 1996). Ces méthodes ont été également développées et appliquées dans le domaine de l'art et de l'archéologie comme en témoigne l'action européenne COST entreprise par 19 laboratoires de 12 pays européens (Dran 1997). Le C2RMF (Centre de Recherche et de Restauration des Musées de France) est doté de cet outil d'analyse depuis l'acquisition et la mise en place d'AGLAE (Accélérateur Grand Louvre d'Analyses Élémentaires), un accélérateur de type pelletron de 2 MV de la compagnie NEC (National Electrostatic Corporation) en 1988 (Amsel *et al.* 1990, Menu *et al.* 1990). Les IBA sont basées sur la détection et l'analyse des produits de l'interaction atomique ou nucléaire entre un faisceau de particules chargées et les atomes constitutifs des matériaux. Les produits de ces interactions sont nombreux et la détection de chacun d'entre eux a donné naissance à une méthode d'analyse différente : l'émission de rayons X induite par particules chargées (PIXE : *Particle induced X-ray emission*), l'observation directe de réaction nucléaire (NRA : *Nuclear Reaction Analysis*) et la spectrométrie de rétrodiffusion Rutherford (RBS : *Rutherford Backscattering Spectrometry*). Ces méthodes et leurs principes seront développés dans la suite de ce chapitre.

On peut également mentionner deux autres méthodes que nous ne détaillerons pas car elles n'ont pas été utilisées dans ce travail :

- le PIGE (*Particle induced gamma ray emission*) qui est l'observation des photons gamma émis par la cible, dus à l'excitation des niveaux d'énergies des noyaux des atomes, cette technique est utilisée en complément des autres techniques d'analyses élémentaires (PIXE) soit pour la détection d'éléments légers (B, C, N, O, F) dont le rendement faible, la quantification très difficile, voire la détection impossible empêchent l'analyse en PIXE soit pour effectuer des corrections sur des éléments dont la concentration peut varier en profondeur et dont les photons X provenant des atomes excités en fin de parcours du faisceau d'ions sont absorbés et ne peuvent plus sortir de la cible (cuivre dans l'or...).

- L'ERDA (*Elastic Recoil Detection Analysis*) qui consiste en l'analyse des particules légères diffusées sous l'impact du faisceau, utilisée de façon courante pour le profilage de l'hydrogène.

Nous aborderons en détail dans ce chapitre les développements techniques et expérimentaux que nous avons été amenés à effectuer au cours de ce travail afin d'adapter plus précisément les IBA à nos problématiques à savoir l'analyse de la nature et de la croissance des couches oxydées sur des alliages cuivreux. Ces développements ont principalement été de deux types : le développement d'un four, positionnable en bout de ligne de faisceau permettant l'analyse d'un échantillon et le suivi de son évolution en fonction de la température, le développement d'un nouveau système d'extraction du faisceau avec détecteur de particules intégré, et également la participation à la construction d'une nouvelle chambre à vide adaptable à tout type d'expérience et pouvant être mise en place ou enlevée dans des délais très courts.

1.2 L'accélérateur AGLAE

L'accélérateur AGLAE (cf. Figure 1) du C2RMF est un accélérateur tandem de 2 MV de type pelletron, il est donc susceptible de délivrer des faisceaux d'énergie pouvant atteindre 4 MeV pour des particules une fois chargées et 6 MeV pour des particules deux fois chargées.

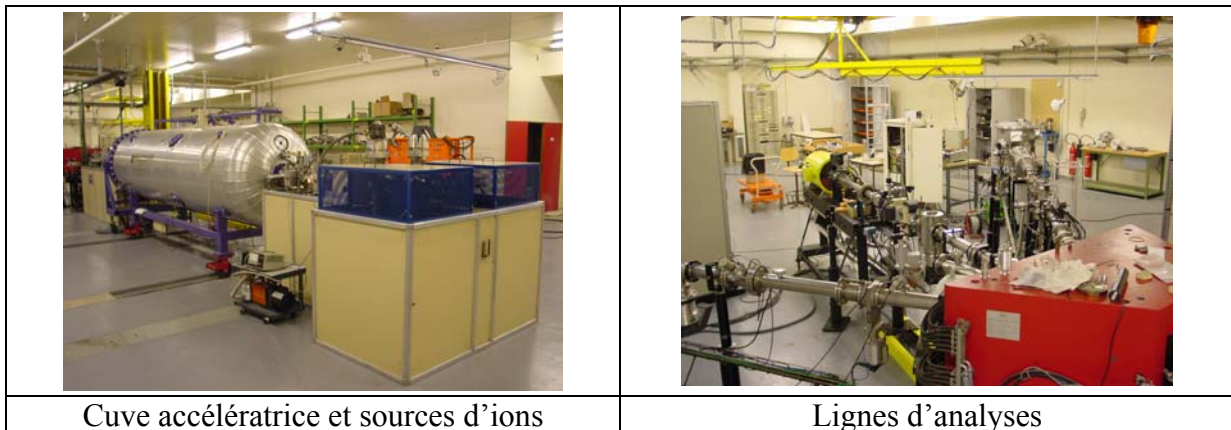


Figure 1 : Vues de l'accélérateur AGLAE

Cet accélérateur est muni de deux sources (cf. Figure 2), une source radio fréquence utilisée pour produire des ions négatifs d'hélium 3 et 4 et une source Duoplasmatron produisant des ions négatifs d'hydrogène et de deutérium.

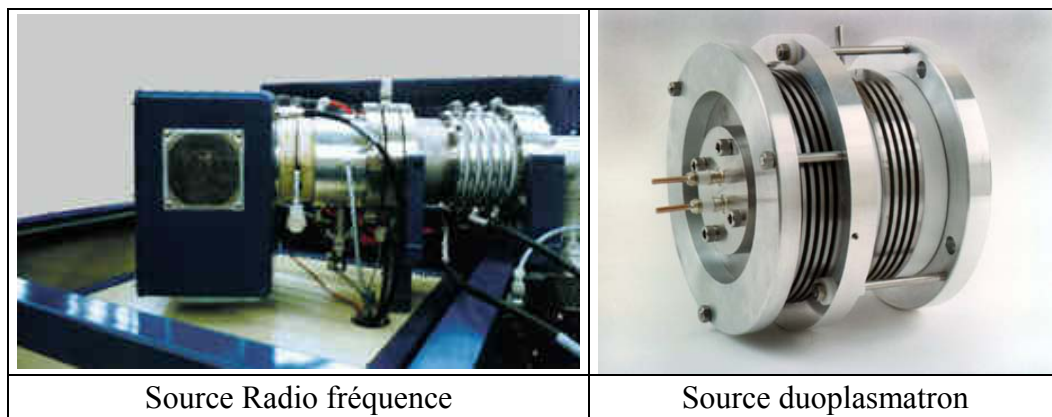


Figure 2 : Sources d'ions équipant l'accélérateur AGLAE

Ces sources communiquent une énergie de 30 keV aux ions primaires afin de leur permettre d'entrer dans la cavité accélératrice. Elles sont suivies d'un aimant d'injection dont le champ réglable permet de choisir entre les deux sources et les différents faisceaux. Le principe de montée en tension des accélérateurs de type pelletron (cf. Figure 3) est dérivé de celui des accélérateurs Van de Graaff : des charges sont déposées sur les godets de deux chaînes tournant à grande vitesse qui les amènent sur l'électrode placée au centre de la cuve.

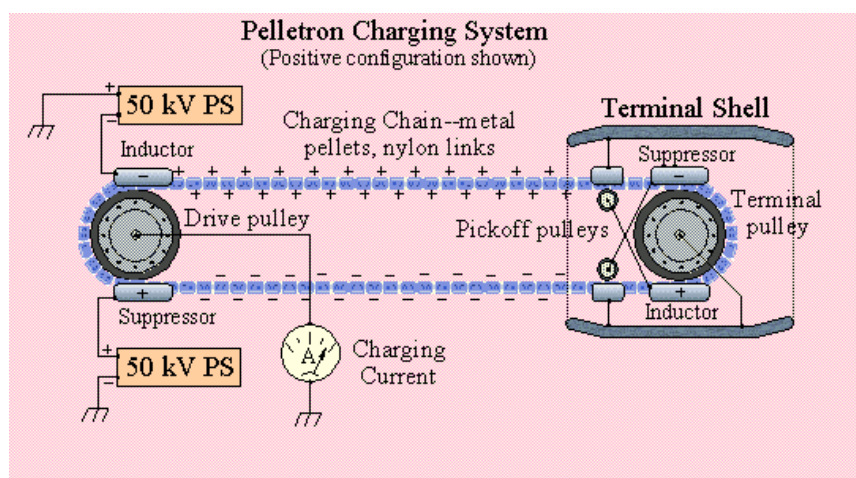


Figure 3 : Système de montée en tension des accélérateurs de type pelletron

L'électrode est chargée positivement et communique au faisceau de particules une énergie égale à la tension multipliée par l'état de charge des particules. Les ions injectés dans l'accélérateur sont le plus souvent chargés une fois négativement. Au niveau de l'électrode les particules perdent leurs électrons par collision avec les molécules d'un gaz, appelé gaz éplucheur (argon à faible pression), injecté dans le tube accélérateur, et leur nouvel état de charge leur permet de subir une nouvelle accélération au moyen de la même électrode ($E_f = q^-V_0 + q^-V + q^+V$ avec q^- et q^+ l'état de charge successivement avant et après le passage

dans le gaz éplucheur, V_0 la tension d'extraction et V la tension d'accélération). La cuve de l'accélérateur AGLAE dispose d'un blindage spécifique en plomb qui permet de travailler dans la salle de l'accélérateur en fonctionnement sans danger d'irradiation (à l'exception de la production de faisceaux de deutons qui génèrent des neutrons lors de collisions avec les collimateurs, neutrons qui ne sont pas arrêtés par le blindage).

Un aimant, placé à la suite de la cavité accélératrice, permet d'épurer le faisceau en masse et en énergie et de diriger le faisceau de particules dans la ligne d'analyse choisie.

AGLAE dispose actuellement de trois lignes de faisceau, nous n'en décrivons qu'une, la ligne de micro-faisceau, sur laquelle ont été effectuées toutes les expériences présentées dans ce mémoire.

1.3 Le micro-faisceau extrait

1.3.1 Historique

La principale difficulté d'adapter les IBA aux objets du patrimoine réside dans le fait que les analyses classiques de la science des matériaux sont réalisées en chambre à vide.

En effet les faisceaux de particules peuvent se déplacer sur de grandes distances sans perte d'énergie à condition de se trouver dans un vide poussé (vide secondaire de bonne qualité de l'ordre de 10^{-5} Pa).

Or la principale contrainte à laquelle nous devons faire face lors de l'analyse d'objets du patrimoine est la préservation de l'intégrité de ces objets. La mise sous vide de ces objets est donc pratiquement impossible soit du fait de leur taille soit du fait de leur fragilité. Le prélèvement d'échantillons est également proscrit dans la mesure du possible. C'est donc le développement de faisceaux de particules extraits à l'air qui a permis l'application des ces techniques de façon plus large aux objets du patrimoine.

Le principe du faisceau extrait est relativement simple : tout l'accélérateur ainsi que la ligne d'analyse restent sous vide comme sur les lignes classiques et ce n'est qu'à l'extrémité de la ligne que l'on place une feuille de matériau la plus mince possible, capable à la fois de résister au gradient de pression et aux effets de l'irradiation sans ralentir ni dégrader de façon trop importante le faisceau de particules.

L'objet à analyser peut alors être placé dans l'air immédiatement après la fenêtre d'extraction du faisceau. Les avantages de l'utilisation des faisceaux extraits sont nombreux :

- possibilité d'analyser des objets de toutes tailles et de toutes formes sans se préoccuper de leur tenue au vide ;
- absence de prélèvement ;
- positionnement et manipulation de l'objet grandement facilités ;
- possibilité d'étudier un échantillon in-situ en interaction avec un environnement contrôlé (gaz, température...) ;
- disparition des phénomènes d'effets de charge lors d'analyse d'échantillons isolants.

La première analyse en faisceau extrait fut effectuée en 1970 par Johansson (Johansson *et al.* 1970) en mode PIXE. Le succès de ces analyses a permis le développement des NRA puis en 1983 de la RBS à l'air (Doyle 1983).

Un grand nombre de laboratoires dans le monde utilisent aujourd'hui occasionnellement ou de manière plus soutenue une ligne dédiée au faisceau extrait pour des applications aussi diverses que la science des matériaux, la biologie, la médecine, la géologie, l'art et l'archéologie. Il n'est pas évident de dresser la liste des laboratoires possédant un faisceau extrait, certains ne l'utilisant que ponctuellement pour des applications précises. Le Tableau 1 récapitule cependant la liste de ceux qui l'utilisent dans le domaine de l'archéométrie.

Tableau 1 : Liste des laboratoires actuellement actif dans les applications des analyses par faisceaux d'ions au patrimoine culturel

| Laboratoires | Accélérateur | Dispositif expérimental | Domaines de recherches |
|-------------------------|-------------------|-----------------------------|---|
| Liège Belgique | Cyclotron | Faisceau extrait | Peintures, verres |
| Namur Belgique | 2 MV Tandem | Faisceau extrait microsonde | Métallurgie de l'or |
| Helsinki Finlande | 5 MV Tandem | Faisceau extrait | Métallurgie de l'or, Peintures |
| C2RMF Paris France | 2 MV Tandem | Faisceau extrait microsonde | Céramiques, pierres, gemmes, métal, glaçures, émaux, verres, manuscrits |
| Berlin Allemagne | Cyclotron | Faisceau extrait | Métal |
| Rosendorf Allemagne | 5 MV Tandem | Faisceau extrait microsonde | Os, Peintures, dessins, verres |
| Athènes Grèce | 5 MV Tandem | Faisceau extrait | Métal, céramiques |
| Budapest Hongrie | 2 MV Van de Graaf | Faisceau extrait | Manuscrits, bronzes |
| Florence Italie | 3 MV Van de Graaf | Faisceau extrait | Manuscrits, céramiques |
| UNAM Mexique | 2 MV Tandem | Faisceau extrait microsonde | Os, Pigments, Joaillerie |
| Ljubljana Slovénie | 2 MV Tandem | Faisceau extrait microsonde | Pierres, monnaies |
| Madrid Espagne | 5 MV Tandem | Faisceau extrait microsonde | Céramiques |
| Séville Espagne | 2 MV Tandem | Faisceau extrait microsonde | Joaillerie, céramiques |
| Lund Suède | 3 MV Tandem | Faisceau extrait microsonde | Manuscrits, verres |
| Oxford UK | 1,7 MV Tandem | Faisceau extrait microsonde | Os, glaçures, manuscrits |
| Bartol Delaware USA | 2 MV Van de Graaf | Faisceau extrait | Or, Bronzes, céramiques, émaux, verres |
| Tempe USA | 2 MV Tandem | Faisceau extrait | Céramiques |
| Shanghai Chine | 3 MV Tandem | Faisceau extrait | Céramique, manuscrits, métaux |
| Tokyo Japon | 2 MV Tandem | Faisceau extrait | Céramiques |
| Taipei Taiwan | 3 MV Tandem | Faisceau extrait | Monnaies |
| Lucas Heights Australie | 3 MV Van de Graaf | | Céramiques, obsidiennes |
| | 10 MV Tandem | | |
| Faure Afrique du Sud | 3 MV Van de Graaf | Faisceau extrait | Céramiques |

Au C2RMF, l'accélérateur étant spécialement dédié à l'analyse des œuvres du patrimoine, la ligne de faisceau extrait est de loin la plus utilisée et a fait l'objet de développements et d'améliorations constantes en particulier durant ce travail. Elle est utilisable dans tous les modes IBA le plus souvent en mode PIXE mais également en mode RBS et NRA ou une combinaison de ces modes.

1.3.2 Dispositif d'extraction et matériau de la fenêtre de sortie

Le choix du matériau constituant la fenêtre d'extraction du faisceau est crucial.

En effet dès qu'un faisceau de particules entre en contact avec de la matière on doit faire face à deux phénomènes : le ralentissement (ou perte d'énergie) et la dispersion – ou *stragglng* – angulaire et/ou en énergie.

Contrairement à un faisceau de photons qui sont majoritairement absorbés et parfois diffusés de façon élastique ou inélastique (diffusion Rayleigh ou Compton), l'interaction des particules chargées avec les électrons des atomes se traduit généralement par une modification de leur direction et de leur énergie. Il s'agit de multiples processus aléatoires comportant une fluctuation statistique et ayant pour conséquence une dispersion en énergie et en direction (connue sous le nom de *stragglng*) des particules d'un faisceau que nous pouvons considérer au départ comme parfaitement rectiligne et mono énergétique.

Or les méthodes d'analyse basées sur la détection de l'énergie des particules ré-émises par l'échantillon au cours de son irradiation (comme l'ERDA, la RBS ou la NRA que nous développerons par la suite) sont basées sur l'hypothèse de l'utilisation d'un faisceau mono-énergétique ; ce qui implique des contraintes concernant le choix du matériau qui servira de « fenêtre d'extraction ».

Ce choix est également important afin de minimiser le *stragglng* angulaire provoqué par la fenêtre, la taille du faisceau au point d'impact étant un élément important de certaines expériences (par exemple les cartographies élémentaires).

Enfin il est essentiel de limiter les signaux parasites pouvant provenir de la fenêtre et qui pourraient occulter certains signaux provenant de l'échantillon.

Différents matériaux ont été utilisés à AGLAE comme dans les autres laboratoires utilisant les faisceaux extraits :

- Le Mylar[®] (C₁₀H₈O₄), d'épaisseur habituelle 2 µm, polymère qui permet d'obtenir une bonne résolution en énergie mais sa faible tenue aux effets d'irradiation ne lui confère pas une très longue durée de vie.

- Le Kapton[®] (C₂₂H₁₀O₅N₂) d'épaisseur habituelle 8 µm, polyimide dont la résistance aux effets d'irradiation le rend plus durable que le mylar.

- Des métaux comme le béryllium, l'aluminium, le zirconium dont l'épaisseur varie en fonction de leurs caractéristiques mécaniques et de leurs effets sur le faisceau (effet dépendant principalement du nombre de charge de l'élément considéré). L'épaisseur couramment utilisée pour une feuille de zirconium est de 2 µm

A AGLAE depuis 1999 (Calligaro *et al.* 2000) est utilisé un dispositif commercial originellement développé pour la microscopie électronique en transmission¹, il s'agit d'une feuille de 1 mm² en nitrure de silicium de 100 nm d'épaisseur tendue sur un cadre de silicium.

Ce matériau est à la fois exceptionnellement résistant à la pression et aux dégâts d'irradiation et sa très faible épaisseur ainsi que sa composition permettent de préserver les qualités du faisceau même pour des ions d'hélium, utilisés de façon conventionnelle pour les mesures RBS. La perte en énergie et le *stragglings* sont respectivement de 8,5 keV et 4.5 keV pour un faisceau de protons de 3 MeV et de 94 keV et 31 keV pour un faisceau d'hélium de 3 MeV.

Un des inconvénients de l'analyse en faisceau extrait est la difficulté de mesure de la dose de particules reçue par l'échantillon, grandeur cependant nécessaire pour la NRA et la RBS.

Le moyen de contourner cette difficulté est d'utiliser des standards connus et de s'assurer que la dose de particules envoyée est la même pour tous les échantillons même si on ne connaît pas sa valeur.

Le dispositif actuellement employé sur la ligne de micro-faisceau extrait (cf. Figure 4 et Figure 5) permet de :

- produire un faisceau de particules avec les caractéristiques en énergie mentionnées ci dessus ;

- produire un faisceau de taille comprise entre 10 et 50 µm au point d'impact (2 mm de la fenêtre et atmosphère d'hélium gazeux à pression atmosphérique entre la fenêtre et l'échantillon) ;

- placer, en raison du faible encombrement du dispositif d'extraction, deux détecteurs de rayons X, un détecteur de particules chargées à un angle fixe de rétrodiffusion

¹ Fabrication Services and Technology, Northampton, UK

de 150° ce qui permet d'effectuer simultanément des expériences PIXE et RBS de façon courante et éventuellement un détecteur de photons gamma ;

- enfin de contrôler la dose de particules reçue par la cible au moyen d'un détecteur de rayons X (PIN diode) qui mesure les photons X émis par le silicium de la fenêtre d'extraction dont le nombre est directement proportionnel au nombre de particules qui ont traversé la fenêtre.

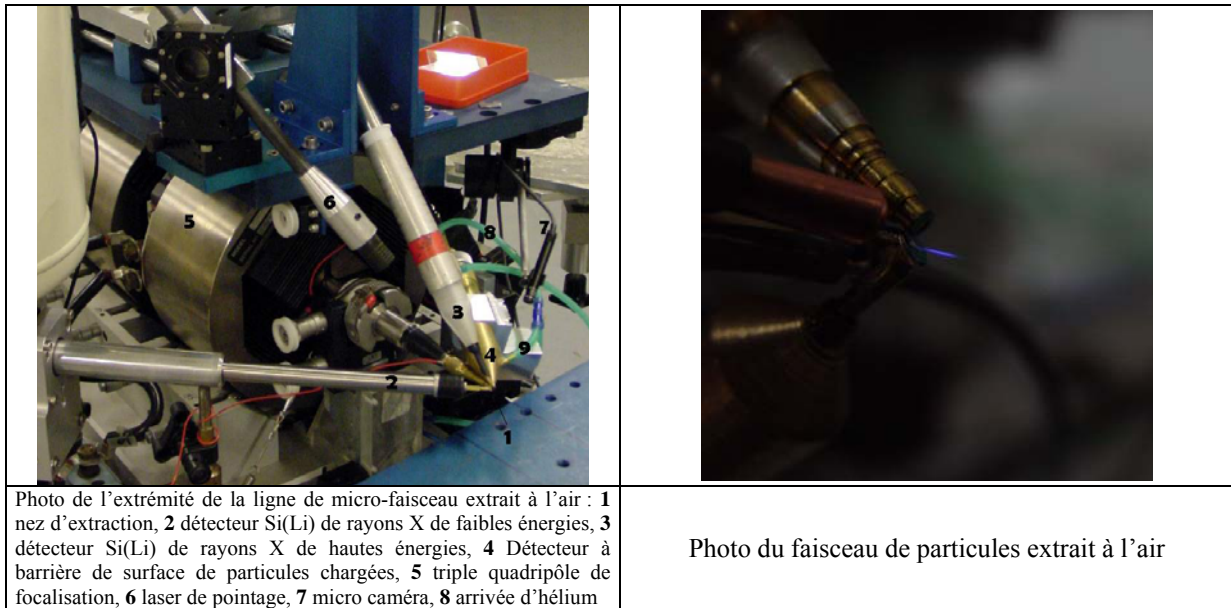


Figure 4 : Vues du dispositif de micro faisceau extrait à l'air

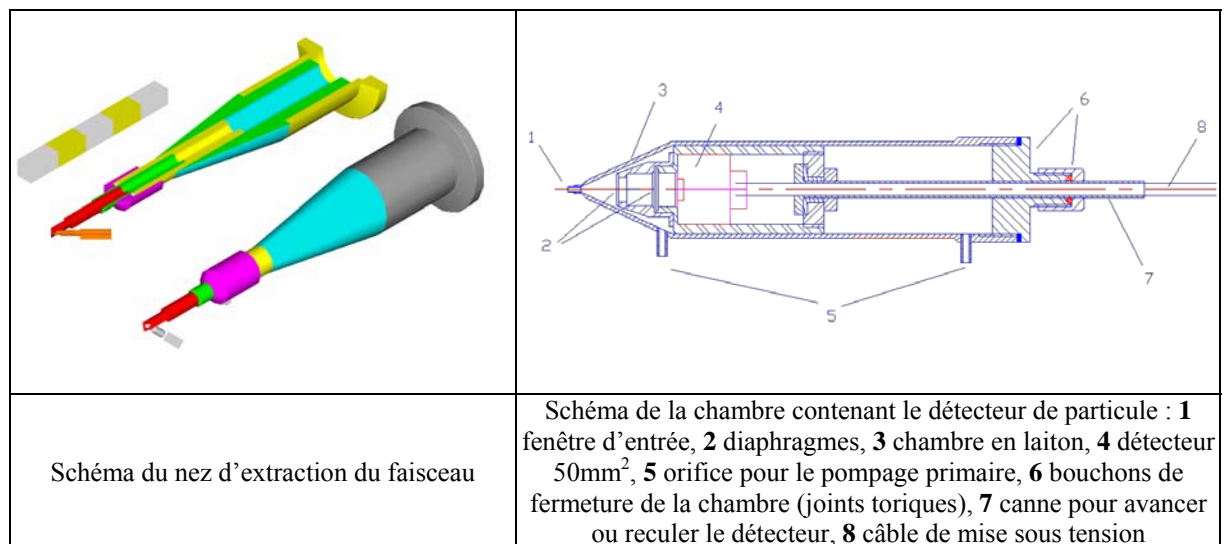


Figure 5 : Schémas techniques du nez d'extraction et de la chambre du détecteur de particules chargées

1.4 Le PIXE

L'émission de photons X induite par particules – PIXE – est une méthode puissante pour l'analyse élémentaire. Le principe physique qui régit cette technique est très semblable aux autres méthodes de fluorescence comme la fluorescence X ou l'analyse des photons X produits par un faisceau d'électrons pratiquée dans un microscope électronique à balayage (MEB) par exemple. L'analyse tire partie des interactions entre le faisceau incident et le cortège électronique des atomes constituant l'échantillon.

Le processus peut se décomposer en trois étapes (cf. Figure 6) :

- impact du faisceau d'ions et ionisation des couches profondes de l'atome cible ;
- comblement de la lacune ainsi formée par un électron des couches externes ;
- évacuation de l'excédent d'énergie par l'émission d'un photon X d'énergie caractéristique.

En effet l'énergie du photon émis est liée au numéro atomique Z de l'élément considéré par la loi de Moseley :

$$E=C(Z-s)^2 \quad (1)$$

où C est une constante différente pour chaque série spectrale et s une constante proche de 1. Plusieurs facteurs vont contrôler la qualité de l'analyse, certains dépendant des matériaux analysés, d'autres du système de détection et enfin certains du faisceau d'ions utilisé :

- la production de rayons X ou section efficace d'ionisation ;
- la production de bruit de fond ;
- la profondeur analysée.

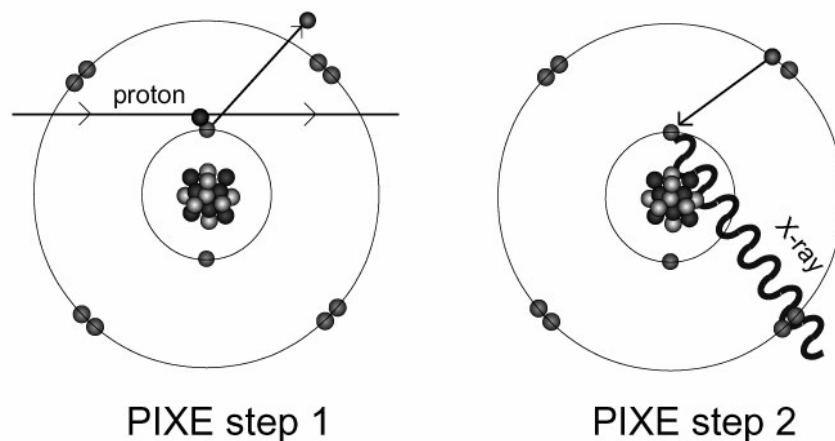


Figure 6 : Schéma de principe de la méthode PIXE

La production de rayons X dépend à la fois de l'énergie et de la nature du faisceau d'ions utilisé ainsi que des numéros atomiques des éléments présents dans la cible (cf. Annexe 1).

Dans une expérience type de PIXE les particules incidentes utilisées sont des protons de 2 à 3 MeV, les photons X produits sont détectés au moyen d'un détecteur en silicium dopé au lithium – Si(Li). La plus faible énergie détectable par ce type de détecteur est d'environ 1 keV (pour un détecteur muni d'une fenêtre d'entrée adaptée) ainsi tous les éléments de numéro atomique supérieur à 11 peuvent être détectés au moyen de leurs raies K ou L (voire M pour les éléments très lourds). Cette technique est extrêmement sensible grâce à la très forte efficacité de la production de photons X, et permet ainsi des mesures très rapides (quelques minutes). De plus le bruit de fond très faible en comparaison, par exemple, avec un faisceau excitateur d'électrons (facteur d'environ 1800), augmente la sensibilité et abaisse les limites de détection à des niveaux de l'ordre de 1 à 10 ppm. La Figure 7 présente une comparaison des spectres obtenus sur un échantillon de cuivre au moyen d'un faisceau d'électrons et d'un faisceau de protons. La composante principale du bruit de fond du spectre obtenu avec le faisceau d'électrons est le rayonnement de freinage (*Bremsstrahlung*) des électrons incidents dans la matière. Tandis que le bruit de fond du spectre obtenu avec un faisceau de protons peut être décomposé en deux parties principales : à basse énergie le bruit de fond provient du rayonnement de freinage des électrons secondaires (en nombre très inférieur par rapport aux électrons incidents du premier cas) et à plus forte énergie la composante principale est alors le rayonnement de freinage des protons qui est beaucoup plus faible que celui des électrons. Ces caractéristiques font du PIXE une méthode très adaptée à la recherche de traces. Bien que l'analyse quantitative ne constitue pas un problème simple compte tenu des effets de matrice complexes, le développement de logiciels, comme GUPIX (Maxwell *et al.* 1989) qui est le plus utilisé, permet la quantification de la composition d'un échantillon avec une erreur inférieure à 5% (Moretto *et al.* 2003).

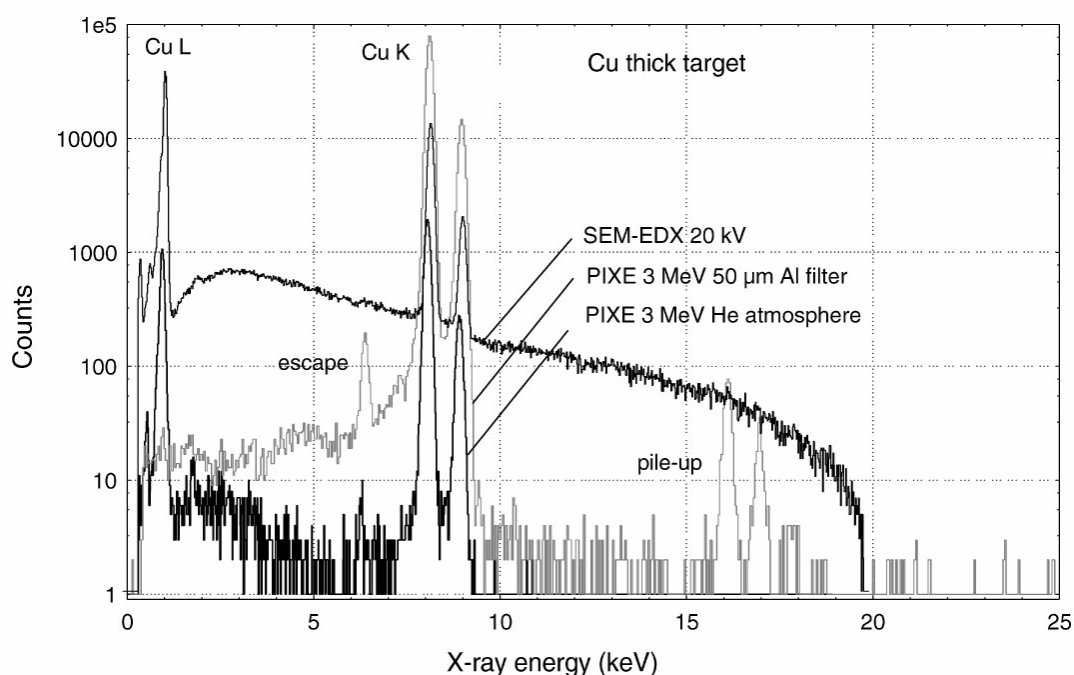


Figure 7 : Comparaison d'un spectre PIXE avec ou sans filtre et d'un spectre obtenu par l'analyse en énergie des rayons X produits par le faisceau d'électrons d'un MEB

Les meilleures sensibilités sont obtenues avec un faisceau de protons de 3 MeV, en effet en dessous de cette énergie les sections efficaces d'ionisation chutent (une diminution de 1 MeV de l'énergie du faisceau va abaisser d'un facteur 10 la production de photons X pour un élément de Z moyen) et au-dessus de cette énergie deux facteurs vont contribuer à augmenter le bruit de fond :

- la production de photons gamma sur les éléments légers va conduire à cause de l'effet Compton à l'apparition d'un bruit de fond plat dans tout le spectre X ;
- le bruit de fond produit par le *Bremsstrahlung* des électrons secondaires va également détériorer les limites de détection des éléments plus légers que le fer.

Il est important également lorsqu'on réalise des analyses superficielles et surtout lorsqu'il s'agit d'objets archéologiques dont la surface a pu être modifiée, de se préoccuper de la profondeur analysée. Le Tableau 2 donne une idée de la profondeur d'où proviennent 95% du signal PIXE pour différents faisceaux et différentes matrices.

Tableau 2 : Profondeurs en microns, d'où proviennent 95% du signal PIXE en fonction de la matrice et du faisceau, obtenues par simulation à l'aide du logiciel SRIM (Ziegler *et al.* 1985)

| | | Cu K | Sn K | Ag K | Au L | Zn K |
|-----------------------|----------------|------|------|------|------|------|
| Matrice de Cuivre | p 3 MeV | 18.5 | 19.0 | 18.6 | 8.6 | 19.1 |
| | α 6 MeV | 6.5 | 6.4 | 6.4 | 5.2 | 6.6 |
| Matrice de cuprite | p 3 MeV | 24.8 | 24.8 | 24.5 | 13.1 | 25.3 |
| | α 6 MeV | 8.4 | 8.3 | 8.2 | 7.1 | 8.5 |

On peut remarquer la différence de profondeur de la provenance du signal en fonction des éléments présents dans une même matrice. Le cas de l'or dans une matrice de cuivre est typique car le cuivre absorbe de façon sélective les photons X émis par l'or, seuls les photons produits près de la surface peuvent alors sortir de l'échantillon pour être ensuite détectés.

Nous verrons dans la suite de ce mémoire (Chapitre 3) que les patines intentionnelles antiques de type bronze noir dont l'analyse nous a préoccupés ont une épaisseur comprise entre 5 et 10 μm . L'analyse quantitative de telles couches avec un faisceau de protons de 3 MeV est impossible car le signal provenant du substrat est beaucoup trop important (seulement 50% du signal provient de la couche). Nous avons travaillé pendant cette thèse avec un faisceau d'alpha de 6 MeV qui permet une analyse sur des profondeurs plus adaptées à ces problématiques (cf. § 1.8).

1.5 La Spectrométrie de Rétrodiffusion Rutherford (RBS)

La spectrométrie de rétro-diffusion élastique Rutherford – RBS – est une méthode d'analyse par faisceau d'ions qui repose sur l'interaction coulombienne (électrostatique) entre les particules incidentes, en général un faisceau d'ions légers H^+ , $^4\text{He}^{2+}$, $^3\text{He}^{2+}$ d'énergie de l'ordre de quelques MeV, et les noyaux des atomes qui composent les couches superficielles de la cible à analyser (cf. Figure 8). La détection et l'analyse en énergie des particules qui sont diffusées par la cible dans une direction donnée permettent d'identifier les masses des atomes composant la cible, leurs concentrations et leur répartition en profondeur.

Lorsqu'un faisceau de particules pénètre la matière, les différentes interactions provoquent une perte d'énergie moyenne de l'ensemble des particules du faisceau, une petite partie de ces particules, celles dont le paramètre d'impact est faible (inférieur à la somme des rayons nucléaires des deux noyaux considérés) interagissent avec les noyaux des atomes de la

cible² (Chu *et al.* 1978). Si on considère que l'énergie des particules incidentes est suffisamment faible pour que la distance entre les deux noyaux reste plus grande que les distances caractéristiques des forces nucléaires, la collision est alors le résultat uniquement de l'interaction entre les champs coulombiens respectifs des deux particules. L'énergie de la particule détectée est alors uniquement fonction de la masse du noyau cible ainsi que de la profondeur à laquelle a eu lieu la collision, puisque tout trajet dans la matière induit une perte d'énergie proportionnelle à la quantité de matière traversée.

On comprend ainsi comment la RBS peut permettre à la fois d'identifier les atomes constitutifs de l'échantillon ainsi que leur répartition en profondeur.

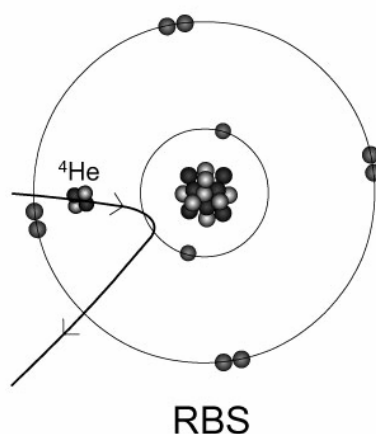


Figure 8 : Schéma de principe de la méthode RBS

Les principes physiques qui régissent les interactions ainsi que les grandeurs nécessaires à la compréhension et à l'analyse des spectres obtenus sont détaillés dans l'Annexe 2, nous n'en rappellerons ici que les résultats les plus importants.

L'énergie des particules rétrodiffusées dépend de la masse des particules cibles par le facteur cinématique K , que l'on peut calculer pour chaque atome, pour un angle de rétrodiffusion donné. De ce facteur cinématique dépend la résolution en masse de la technique (la capacité à différencier les masses) et on peut montrer d'une part qu'il est plus facile de différencier les éléments légers entre eux que les éléments lourds, et d'autre part que la résolution en masse augmente avec la masse de la particule incidente, ce qui explique pourquoi on préfère utiliser des particules alpha plutôt que des protons pour des mesures RBS.

² Expérience de Rutherford de bombardement d'une fine cible d'or au moyen de particules α émises par une source d'Americium 241 en 1910.

On peut également calculer la probabilité d'interaction entre deux particules, appelée section efficace de réaction, dans les cas où l'interaction est de nature purement coulombienne, c'est la formule de Rutherford. Cette équation permet de montrer que la section efficace

- est proportionnelle à Z_1^2 ce qui implique que le rendement est 4 fois supérieur avec un faisceau d'hélium qu'avec un faisceau de protons ;
- est proportionnelle à Z_2^2 ce qui implique que le rendement est d'autant plus important que la cible est lourde ;
- est proportionnelle à $1/E_0^2$ ce qui implique que le rendement augmente quand on utilise des faisceaux de plus faible énergie.

Avec Z_1 et Z_2 respectivement les numéros atomiques du projectile et de l'atome cible et E_0 l'énergie du faisceau incident.

De la connaissance de cette section efficace dépend la mesure des concentrations des différents éléments présents dans la cible. Cette section efficace n'est plus valable dans le cas de faisceaux de protons d'énergie supérieure à 1 MeV et de faisceaux d'He d'énergie supérieure à 3 MeV sur les éléments légers ($Z < 15$) à cause des effets non négligeables des interactions nucléaires. Il faut donc alors utiliser des sections efficaces expérimentales. Cette difficulté supplémentaire présente cependant l'avantage d'augmenter de manière significative les limites de détection de la méthode pour les éléments légers.

On présente également en annexe 2 les principes du calcul de la distribution en profondeur des différents éléments dans le cas d'une cible fine. Dans le cas d'une cible épaisse les signaux provenant des différents éléments se superposent, il est donc nécessaire d'identifier les différentes contributions du spectre. L'utilisation d'un logiciel de traitement devient donc indispensable pour une exploitation quantitative des données.

Les logiciels les plus couramment utilisés (comme le logiciel SIMNRA (Mayer 1997-1998) que nous avons utilisé) sont des logiciels de simulation. Leur principe de fonctionnement est le suivant :

L'utilisateur rentre dans le logiciel tous les paramètres expérimentaux ainsi qu'une cible virtuelle formée de couches successives discrètes, données à partir desquelles le logiciel va simuler un spectre RBS. C'est à l'utilisateur d'assurer la meilleure correspondance possible entre les spectres expérimentaux et les spectres simulés. Cette correspondance est uniquement visuelle, le logiciel ne prenant pas en compte les données expérimentales, ce qui implique une

incertitude liée à l'utilisateur. De plus il n'existe pas de solution unique à la déconvolution des signaux, il est donc nécessaire d'avoir le plus d'informations possibles sur un échantillon pour exploiter les résultats de l'analyse RBS. Enfin la nécessité de décrire la cible comme une succession de couches discrètes peut rendre délicate l'interprétation de certaines données comme la description de profils de diffusion.

1.6 L'analyse par réactions nucléaires NRA

L'observation directe de réactions nucléaires – NRA – est une technique d'analyse par faisceau d'ions basée sur la détection des photons γ ou des particules chargées produits lors de réactions nucléaires entre les particules du faisceau incident et certains noyaux composant la cible (cf. Figure 9).

Ces réactions ont en général lieu avec des éléments légers comme H, Li, B, C, N, O, F, Na, Mg, Al, Si, P, S. En effet pour que se produise une réaction nucléaire il faut que la particule incidente ait suffisamment d'énergie pour surmonter la barrière coulombienne du noyau cible, barrière dépendant du numéro atomique de l'élément. Elles sont, en général, induites par des particules légères (p, d, ^3He , ^4He) et quelquefois par des particules plus lourdes à condition d'augmenter de manière conséquente leur énergie cinétique.

L'analyse en énergie des photons gamma permet d'identifier les masses atomiques des éléments légers présents dans la cible, et d'en mesurer la concentration, tandis que l'analyse en énergie des particules chargées permet de mesurer la répartition en profondeur en tirant partie de la perte d'énergie de la particule produite, lors de son trajet de sortie de la cible.

L'analyse des particules chargées repose sur les mêmes grandeurs que la RBS à savoir la section efficace de réaction et les facteurs de perte d'énergie.

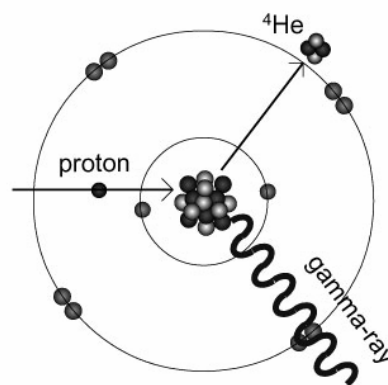


Figure 9 : Schéma de principe d'un exemple de la méthode NRA

Les interactions à la base de ces réactions n'ayant pas de forme analytique connue, les sections efficaces de réaction contrairement à la RBS ne peuvent être qu'expérimentales. Les facteurs d'arrêt par contre se calculent de la même façon.

Une réaction nucléaire peut se décrire de la façon suivante (cf. Figure 9) : une particule incidente A d'énergie E_1 rentre en collision avec une particule B considérée au repos. Si l'énergie E_1 est suffisamment grande pour surmonter la barrière coulombienne (champ de répulsion électrostatique) ce sont les forces nucléaires qui régiront l'interaction entre ces deux particules. Cette interaction peut être schématisée par la création d'un noyau instable de transition dont la durée de vie est variable mais de l'ordre de 10^{-17} s ; la désexcitation de ce noyau produit deux particules : une particule légère C de masse M_3 et de vitesse v_3 et une particule plus lourde D de masse M_4 et de vitesse v_4 qui constitue le noyau résiduel. Celui-ci peut être soit dans son état fondamental soit dans un état excité et sa désexcitation produira alors par la suite un photon γ . Cette réaction peut alors s'écrire B(A,C)D.

Les réactions possibles entre les particules sont connues et tabulées ainsi que la valeur des énergies des particules produites lors de ces réactions (Trocellier *et al.* 2001).

On peut classer les réactions nucléaires en trois catégories en fonction de la nature du noyau résiduel et de la particule émise :

- la diffusion inélastique $A(a,a'\gamma)A$ avec Q (chaleur de réaction) = 0 et le noyau résiduel formé dans un état excité par exemple $^{32}\text{S}(p,p'\gamma)^{32}\text{S}$;
- la capture radiative $A(a,\gamma)B$, par exemple $^{27}\text{Al}(p,\gamma)^{28}\text{Si}$;
- le transfert de nucléon $A(a,b)B$, que l'on peut diviser en deux sous-catégories : les réactions d'épluchage (*stripping*) où l'ion incident est littéralement en partie déshabillé, par exemple $^{16}\text{O}(d,p)^{17}\text{O}$ et les réactions de capture (pick-up) où des nucléons du noyau sont arrachés, par exemple $^{18}\text{O}(p,\alpha)^{15}\text{N}$.

1.6.1 La détermination des profils de concentration

La détermination des profils de concentration dans la cible analysée peut s'effectuer de deux façons :

- on utilise une réaction nucléaire dont la fonction d'excitation varie peu en fonction de l'énergie, l'analyse est alors effectuée à une énergie incidente donnée, le profil ainsi obtenu est comme en RBS le produit de convolution du profil de concentration par la variation de la

section efficace, les logiciels de dépouillement comme SIMNRA permettent d'en déduire de façon simple le profil de concentration ;

- on utilise une propriété des sections efficaces de certaines réactions nucléaires qui pour une énergie donnée présentent un pic souvent fin et très intense appelé résonance. Le nombre de particules produites est alors mesuré en fonction de l'énergie incidente (on fait varier l'énergie du faisceau à partir de E_r l'énergie à laquelle se produit la résonance). La résonance se manifeste alors à différentes profondeurs sous la surface de la cible.

Un des nombreux avantages des réactions nucléaires est la spécificité aux différents isotopes d'un même élément. On verra dans la suite de ce mémoire qu'on peut tirer parti de cette particularité pour regarder par exemple des effets de diffusion d'un élément particulier.

La description de ces méthodes permet de se rendre compte de la très grande adaptabilité des IBA à différentes problématiques d'analyse des matériaux. La suite de ce chapitre consacrée aux développements expérimentaux réalisés pendant ce travail démontre que cette particularité des IBA peut être encore renforcée par l'utilisation de dispositifs expérimentaux adaptés.

1.7 Les NRA pour le profilage isotopique, l'exemple de ^{18}O

Comme nous avons pu le voir au paragraphe 1.6, un des avantages de l'observation directe des réactions nucléaires est leur sensibilité aux différents isotopes d'un même élément.

Cette caractéristique peut être utilisée pour étudier le transport d'un élément particulier en se servant d'un isotope donné de cet élément comme traceur.

Dans l'étude de l'oxydation haute température des bronzes qui constitue la deuxième partie de ce mémoire, la vitesse de diffusion de l'oxygène ainsi que la position de la couche en formation sont d'une importance cruciale pour la compréhension des mécanismes de croissance des couches d'oxydes. Sur les trois isotopes stables de l'oxygène, ^{18}O est un isotope mineur avec une proportion naturelle de 0.204% tandis que l'isotope majeur ^{16}O est présent naturellement à 99.76%. Cette différence entre ^{16}O et ^{18}O en proportion naturelle ainsi que l'existence d'une réaction nucléaire $^{18}\text{O}(p,\alpha)^{15}\text{N}$ permet de suivre le transport de cet isotope, après une oxydation en partie sous ^{18}O , sous certaines conditions que nous détaillerons par la suite.

1.7.1 Principe

La courbe de section efficace d'excitation de ^{18}O présentée en Figure 10 présente une particularité dont nous avons déjà parlé au paragraphe 1.6 à savoir une résonance à 629 keV, elle présente également un plateau avec une section efficace non négligeable entre 780 et 630 keV. Elle permet donc l'analyse sous deux formes : soit une mesure du profil par déplacement de la résonance dans l'échantillon, en filtrant les particules rétrodiffusées (filtre de kapton de 13 μm) et en intégrant le pic de particules issues de la réaction nucléaire pour chaque énergie, soit par une mesure unique à 780 keV en analysant en énergie les produits de la réaction (protons rétrodiffusés et alpha issus de la réaction nucléaire) et en s'affranchissant des variations de la section efficace par simulation du spectre obtenu au moyen de logiciels de type SIMNRA.

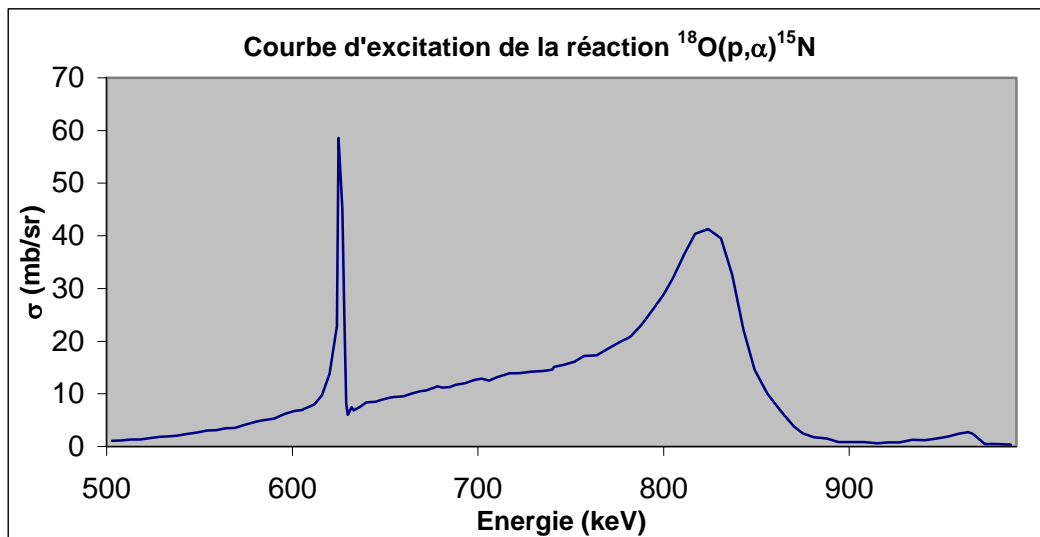


Figure 10 : Courbe d'excitation correspondant à la réaction $^{18}\text{O}(p,\alpha)^{15}\text{N}$. Source: G. Amsel and D. Samuel, *Anal. Chem.*, 39(1967) 1689

Liu et al (Liu *et al.* 1998) ont réalisé une étude très complète en comparant les résolutions et les profondeurs d'analyses respectives de chacune de ces méthodes, nous n'en rappellerons ici que les principaux résultats.

L'inconvénient majeur de l'analyse en énergie du spectre sans utiliser de filtre est la différence en terme de taux de comptage entre les particules rétrodiffusées et les particules issues de la réaction nucléaire. En effet si on veut obtenir une bonne statistique sur le signal des alpha on est contraint de travailler à des courants relativement importants ce qui provoque

un phénomène important d'empilement (pile-up³), pile-up qui peut se superposer à la partie basse du spectre des particules alpha (cf. Figure 11). Il est donc nécessaire d'utiliser une électronique adaptée avec une bonne réjection d'empilement ainsi qu'un détecteur avec un faible angle solide.

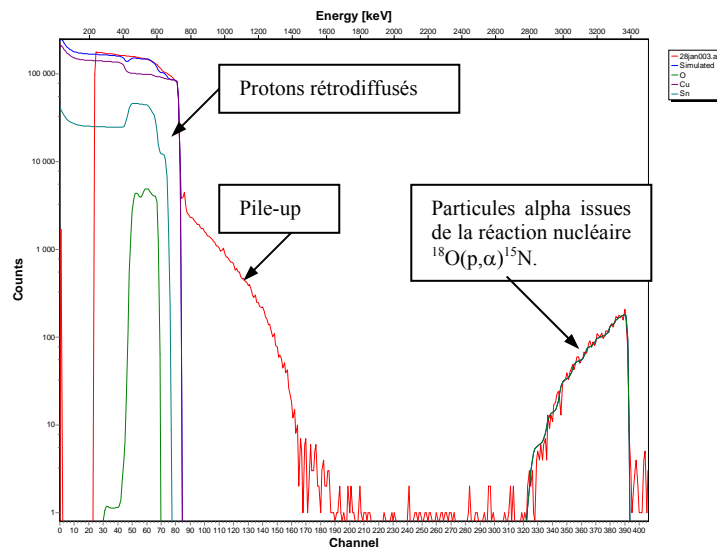


Figure 11: Spectre obtenu sur un échantillon de bronze oxydé sous ^{18}O , avec un faisceau de protons de 800 keV. L'axe des ordonnées est en coordonnées logarithmiques.

Pour ce qui est de l'analyse par résonance le principal inconvénient est la nécessité d'effectuer un balayage en énergie ce qui est beaucoup plus long pour obtenir un profil.

En terme de profondeur d'analyse, l'analyse par résonance ne permet une profondeur d'analyse que de l'ordre de 1 μm . En effet les particules alpha émises à la surface à 3,4 MeV perdent 70% de leur énergie dans un filtre de 13 μm de kapton et arrivent au détecteur avec seulement 1 MeV d'énergie détectable, des particules produites à une profondeur de 1 μm n'ont plus après le filtre que 0.05 MeV d'énergie détectable.

Dans l'analyse en énergie la profondeur analysable ne dépend que de la largeur en énergie analysable des particules alpha (en effet les particules alpha d'énergie inférieure à 1 MeV ne peuvent pas être différenciées des particules rétrodiffusées cf. Figure 11) la profondeur analysable est donc de l'ordre de 3 μm pour un faisceau incident de 780 keV.

³ Artéfact présent sur les spectres dû à l'imperfection des instruments de détection : quand deux particules (cela se produit également pour la détection des photons) arrivent dans le détecteur séparées par un intervalle de temps inférieur à la constante choisie elles apparaissent sur le spectre comme si une particule d'énergie égale à la somme de l'énergie des deux particules avait été détectée.

Pour ce qui est de la résolution en profondeur dans le cas de l'analyse par résonance, elle peut s'écrire sous la forme :

$$\Delta X = \frac{\left((2.355\sigma_a)^2 + \Gamma^2 + \Delta E^2 \right)^{1/2} \cos\theta}{dE/dX}$$

Avec σ_a la déviation standard de la dispersion en énergie du faisceau incident à une profondeur donnée, Γ est la largeur intrinsèque de la résonance, ΔE la largeur de la distribution en énergie du faisceau incident, dE/dX le pouvoir d'arrêt des ions incidents et θ l'angle entre la direction du faisceau incident et la normale à la surface de l'échantillon.

Pour l'analyse en énergie des produits de réaction, la résolution en profondeur peut s'écrire sous la forme :

$$\Delta X = \frac{\left[(\Delta E^2 + \Delta E_i^2) \left(\frac{dE_\alpha}{dE_p} \right)^2 + \Delta E_g^2 + \Delta E_d^2 + \Delta E_\alpha^2 \right]^{1/2} \cos\theta}{dE_\alpha/dX}$$

Avec ΔE la largeur de la distribution en énergie du faisceau incident, ΔE_i et ΔE_α les largeurs à mi-hauteur de la dispersion en énergie respectivement des protons incidents et des particules alpha. Le facteur de conversion d'énergie dE_α/dE_p est déterminé par la cinématique et ne dépend que de la géométrie. ΔE_g et ΔE_d sont les facteurs d'élargissement en énergie dus respectivement à la géométrie et au détecteur.

Avec ces données on peut donc calculer pour les deux méthodes la résolution en profondeur : pour l'analyse par résonance elle est d'environ 25 nm pour l'extrême surface et de 80 nm à une profondeur de 1 μm . Pour l'analyse en énergie des produits de la réaction elle est de 40 nm pour l'extrême surface et de 55 nm à une profondeur de 1 μm .

Considérant que nos couches enrichies en ^{18}O pouvaient faire a priori plus du micron, que le gain en résolution de la méthode par résonance n'étant valable que pour les 200 premiers nanomètres, et également le considérable gain de temps de la méthode d'analyse en énergie sans filtre des produits de réaction, nous avons choisi cette dernière méthode pour tracer le parcours de ^{18}O dans des couches d'oxydes de cuivre formées à haute température.

1.7.2 Chambre à vide

Bien que la majorité des analyses sur l'accélérateur AGLAE soit conduite en faisceau extrait, quelques cas nécessitent une analyse sous vide. Dans le cas du profilage de ^{18}O , ni la fragilité des échantillons ni leur nombre important n'exigeait l'utilisation du faisceau extrait. Par ailleurs la dispersion en énergie du faisceau inhérente à l'extraction à l'air du faisceau

risquait de dégrader inutilement la résolution en profondeur de l'analyse. Nous avons donc décidé d'effectuer les analyses sous vide.

La chambre d'analyse située sur une ligne de faisceau à 45° présentait certains inconvénients : son grand volume rendait l'obtention d'un vide de bonne qualité difficile et lente et elle n'était pas équipée d'un dispositif de micro-faisceau.

Son remplacement avait été décidé, et cette campagne de réactions nucléaires a été un des facteurs déclencheurs de la décision de s'équiper d'une nouvelle chambre.

La nouvelle chambre à vide d'AGLAE devait répondre à un certain nombre de critères :

- elle devait pouvoir s'adapter sur la ligne de micro faisceau afin de pouvoir effectuer des cartographies avec la meilleure résolution latérale possible. Cependant comme cette ligne est majoritairement utilisée pour le faisceau extrait cette nouvelle chambre devait pouvoir être mise en place et s'escamoter dans les meilleurs délais. Nous avons donc opté pour une chambre de petite taille ;

- elle devait également permettre soit l'analyse sous vide soit l'analyse en atmosphère contrôlée, en adaptant un nez d'extraction à l'intérieur de la chambre, puis en utilisant l'étanchéité de la chambre pour mettre l'échantillon sous l'atmosphère choisie ;

- elle devait être munie d'un porte échantillon pouvant se déplacer dans les trois directions de l'espace et disposant d'une rotation (axe vertical) et cela de façon motorisée. La petite taille de la chambre interdisant l'introduction de platine de déplacement motorisée à l'intérieur il a été décidé de se servir des déplacements du chevalet de positionnement du faisceau extrait en concevant un système de liaison avec le porte-échantillon de la chambre ;

- elle devait pouvoir être utilisée pour toutes les techniques IBA et donc pouvoir être munie de différents détecteurs selon les cas : un détecteur Si(Li) de photons X, un détecteur HpGe de photons γ , un détecteur annulaire de particules (pour les grands angles de détection) et un autre détecteur de particules monté sur une rotation pour régler l'angle de détection ;

- elle devait être équipée d'un pompage efficace pour une plus grande facilité et rapidité d'utilisation (mise sous vide en ½ heure) ;

- elle devait être munie d'un couvercle transparent pour une bonne visibilité.

Pour pouvoir répondre à tous ces critères, nous avons donc décidé de concevoir et de fabriquer notre modèle plutôt que d'acheter un modèle commercial qui n'aurait pas répondu pleinement à nos attentes.

Nous vous présentons en Figure 12 et Figure 13 la chambre telle qu'elle a été réalisée et qui répond à tous les critères mentionnés ci-dessus.

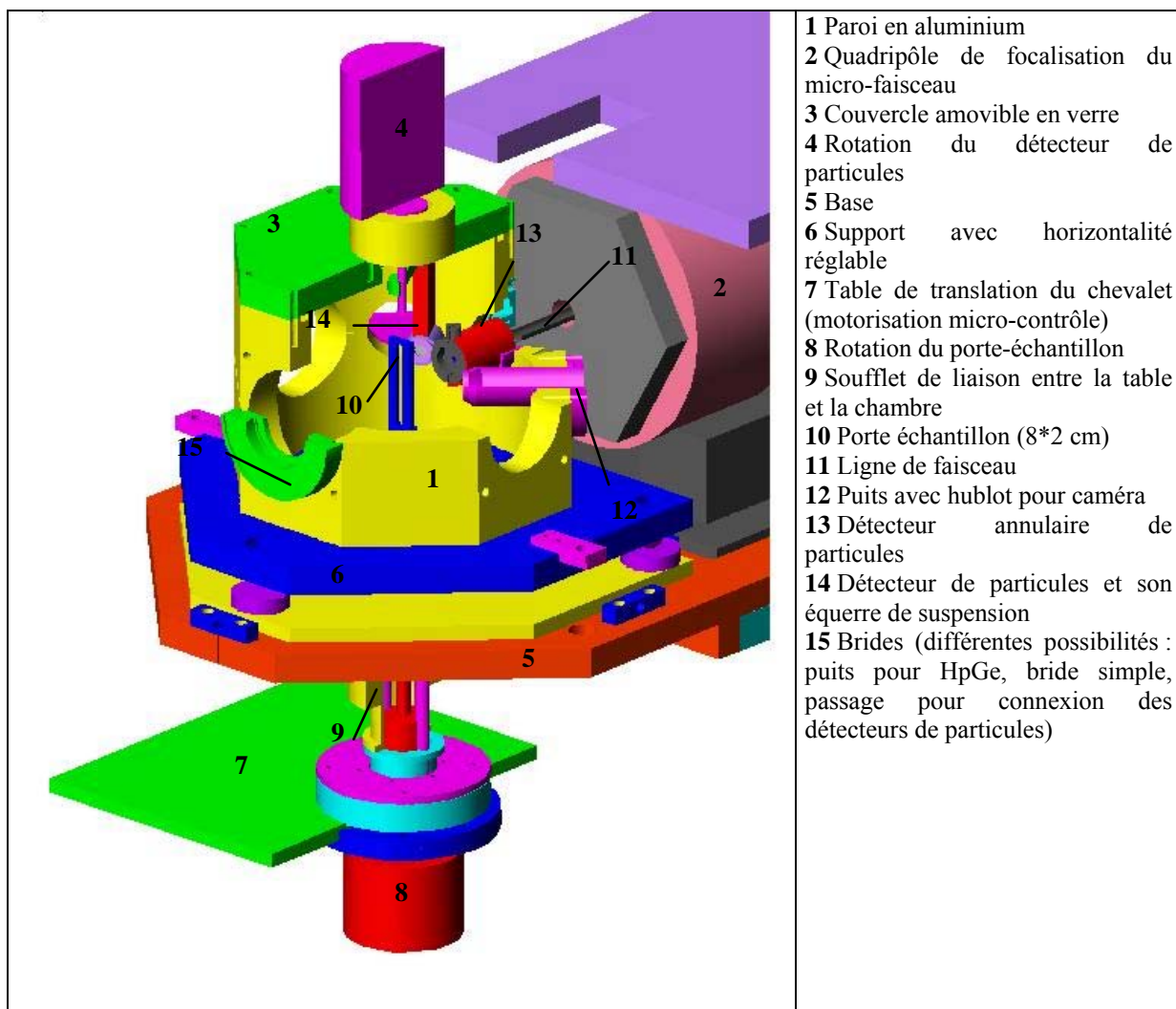
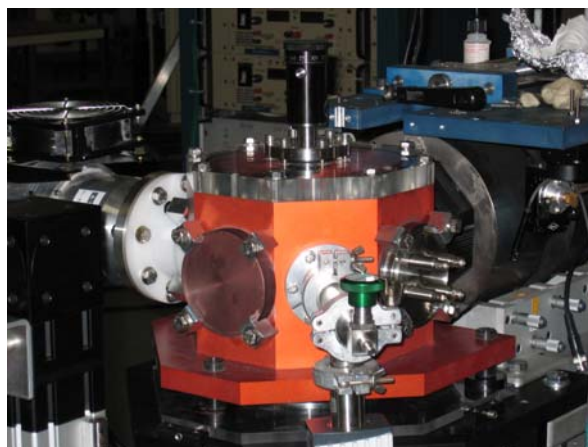


Figure 12 : Schéma technique de la mini-chambre à vide



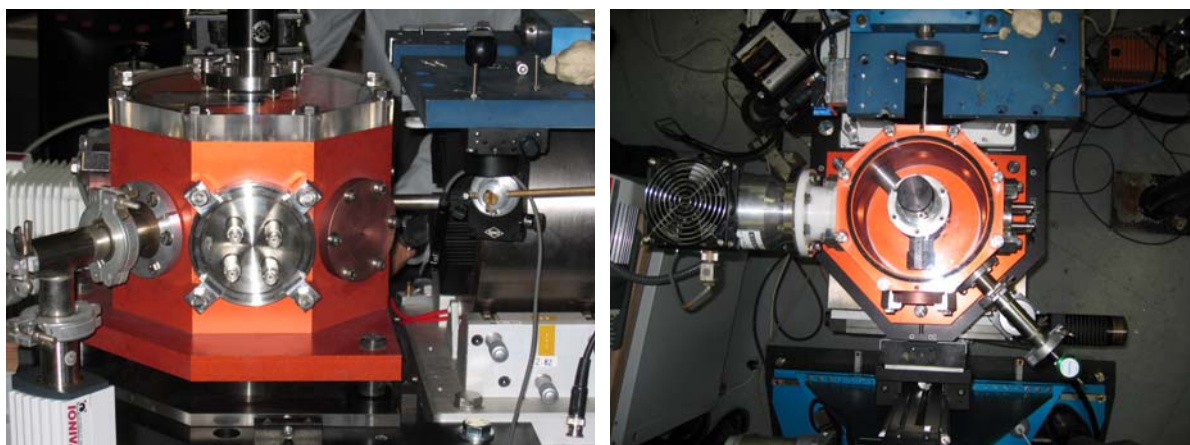


Figure 13 : Vues de la mini-chambre à vide

1.8 Le faisceau d' ${}^4\text{He}^{2+}$ à 6 MeV

1.8.1 Problématique

Une des problématiques de cette thèse est d'analyser avec la plus grande précision possible, par des méthodes non destructives, les patines intentionnelles sur des objets antiques. Les patines telles que nous les définissons sont des couches, le plus souvent oxydées, d'épaisseur variable entre 1 et plus de 15 μm , formée par traitement chimique et/ou thermique, pouvant avoir subi des modifications durant la période d'abandon de l'objet avant sa redécouverte. Les éléments présents dans ces couches peuvent donc avoir trois origines : l'alliage de base, le réactif qui a permis la formation de la couche ou l'environnement.

Un protocole d'étude de ce type de couche avait été développé lors de sa thèse par Evanthia Ioannidou (Ioannidou 1999) et consistait en deux mesures successives, une sous faisceau de protons de 3 MeV où on enregistre le signal PIXE et RBS et l'autre sous faisceau de deutons de 2,2 MeV en utilisant les réactions nucléaires suivantes : ${}^{16}\text{O}(\text{d},\text{p}){}^{17}\text{O}$, ${}^{12}\text{C}(\text{d},\text{p}){}^{13}\text{C}$, ${}^{14}\text{N}(\text{d},\text{p}){}^{15}\text{N}$ qui permettait de tracer le profil en profondeur des éléments légers.

Nous avons été amenés à faire évoluer ce protocole pour pallier ses défauts tout en conservant ces deux objectifs : une analyse élémentaire de la patine et un profil en profondeur des éléments lourds et légers.

L'analyse élémentaire par un faisceau de protons de 3 MeV bien que très efficace dans la majorité des problématiques d'analyse d'objets du patrimoine, présente dans le cas de l'analyse des patines intentionnelles sur les objets en métal un défaut majeur : c'est la

profondeur analysée. En effet comme nous l'avons vu au paragraphe 1.4, 95% du signal recueilli proviennent des 15 premiers microns de la couche, or les patines, bien que parfois plus épaisses, ont le plus souvent de 5 à 10 μm d'épaisseur. Le signal du substrat est alors trop important par rapport au signal provenant de la couche et on ne peut se prononcer de façon quantitative pour les éléments présents à la fois dans la couche et dans le substrat, à savoir tous les éléments métalliques, de plus l'importance du signal de ces éléments métalliques (augmenté par le signal du substrat) peut cacher d'autres éléments présents uniquement dans la couche et qui pourraient se révéler être les traceurs d'une recette particulière.

Il fallait donc trouver un moyen de réduire la profondeur analysée.

Il existe plusieurs façons d'aborder ce problème :

- changer l'angle d'incidence du faisceau de particules, mais ceci est extrêmement difficile à contrôler lorsqu'on doit analyser des objets de forme complexe ;
- diminuer l'énergie du faisceau mais on perd en section efficace d'ionisation surtout sur les éléments lourds ;
- changer la nature des particules, pour des particules plus lourdes ($^4\text{He}^{2+}$) dont le parcours dans la matière est beaucoup plus faible, mais on perd également en section efficace d'ionisation, il faut donc en contrepartie augmenter l'énergie du faisceau. De plus, nous avons vu également, au paragraphe 1.5, que l'utilisation de particules plus lourdes améliorerait grandement la résolution en masse lors de mesures RBS.

Ce défaut de résolution en masse était également une des limitations du protocole mis en place par E. Ioannidou. En effet sont souvent présents dans les patines plusieurs éléments relativement lourds comme l'étain ($Z=50$), l'argent ($Z=47$), l'or ($Z=79$) et le plomb ($Z=82$) qu'il est important de pouvoir différencier entre eux, ce que ne permet pas bien la RBS sous faisceau de protons.

Nous avons donc envisagé pour l'analyse élémentaire comme pour le profilage des éléments lourds l'utilisation d'un faisceau de particules alpha.

L'analyse du PIXE sous faisceau d'alpha a déjà été utilisée spécialement dans la détection de traces légères dans des matrices plus lourdes (Beck *et al.* 2002) utilisant le fait que la section efficace d'ionisation aux niveaux K des particules alpha de faible énergie (2 MeV) est importante pour les éléments de petit numéro atomique et chute très rapidement avec l'augmentation de ce numéro. En effet la section efficace d'ionisation dépend de la vitesse relative de la particule incidente et de l'électron considéré. Or pour une même énergie

les alpha ont une vitesse deux fois plus faible que des protons. Dans notre cas où l'analyse des éléments lourds revêt une grande importance il est nécessaire de conserver des sections efficaces d'ionisation les plus importantes possible. Nous avons donc décidé de doubler l'énergie des particules incidentes et de travailler à 6 MeV qui est l'énergie maximum que peut fournir AGLAE à des particules alpha. A cette énergie on a :

$$V_{\alpha(6MeV)} = \frac{1}{\sqrt{2}} V_{p(3MeV)}$$

Ceci implique donc que l'on a une perte dans les sections efficaces d'ionisation mais cette perte est compensée par la réduction de la profondeur analysée qui est typiquement de l'ordre de grandeur de l'épaisseur des couches, et par le gain en résolution en masse dans les mesures RBS (cf. annexe 1).

Nous avons vu aussi au paragraphe 1.5 qu'à ces énergies les sections efficaces de rétrodiffusion sur les éléments légers devaient sensiblement de la section efficace de Rutherford et devenaient beaucoup plus importantes grâce aux contributions des forces nucléaires. Ceci permet d'augmenter la sensibilité du RBS aux éléments légers de façon très importante et donc de s'affranchir de l'obligation d'une mesure de réaction nucléaire pour le profilage de ces éléments, à condition de disposer de sections efficaces mesurées expérimentalement. Or les contraintes temporelles imposées lorsqu'on travaille sur des objets de musées, souvent en exposition, sont telles que le gain de temps réalisé en utilisant un seul faisceau au lieu de deux est précieux. De plus en ne choisissant qu'un faisceau, l'analyse de composition ainsi que le profilage en profondeur des éléments lourds et légers sont obtenus sur un même point d'analyse, ce qui permet de s'affranchir de la possible hétérogénéité spatiale des échantillons. Cependant la profondeur analysée pour les éléments légers par RBS, compte tenu du faible facteur cinématique de ces éléments est plus faible que par réaction nucléaire avec un faisceau de deutons (typiquement pour l'oxygène la profondeur analysée est de 3,3 μm avec un faisceau d'alpha de 6 MeV et de 9 μm avec un faisceau de deutons de 2,2 MeV).

Pour pouvoir en une seule mesure effectuer une analyse PIXE et RBS sur un même point avec un faisceau d'alpha de 6 MeV il a fallu adapter le dispositif de mesure.

Plusieurs contraintes du précédent dispositif ne répondaient pas à ce nouveau type de mesure.

La mesure des particules rétrodiffusées à un angle unique de 150° ne permet pas d'utiliser les sections efficaces données dans la littérature sur les éléments légers. Ces sections

efficaces ont en effet été mesurées à des angles variant de 165 à 175°. La mesure d'une section efficace étant extrêmement consommatrice de temps de faisceau, il était préférable de se placer à des angles où les données existent quitte à les vérifier par nous-même. De plus l'augmentation de l'angle de détection augmente la résolution en masse ce qui peut être un gain non négligeable (cf.§ 1.5).

Par ailleurs la conception du dispositif de mesure RBS présentait un faible angle solide de détection qu'il fallait optimiser pour obtenir des spectres disposant d'une statistique suffisante dans un temps de mesure plus court.

Enfin si la mesure de dose n'est pas essentielle pour les mesures en PIXE car le logiciel de dépouillement s'en affranchit en ajustant la somme des concentrations des éléments présents à 100%, elle est indispensable pour les mesures RBS surtout pour nos types d'échantillons où le substrat n'est pas connu et ne peut donc pas servir de référence. Or le système précédent générait des incertitudes sur cette mesure que nous jugions trop pénalisantes.

1.8.2 Nouveau dispositif d'extraction du faisceau et de mesure des particules rétrodiffusées

Le nouveau dispositif que nous avons décidé de développer devait répondre à plusieurs critères :

- pouvoir détecter les particules rétrodiffusées à des angles supérieurs à 170°, et ceci grâce à un détecteur à barrière de surface annulaire inclu dans le nez d'extraction, détecteur positionnable aisément et susceptible de ne pas subir des déplacements lors de l'installation ou de la mise sous vide du système (respect de la géométrie) ;
- pouvoir contrôler la dose de particules envoyée avec une erreur plus faible que le précédent ;
- pouvoir être adapté à tous les types d'expériences avec tous les faisceaux, et donc sans changer la configuration habituelle des autres détecteurs.

Construire un tel dispositif, en respectant les contraintes mécaniques et les contraintes d'encombrement rendait impossible l'utilisation d'un détecteur commercial trop encombrant. Nous avons décidé d'inclure uniquement le cristal de détection dans le nez, le nez lui-même remplissant le rôle dédié habituellement au boîtier du détecteur.

La Figure 14 présente le schéma du nouveau dispositif d'extraction du faisceau. La position du cristal et l'emplacement des contacts électriques permettant la mise sous tension du cristal ont été directement inspirés des boîtiers commerciaux.

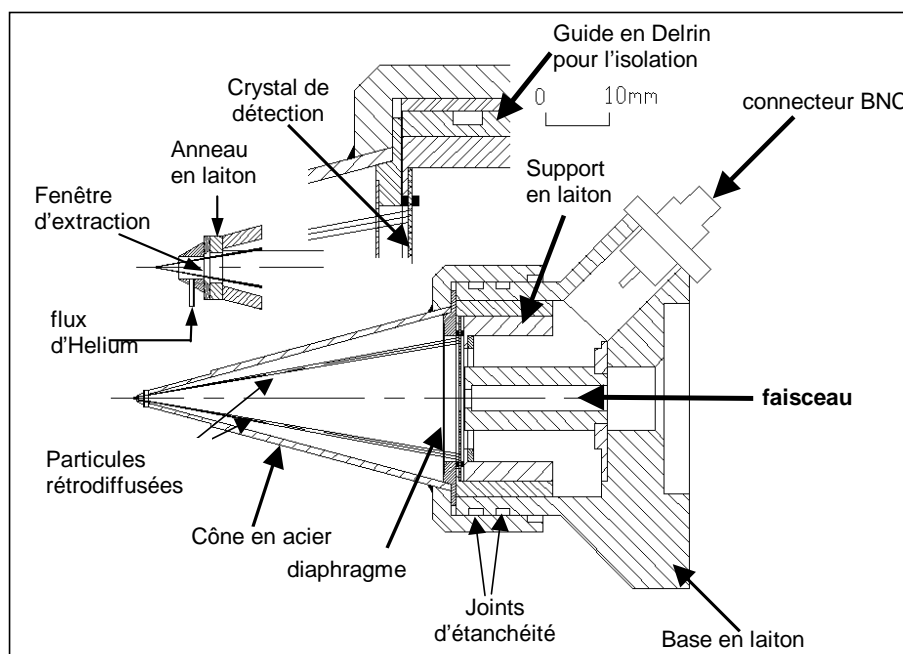


Figure 14 : schéma du nouveau dispositif d'extraction du faisceau

Le cristal est placé sur un support en laiton, le contact électrique est assuré par un élastomère conducteur, ce support est posé sur un ressort pour assurer une pression suffisante à un bon contact électrique et pour absorber les déplacements engendrés lors de la mise sous vide. Ce support est porté à la tension de fonctionnement (entre 40 et 60 V). L'autre face du cristal est connectée au moyen d'un second élastomère et d'une électrode en aluminium recouvert d'or au laiton de la base qui sert de masse au dispositif.

Le support du détecteur est isolé de la base en laiton par un guide en Delrin[®], matériau isolant qui sert également à assurer le bon placement du cristal dans sa chambre. Le cristal est également protégé sur sa face arrière contre les particules incidentes.

La distance entre le cristal et le point d'impact du faisceau étant fixée par la distance focale du quadripôle de focalisation du micro-faisceau, l'angle de détection est défini par un diaphragme que l'on place devant le cristal. Trois diaphragmes ont été fabriqués permettant de choisir entre trois angles : 170, 172, 175 degrés. Ce diaphragme protège également le détecteur contre les ondes de choc qui peuvent être provoquées par la rupture brutale du vide lors de l'éventuelle casse de la fenêtre d'extraction.

Le cristal est connecté au pré-amplificateur au moyen d'un connecteur BNC et d'un câble coaxial, le plus court possible pour réduire significativement les parasites.

Pour diminuer la perte d'énergie et le straggling lors du trajet du faisceau à la pression atmosphérique, de l'hélium est soufflé entre la fenêtre et l'objet. Pour assurer une bonne atmosphère d'hélium, ce dernier est transporté par un tube de 0,5mm de diamètre à un cône collé sur la fenêtre d'extraction qui oblige le gaz à se disperser tout le long du trajet du faisceau.

La conception de ce nouveau dispositif ne permet plus le contrôle de la dose de particules envoyée par la mesure des rayons X émis par la fenêtre.

La solution choisie a été de défléchir le faisceau périodiquement (le temps de mesure de la dose par rapport au temps de mesure de l'échantillon est réglable, une mesure de la dose d'environ 10% du temps total de la mesure a été jugée comme offrant le meilleur rapport qualité de dose sur temps perdu) sur une référence (un anneau de laiton) placée juste en avant de la fenêtre et d'envoyer le signal RBS détecté dans une autre chaîne de détection, comme le montre la Figure 15.

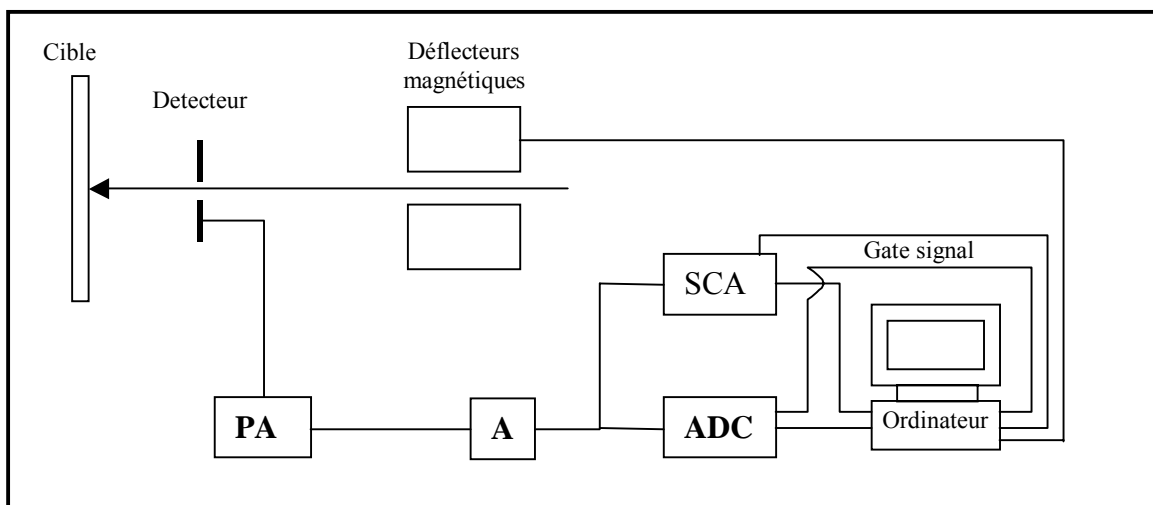


Figure 15 : Schéma de la chaîne électronique permettant la mesure de la dose et du spectre de l'échantillon

La déflexion du faisceau est assurée par les déflecteurs magnétiques de la ligne micro-faisceau, pilotés par un programme développé en langage Labview[®], le signal est envoyé après amplification à un convertisseur analogique-digital (ADC) ou à un analyseur simple canal (SCA) qui sont synchronisés au mouvement du faisceau.

Ce système permet de prendre en compte toutes les variations de courant excepté des variations plus courtes que la période de défléchissement du faisceau qui sont relativement rares.

1.8.3 Tests

Les premiers résultats de ce dispositif ont été présentés à la conférence ECAART 2004 (Mathis *et al.* 2004d) et nous n'en rappellerons ici que les points principaux. Ce dispositif répond presque totalement à nos exigences en matière de facilité de mise en place et de stabilité géométrique et mécanique, quelques améliorations apportées au prototype que nous avons présenté permettront de faciliter par exemple le changement de fenêtre lors d'une rupture.

En matière de mesure de la dose nous avons pu montrer l'amélioration qu'apportait ce système par rapport au précédent surtout en ce qui concerne son indépendance par rapport aux fluctuations du positionnement du faisceau dans la fenêtre dont dépendait fortement l'ancien système. Nous avons pu montrer que les variations entre plusieurs spectres du même échantillon étaient inférieures à 2%.

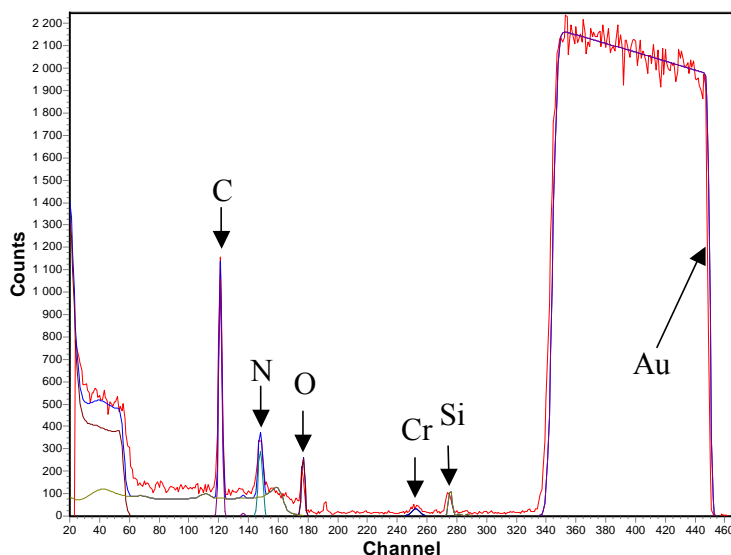


Figure 16 : Spectre expérimental et simulé d'un standard composé d'une couche d'or sur silice avec un faisceau d'alpha de 6 MeV

Enfin pour la mesure des spectres RBS, un seul inconvénient s'est manifesté lors de l'utilisation de ce nouveau système, c'est l'apparition sur les spectres de deux pics correspondant au carbone et à l'oxygène provenant de la face interne de la fenêtre d'extraction (cf. Figure 16) et provoqués par un dépôt de pollution sur la fenêtre par le

faisceau lui-même. Nous n'avons pas encore trouvé le moyen de nous affranchir complètement de cette pollution.

1.9 Mise au point d'un four pour l'étude en dynamique des cinétiques d'oxydation d'alliages métalliques à haute température

Comme nous avons pu le voir dans le descriptif de la RBS cette technique est particulièrement bien adaptée à l'étude des couches minces. Par ailleurs l'utilisation du faisceau extrait donne la possibilité d'étudier un échantillon en interaction avec son environnement (Bouquillon *et al.* 2002). Ces deux considérations ont conduit l'équipe d'AGLAE à développer des systèmes pouvant permettre l'analyse en dynamique de l'évolution d'un échantillon soumis à un processus réactif. La première étude concernant un processus d'oxydation a été effectuée par Pauline Martinetto (Martinetto *et al.* 2001) sur de la poudre de galène en utilisant un premier prototype de four afin de simuler certaines recettes de fabrication de cosmétiques antiques.

Nous avons modifié et amélioré ce système afin de pouvoir l'utiliser pour l'étude de l'oxydation thermique des alliages cuivre-étain (Mathis *et al.* 2004e). En effet il était nécessaire de pouvoir analyser un échantillon massif, d'atteindre des températures de l'ordre de 700°C mesurées avec une précision de l'ordre du degré et de maintenir cette température dans un intervalle le plus faible possible pendant des durées de l'ordre de deux heures.

L'étude des cinétiques d'oxydation se fait traditionnellement par des mesures en thermo-gravimétrie qui permettent en mesurant la prise de poids d'un échantillon en fonction du temps et de la température d'en déduire la cinétique de croissance des couches d'oxydes.

Or l'oxydation d'un métal donne souvent lieu à la formation successive ou simultanée de plusieurs couches d'oxydes, l'inconvénient de la thermo-balance est de ne pas pouvoir séparer les différentes couches contrairement à la RBS sous réserve que l'épaisseur des couches soit de l'ordre de la résolution en profondeur. En effet on ne peut mesurer que la prise de poids globale et donc la cinétique de croissance totale des couches d'oxydes alors que la RBS donnerait accès aux cinétiques de croissances individuelles de chaque couche ainsi qu'à la stœchiométrie de celles-ci.

Le four spécialement conçu pour porter un échantillon à température tout en permettant l'analyse par faisceau d'ions présente cependant des inconvénients par rapport aux techniques

plus traditionnelles d'étude de l'oxydation (thermo-balance) comme l'impossibilité de contrôler l'atmosphère et donc l'impossibilité de jouer sur la pression partielle d'oxygène.

1.9.1 Conception

La réalisation de ce four a du respecter certaines contraintes :

- la surface de l'échantillon doit se trouver à l'air libre de façon à permettre la réaction d'oxydation ;
- cette même surface doit être suffisamment dégagée pour en permettre l'analyse par le faisceau de particules ;
- l'impossibilité de travailler en atmosphère d'hélium implique que le nez d'extraction du faisceau ainsi que celui de la petite chambre contenant le détecteur doivent pouvoir s'approcher au plus près de la surface afin de limiter la perte d'énergie et le straggling dus à la traversée de la couche d'air ;
- le nez d'extraction ainsi que les détecteurs doivent, compte tenu de leur fragilité, être protégés de la chaleur ;
- le système de chauffage doit permettre d'atteindre des températures de l'ordre de 700°C et maintenir cette température dans un intervalle de quelques degrés et cela malgré les pertes de chaleur dues à l'impossibilité d'utiliser une enceinte fermée et au système de protection du dispositif de mesure.

Pour tenir compte de toutes ces contraintes, nous avons développé le système décrit ci-après (cf. Figure 17 et Figure 18).

La source de chaleur est constituée, en raison de sa grande flexibilité, d'une lampe halogène munie d'un réflecteur elliptique doré pour réfléchir la plus grande partie du rayonnement infrarouge qui fait converger la lumière sur un point focal d'environ 5 mm de diamètre situé à une distance de 19 mm de la lampe⁴. Cette lampe est alimentée par une alimentation en courant continu pouvant délivrer au maximum 20 A sous une tension de 20 V et pilotable par ordinateur.

Au point focal de la lampe est placé un porte-échantillon de nickel dont le diamètre (8 mm) est choisi suffisamment petit pour limiter les pertes de chaleur. Le nickel présente l'inconvénient de ne pas avoir une très bonne conductivité thermique, mais il a été choisi pour sa forte résistance à l'oxydation thermique. En effet un matériau plus oxydable aurait pu

⁴ OSRAM Halogen Photo Optic Lamp Xenophot® HLX64 635 – 15V 150W

modifier localement la pression partielle d'oxygène, modification pouvant varier avec le temps, ce qui aurait pu influencer sur la cinétique d'oxydation de l'échantillon.

Dans ce porte échantillon est collé la plaque de métal constituant l'échantillon. Nous avons choisi une colle céramique à base d'oxyde de magnésium⁵ dont la conductivité thermique ainsi que les propriétés mécaniques en température (coefficient de dilatation..) semblaient les plus adaptées.

Ce porte-échantillon est enfermé dans une pièce en MACOR[®], matériau céramique à faible conductivité thermique et usinable par des outils courants, taillé de façon à ne pas intercepter le cône de lumière provenant de la lampe tout en permettant d'isoler thermiquement l'échantillon de l'environnement extérieur.

Devant cette pièce est placée une plaque de cuivre sur laquelle est soudé un tube du même métal qui permet, par une circulation d'eau froide, de jouer le rôle d'un bouclier thermique qui protège le nez d'extraction et les détecteurs.

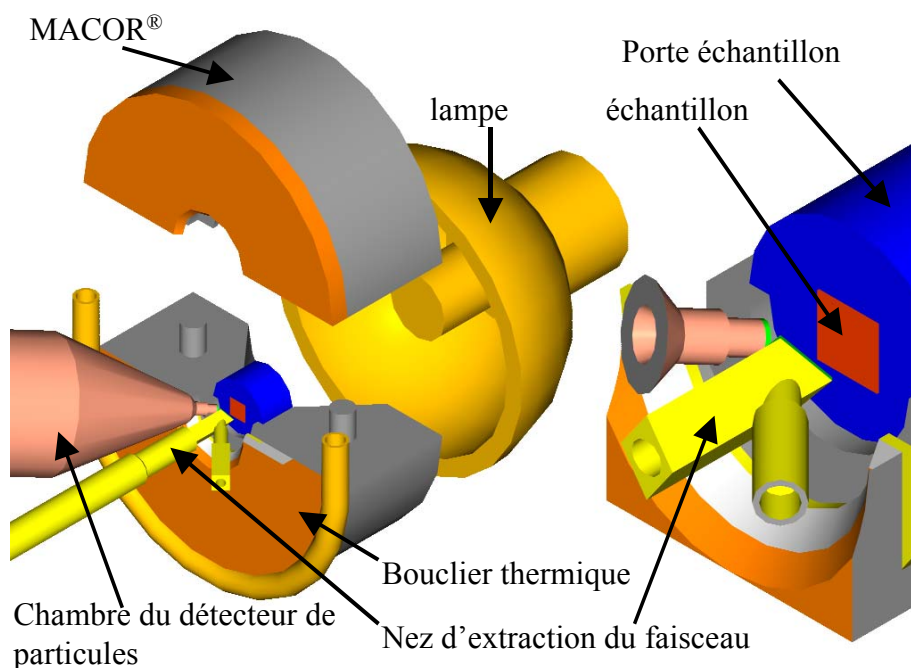


Figure 17 : Schéma technique du four

Enfin une gaine a été creusée entre la pièce en MACOR et la plaque de cuivre afin de permettre l'arrivée d'air pendant l'expérience (pour que la pression ne chute pas par un effet

⁵ AREMCO Ceramabond 571

de convection de type cheminée) et aussi afin de pouvoir protéger la surface de l'échantillon par une atmosphère inerte (helium gazeux) lors de la montée en température du système.

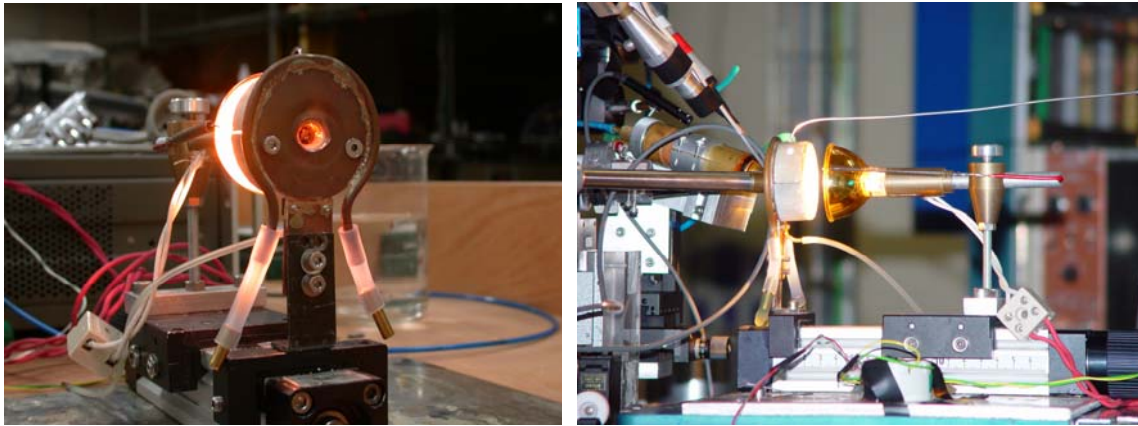


Figure 18 : Photographies du four en fonctionnement hors analyse et pendant analyse

La température est contrôlée au moyen d'un thermocouple de type K (chromel-alumel) placé au centre du porte-échantillon et dont le signal est numérisé au moyen de modules d'acquisition⁶. La régulation est effectuée entièrement par un logiciel développé spécialement et qui maintient un intervalle de $\pm 2^\circ$ même aux températures les plus hautes et malgré les fortes pertes de chaleur de ce système.

Ce dispositif permet d'atteindre des températures supérieures à 800°C au centre du porte-échantillon, ce qui correspond à des températures de l'ordre de 650°C à la surface de l'échantillon.

Cette différence entre la température de consigne régulée par la mesure au centre du porte échantillon et la température réelle à la surface de l'échantillon a été mesurée au moyen d'un second thermocouple inséré près de la surface de l'échantillon et est représentée sur le graphique suivant (Figure 19) :

⁶ National Instrument Corp.

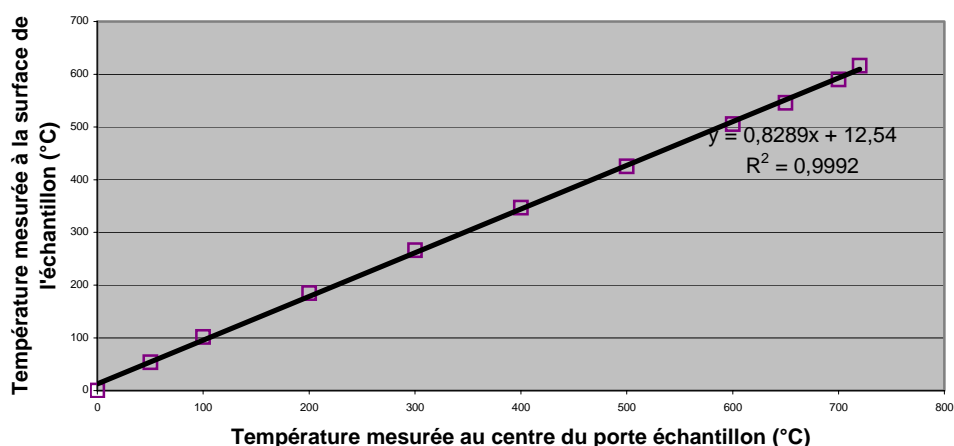


Figure 19 : Calibration de la température de la surface de l'échantillon

Les mesures de cinétique réalisées grâce à ce dispositif ont été vérifiées indépendamment par des mesures ponctuelles sur des échantillons oxydés dans un four à moufle qui ont confirmé la fiabilité de ce système.

1.9.2 Difficultés expérimentales et incertitudes

1.9.2.1 Incertitudes

La principale cause d'incertitude de ce dispositif concerne la pression partielle d'oxygène. En effet pour l'instant aucun système de contrôle de l'atmosphère n'est disponible. De plus, l'obligation de laisser la surface dégagée provoque un *effet de cheminée* par convection au niveau de la surface de l'échantillon, effet variable avec la température. Ce phénomène implique également des pertes de chaleur supplémentaires au niveau de la surface, pertes dont nous avons tenu compte lors de la calibration en température de la surface de l'échantillon en disposant le thermocouple de calibration au plus près de la surface.

Pour que ce phénomène ne provoque pas de dépression à l'intérieur de la cavité dans laquelle se trouve l'échantillon nous avons fait une arrivée de gaz à l'intérieur de cette cavité, arrivée qui permet la mise sous atmosphère inerte (hélium) de l'échantillon durant la montée en température, et qui empêche l'établissement d'une dépression pendant l'oxydation de l'échantillon. Cette arrivée de gaz pourrait également permettre des oxydations sous atmosphère plus contrôlée par flux de gaz (oxygène pur ou mélange de gaz).

1.9.2.2 Difficultés expérimentales

1.9.2.2.1 Effet du faisceau

On remarque lorsqu'on analyse un échantillon métallique sous air, même à température ambiante, la formation d'une petite tache, à l'endroit de l'impact du faisceau. Cette tache est une couche extrêmement fine d'oxyde et est plus large que la taille du faisceau. Cette formation d'une couche d'oxyde visible en quelques instants a été attribuée à la présence d'un plasma, formé par le passage du faisceau de particules dans l'air, plasma dont la réactivité beaucoup plus grande que celle d'un gaz accélère fortement l'oxydation.

On a pu montrer que l'effet de cette oxydation accélérée n'était détectable par RBS sous faisceau d'alpha de 3 MeV qu'après une irradiation continue d'au moins 15 minutes.

Nous avons donc décidé, lors de l'étude des cinétiques d'oxydation de changer de point d'impact pour chaque analyse ; la durée de chaque analyse étant de l'ordre de quelques minutes l'effet devrait être négligeable.

Pour vérifier que cet effet était bien négligeable, des cartographies ont été effectuées par réaction nucléaire $^{16}\text{O}(d,p\gamma)^{17}\text{O}$, en mesurant l'émission γ afin d'obtenir une mesure moyenne sur toute l'épaisseur de la couche d'oxyde, sur des échantillons ayant servis à l'étude des cinétiques en respectant le protocole défini ci-dessus, afin d'évaluer l'homogénéité de la couche d'oxyde. Ces cartographies n'ont pas pu permettre de mettre en évidence des hétérogénéités attribuables à un effet du faisceau.

1.9.2.2.2 Temps de mesure

Comme toute méthode reposant sur le comptage individuel d'événements ayant une certaine probabilité d'apparition, la statistique de comptage en RBS a une grande importance.

Elle est principalement liée à la durée de chaque analyse. En effet les échantillons métalliques n'étant pas particulièrement affectés par le faisceau, les courants de faisceau utilisés peuvent être importants. Cependant lors de l'utilisation d'un faisceau d'alpha, nous sommes principalement limités par les capacités de la source, le seul paramètre que nous pouvons ajuster pour obtenir une bonne statistique est donc la durée d'analyse.

Cependant comme nous étudions par définition un échantillon qui se modifie dans le temps il est important, pour que le spectre soit représentatif de l'état de l'échantillon à un instant t , que la durée de mesure soit négligeable devant la durée caractéristique de modification de l'échantillon.

La durée minimale pour l'obtention d'un spectre de bonne qualité est de l'ordre de deux minutes. Cette durée est trop grande pour pouvoir décrire avec précision les tous premiers stades d'oxydation mais elle est suffisamment faible pour la suite de l'expérience.

Cette difficulté expérimentale est un frein pour l'application de cette méthode d'analyse à l'étude de l'oxydation soit à des températures beaucoup plus élevées soit d'alliages dont les cinétiques d'oxydation sont beaucoup plus rapides que celles des alliages cuivreux auxquels nous nous sommes intéressés.

La Figure 20 présente un exemple de spectres RBS sous faisceau d'alpha de 3 MeV obtenus sur un alliage de bronze à 10% d'étain chauffé à 560°C. Ces spectres pris tout au long de l'oxydation montrent bien l'établissement en surface d'une couche d'oxyde de cuivre dépourvue d'étain surmontant une couche d'oxyde contenant du cuivre et de l'étain et montrent également l'augmentation d'épaisseur de ces deux couches.

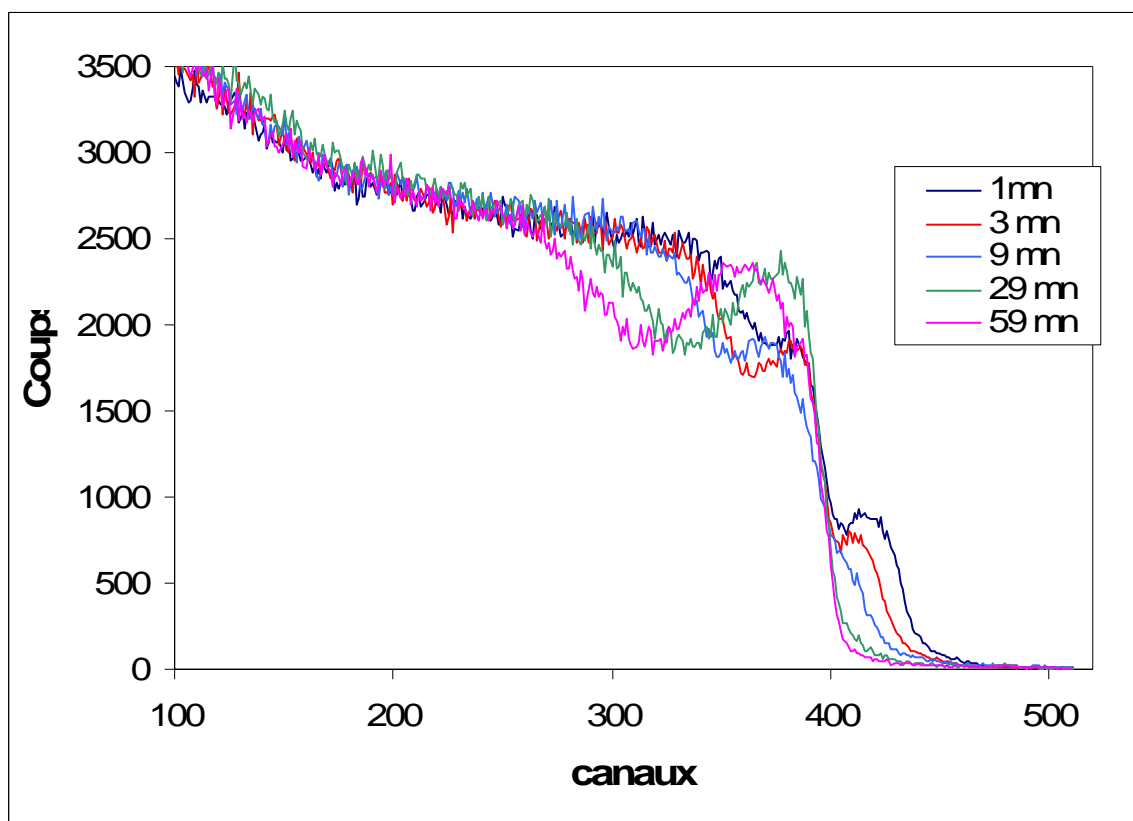


Figure 20 : Spectres RBS d'un échantillon CuSn 10 en cours d'oxydation à 560°C

1.10 Conclusion

Les IBA sont une technique tout à fait adaptée aux analyses des objets du patrimoine. Dans un premier temps parce qu'elles sont non destructives, ce qui est indispensable lorsqu'on analyse ce genre d'objet, mais également parce qu'elles offrent, avec un seul instrument, une très large gamme de possibilités :

- analyse élémentaire quantitative de presque tous les éléments du tableau périodique ;
- sensibilité aux différents isotopes de certains éléments ;
- possibilité d'effectuer des profils élémentaires en profondeur ;
- utilisation d'une micro-sonde.

Toutes ces qualités sont adaptées aux études des objets du patrimoine culturel dont la diversité de nature ainsi que la diversité des problématiques nécessitent une perpétuelle adaptation.

Nous avons vu qu'en développant les dispositifs expérimentaux nécessaires, nous pouvions adapter parfaitement les méthodes à nos problématiques. Nous avons ainsi :

- développé une chambre à vide ou à atmosphère contrôlée, pour les analyses précises qui viennent compléter, préciser les analyses sur objets ;
- développé un nouveau système d'extraction qui permet l'utilisation des faisceaux et des méthodes d'analyses nécessaires pour l'analyse la plus précise des couches de patines sur objets métalliques ;
- utilisé le savoir-faire en matière de faisceau extrait pour développer un four qui permet d'analyser un échantillon au cours de sa réaction avec l'environnement.

Ces développements techniques trouveront leurs justifications dans les résultats que nous allons présenter dans les chapitres suivants, résultats dont la qualité et le caractère innovant ont leurs sources en grande partie dans ces développements techniques.

Chapitre 2

Etude de l'oxydation à haute température des alliages cuivre – étain

| | | |
|------------|---|-----------|
| 2.1 | INTRODUCTION | 61 |
| 2.2 | ETAT DES CONNAISSANCES | 62 |
| 2.2.1 | L'OXYDATION A HAUTE TEMPERATURE DU CUIVRE..... | 62 |
| 2.2.2 | L'OXYDATION A HAUTE TEMPERATURE DU BRONZE..... | 64 |
| 2.2.3 | LES ANALOGUES POSSIBLES : LES ALLIAGES CUIVRE-NICKEL ET CUIVRE-SILICIUM | 67 |
| 2.2.3.1 | L'oxydation des alliages cuivre-nickel riches en cuivre | 67 |
| 2.2.3.2 | L'oxydation des alliages cuivre-silicium | 68 |
| 2.3 | METHODOLOGIE EXPERIMENTALE | 69 |
| 2.3.1 | METHODES DE CARACTERISATION DES COUCHES | 69 |
| 2.3.1.1 | Les IBA | 69 |
| 2.3.1.2 | Le Microscope Electronique à Balayage (MEB) et la microsonde électronique de Castaing (cf. Annexe 4)..... | 69 |
| 2.3.1.3 | La Diffraction des Rayons X (DRX) (cf. Annexe 4) | 70 |
| 2.3.2 | ETUDE DES MECANISMES DE DIFFUSION | 70 |
| 2.3.2.1 | Oxydation sous ¹⁸ O : montage de G. Moulin | 71 |
| 2.3.2.2 | La Spectrométrie de Masse d'Ions Secondaires : SIMS (cf. Annexe 4)..... | 72 |
| 2.3.3 | LES ECHANTILLONS ET LES TEMPERATURES CHOISIES | 73 |
| 2.4 | ETUDE ET RESULTATS..... | 76 |
| 2.4.1 | CARACTERISATION DES COUCHES (ETUDES EN FOUR INDEPENDANT) | 76 |
| 2.4.1.1 | 260°C..... | 77 |
| 2.4.1.2 | à 385°C..... | 79 |
| 2.4.1.3 | à 560°C..... | 81 |
| 2.4.2 | LES CINETIQUES DE CROISSANCE..... | 83 |
| 2.4.2.1 | à 260°C..... | 84 |
| 2.4.2.2 | à 385°C..... | 86 |
| 2.4.2.3 | à 560°C..... | 87 |
| 2.4.2.4 | Les erreurs expérimentales, mesures d'émission acoustique | 92 |
| 2.4.3 | IDENTIFICATION DE LA SURFACE D'ORIGINE..... | 94 |
| 2.4.3.1 | Méthodologie | 94 |
| 2.4.3.2 | Résultats | 95 |
| 2.4.4 | MECANISMES DE DIFFUSION | 97 |
| 2.4.4.1 | Conditions expérimentales | 97 |

| | | |
|------------|--|------------|
| 2.4.4.1.1 | Diffusion de ^{18}O dans la couche..... | 97 |
| 2.4.4.1.2 | Croissance des couches sous ^{18}O | 97 |
| 2.4.4.2 | Comparaison NRA-SIMS | 98 |
| 2.4.4.3 | Résultats | 98 |
| 2.4.4.3.1 | Diffusion..... | 98 |
| 2.4.4.3.2 | Croissance | 100 |
| 2.4.4.3.3 | Interprétation | 101 |
| 2.5 | DISCUSSION..... | 102 |
| 2.5.1 | L'OXYDATION DES BRONZES A 560°C..... | 102 |
| 2.5.2 | L'OXYDATION DES BRONZES AUX TEMPERATURES INFERIEURES (385°C, 260°C). | 107 |
| 2.6 | CONCLUSION..... | 109 |

2.1 Introduction

Dès les premiers âges de la métallurgie, les alliages cuivre-étain ont été parmi les plus utilisés. Cette utilisation intensive de ces alliages s'est poursuivie tout au long de l'antiquité et continue de nos jours à une moindre échelle. Il est donc remarquable que bien que l'oxydation du cuivre à haute température ait été étudiée de façon extensive (Oudar 1964), que cette étude ait été effectuée également pour d'autres alliages de cuivre (en particulier les alliages cuivre - béryllium, cuivre-aluminium, cuivre-zinc), et que pourtant un effet de l'addition d'étain sur l'oxydation de ces alliages soit communément admis, très peu d'études ont été conduites sur l'oxydation du bronze. En effet, seule une étude assez complète de l'oxydation de ce système à été trouvée dans la littérature (Gesmundo *et al.* 1979, De Asmundis *et al.* 1983). Le cas de ces alliages est pourtant particulièrement intéressant, d'une part en raison de leur extrêmement longue utilisation, d'autre part pour certaines utilisations modernes qui profiteraient d'une étude sérieuse de ce système (connectique automobile par exemple). En effet, si on admet que la prédilection des anciens pour cet alliage prend sa source dans ses qualités mécaniques, importantes pour l'époque et au regard des alliages concurrents, ainsi que pour sa couleur dorée qui était recherchée pour les objets de décors et de cultes, il n'est cependant pas inintéressant de se demander si ses propriétés de résistance à la corrosion n'ont pas également joué un rôle dans cette popularité.

En ce qui concerne l'étude des objets du patrimoine en bronze, qui nous a particulièrement préoccupés, un certain nombre d'idées, souvent tirées d'analogies avec les résultats connus de l'étude du cuivre, sont admises et extrapolées au bronze. En particulier en ce qui concerne l'oxydation à haute température, la présence d'une couche noire en surface d'un objet en bronze, identifiée comme de l'oxyde cuivrique (ténorite - CuO), suffit en général à en déduire une exposition de l'objet à une haute température. Or si cette couche de ténorite est en effet visible pour le cuivre soumis à des températures d'environ 500°C, il n'est absolument pas prouvé qu'elle se forme dans le cas du système cuivre-étain, et si elle se forme, les températures à partir desquelles son épaisseur n'est plus négligeable ne sont pas connues. Pourtant la connaissance de l'exposition d'un objet archéologique ou artistique à une forte température (incendies...) est importante pour ceux qui étudient et suivent l'histoire de ces objets car ce genre d'événement est souvent référencé et peut servir de marqueur permettant de jalonner le parcours d'un objet.

Cette connaissance peut également se révéler précieuse pour comprendre les processus de fabrication de certains objets : les nécessaires recuits d'un objet au cours de sa mise en forme par déformation plastique (martelage) bien qu'effectués souvent en atmosphère peu oxydante (foyer de charbon) nécessitaient-ils l'enlèvement d'une importante couche d'oxyde dont la présence aurait pu causer l'incorporation de particules dans le métal même, en augmentant sa fragilité ?

Enfin tous les objets archéologiques ont dû subir une corrosion importante durant leur période d'abandon précédant leur redécouverte, cette corrosion est l'objet d'études constantes à la fois dans le but de comprendre les modifications subies par l'objet durant cette période mais également afin de le préserver pour les périodes futures. La réaction d'oxydation fait toujours partie de cette corrosion. L'étude de l'oxydation sèche du système cuivre-étain nous apparaît comme une bonne base pour étudier l'évolution du bronze en présence de l'oxygène sans avoir à se préoccuper de nombreux paramètres parfois mal contrôlés (présence ou non de polluants, de réactifs, taux d'humidité relative) et permettrait peut-être de comprendre certains phénomènes et facteurs présents dans la corrosion à température modérée en milieu plus humide.

Nous avons donc mené cette étude afin de connaître la nature des couches d'oxydes qui se forment à la surface d'un bronze soumis à une élévation de température en présence d'air, de mesurer les cinétiques de croissance de ces couches et d'identifier les mécanismes régulant cette croissance en fonction de la teneur en étain de l'alliage et de la température de la réaction.

2.2 Etat des connaissances

2.2.1 L'oxydation à haute température du cuivre

L'oxydation du cuivre a été étudiée de façon extensive et ceci depuis de nombreuses années. Oudar en fait une revue dans le chapitre sur le cuivre du livre de Bénard consacré à l'oxydation à haute température des métaux (Oudar 1964) ; Zhu et al en font une revue plus récente (Zhu *et al.* 2002) et s'intéressent également à l'influence des impuretés sur cette réaction (Zhu *et al.* 2003). D'autres auteurs comme Park *et al.* s'intéressent quant à eux plus particulièrement aux défauts ioniques et électroniques et à leurs diffusions respectives, qui sont les facteurs limitant des cinétiques de réaction (Park *et al.* 1993).

La composition du film d'oxyde formé sur du cuivre pur dépend de plusieurs paramètres, température, pression partielle d'oxygène, durée de la réaction et même orientation cristalline.

Pour résumer on peut dire que la couche d'oxyde se compose toujours, du moins à pression atmosphérique, de deux couches : oxyde cuivreux (cuprite – Cu_2O) et oxyde cuivrique (ténorite – CuO). La présence de ces deux oxydes aux pressions partielles d'oxygène élevées (proches de la pression atmosphérique) est imposée par la thermodynamique. Le diagramme d'Ellingham présenté en annexe 3 indique en effet que l'oxyde cuivrique est sous toutes conditions instable en présence de cuivre et que l'oxyde cuivreux n'est pas stable à ces pressions d'oxygène.

La teneur en CuO de la couche totale, négligeable en dessous de 150°C , passe par un maximum entre 300 et 500°C pour diminuer ensuite à plus haute température. L'oxyde cuivrique se forme toujours à partir de l'oxydation de l'oxyde cuivreux et jamais du cuivre pur. Enfin pour ce qui est des cinétiques, la cinétique de croissance des couches sur le cuivre est parabolique au-dessus de 200°C , par contre dépend extrêmement des conditions expérimentales pour les températures inférieures pour lesquelles différentes lois (logarithmiques, cubiques) ont été proposées.

Au-dessus de 600°C le mécanisme dominant est la diffusion en volume du cuivre à travers la couche de Cu_2O . Il existe aux températures inférieures à 600°C une forte baisse de l'énergie d'activation (Park note le contraire mais cette observation semble être une exception). Cette baisse d'énergie d'activation est attribuée à la diffusion inter-granulaire qui pourrait être plus importante à ces températures ; la couche de Cu_2O semble, en effet, être formée par des grains plus petits et plus nombreux. Elle est aussi attribuée au fait que, contrairement aux températures plus élevées, le potentiel d'oxygène à l'interface $\text{CuO}/\text{Cu}_2\text{O}$ n'est pas constant à une température fixe à cause d'une plus grande perméabilité de la couche de CuO .

Ces cinétiques ayant été étudiées par thermogravimétrie, l'influence de la couche de CuO sur la croissance a été étudiée en deux étapes. Une première croissance dans des conditions ne permettant pas la formation de CuO (en jouant sur la pression partielle d'oxygène, par exemple en utilisant un mélange $\text{Ar} + 1\% \text{O}_2$), suivie d'une seconde croissance avec CuO et étude de l'influence de la couche nouvellement formée. Si la présence de CuO ne modifie pas la cinétique il en est déduit que seule la croissance de la cuprite domine la cinétique totale d'oxydation

2.2.2 L'oxydation à haute température du bronze

Le bronze appartient à cette classe d'alliage dont les deux composants sont oxydables à l'air, le composant majoritaire, le cuivre, est le plus noble des deux (cf. Annexe 3). De plus les oxydes formés sont complètement immiscibles.

Les couches formées sur ce genre d'alliage contiennent en général les oxydes des deux constituants de l'alliage. Leur importance relative dépend de la composition de l'alliage ainsi que de beaucoup de facteurs. En général à partir d'une certaine teneur critique, la couche se compose de celui des oxydes qui est le plus stable et qui, s'il croît lentement, offre le meilleur degré de protection. Compte tenu du fait que l'étain est plus oxydable que le cuivre, on peut s'attendre à ce que l'oxydation à haute température du bronze conduise à la formation à la surface d'une couche d'oxyde d'étain, au moins à partir d'une certaine teneur de l'alliage comme on peut le voir par exemple sur les alliages nickel-chrome (Ben Abderrazik *et al.* 1990, Calvarin *et al.* 2000)

Tableau 3 : Propriétés physico-chimiques des oxydes cuivreux, cuivrique et stannique

| Paramètres | CuO | Cu ₂ O | SnO ₂ |
|---|--|---|--|
| Nom | Ténorite | Cuprite | Cassitérite |
| Masse molaire | 79,54 | 143,08 | 150,70 |
| Point de fusion (°C) | 1326 | 1235 | 1127 |
| Densité (g/cm ³) | 6,4 | 6,14 | 6,99 |
| Volume molaire (cm ³) | 12,02 | 23,437 | 21,55 |
| Dureté | 3,5 | 3,7 | 6,5 |
| Bande interdite | 1,9 eV | 2,2 eV | |
| Structure cristallographique | Monoclinique | Cubique | Quadratique |
| Groupe d'espace | C2/c | Pn3m | P4/mnm |
| Z (nombre d'atomes par maille) | 4 | 2 | 2 |
| Paramètres de maille | a=4,693 Å b=3,428 Å c=5,137 Å alpha=90° beta=99,55° gamma=90° | a=4,268 Å alpha=90° | a=4,738 Å c=3,188 Å alpha=90° |
| Volume de la maille (Å ³) | 81.16 | 77.83 | 71.57 |
| Coefficients de diffusion du cation (cm ² s ⁻¹) | 2,3.10 ⁻¹⁴ (800°C) 4,4.10 ⁻¹⁶ (600°C) Source (Rebane <i>et al.</i> 1997) | 10 ⁻⁸ (900°C – 0,01 atm O ₂) Source (Haugrud <i>et al.</i> 1998) | D=10 ⁷ exp(-126/RT) D=2.10 ⁻¹⁹ à 800°C Source (Lindner 1955) |
| Coefficients de diffusion de l'oxygène (cm ² s ⁻¹) | | D=1,9.10 ⁻⁴ exp(-1,54(eV)/kT) (0,26 atm) 2,82.10 ⁻¹³ 600°C 5,10.10 ⁻¹¹ 900°C Sources (Perinet <i>et al.</i> 1980a, Perinet <i>et al.</i> 1980b) | |

L'étude la plus complète que nous avons trouvée dans la littérature est celle de Gesmundo sur les bronzes monophasés alpha (3, 7 et 13% en masse d'étain) et de De

Asmundis sur les bronzes à plus haute teneur en étain (27,6% en masse) (Gesmundo *et al.* 1979, De Asmundis *et al.* 1983), nous en rappellerons ici les principaux résultats. Cette étude a été menée en utilisant pour l'étude des cinétiques la thermo-gravimétrie et pour l'étude des couches la microscopie électronique à balayage. Les limites de ces méthodes en terme de résolution en profondeur n'ont permis l'étude que sur des temps relativement longs et à des températures élevées (550°C à 800°C). Notre travail se placera en complément sur des temps plus courts et à des températures moins élevées en profitant des dispositifs expérimentaux mis en place (étude des cinétiques par RBS in-situ, cf. §1.9).

Un ralentissement des cinétiques de croissance des couches par rapport au cuivre a été observé pour les températures inférieures à 650°C, ralentissement de plus en plus important en fonction de la teneur en étain. Au-dessus de 650°C, les cinétiques sont accélérées pour l'alliage à 3% d'étain et ralenties pour les deux autres alliages. L'effet protecteur est plus prononcé à basse qu'à haute température pour une composition donnée mais est évident pour toutes les températures.

Les cinétiques observées sont approximativement paraboliques surtout en début d'oxydation ($t < 2h$) et sont presque linéaires ensuite.

Les auteurs ont pu tirer de leurs mesures, malgré les déviations à la loi parabolique, un ensemble de constantes paraboliques. Gesmundo définit sa constante parabolique k_p comme la pente de la droite obtenue en traçant la prise de poids au carré en fonction du temps. Nous utiliserons dans ce travail une constante parabolique définie comme la pente de la droite obtenue en traçant la prise de poids (ou l'épaisseur) en fonction de la racine carrée du temps, elle sera donc comparable à la racine carrée du k_p de Gesmundo.

Tableau 4 : Constantes paraboliques ($k_p \cdot 10^{-10} \text{ g}^2\text{cm}^{-4}\text{s}^{-1}$) pour l'oxydation du cuivre et des alliages cuivre-étain dans l'oxygène (1 atm) à différentes températures.

| | 550 | 600 | 650 | 700 | 750 | 800 |
|-------------|-------|-------|-------|-------|-------------|--------|
| Cu | 1,34 | 1,50 | 4,81 | 12,20 | 27,00 | 44,10 |
| Cu-Sn 3% | 0,064 | 0,664 | 13,70 | 34,60 | 70,00 | 110,00 |
| Cu-Sn 7% | 0,014 | 0,077 | 0,083 | 0,093 | 0,277 | 2,35 |
| Cu-Sn 13% | 0,007 | 0,048 | 0,067 | 0,073 | 0,251 | 2,25 |
| Cu-Sn 27.6% | 0,017 | 0,067 | 0,12 | 0,196 | 0,25(725°C) | |

Les auteurs ne remarquent pas d'écaillage pendant l'oxydation mais constatent ce phénomène au refroidissement.

Les couches observées pour l'alliage à 3% d'étain, se décomposent en trois sous-couches superposées : une couche fine de CuO en surface, une couche intermédiaire compacte de Cu₂O et une couche interne poreuse de Cu₂O contenant des particules de SnO₂.

Aux plus hautes températures une couche fine d'oxydation interne (particules de SnO₂ dans le métal) est observée.

Pour l'alliage à 13% oxydé à plus de 750°C la couche interne est très riche en étain jusqu'à former une couche presque continue de SnO₂ à l'interface CuO/Cu₂O.

Gesmundo discute des raisons du ralentissement des cinétiques par l'étain et attribue cela à l'oxydation préférentielle de ce dernier ainsi qu'à la croissance plus lente du SnO₂ comparée à celle des oxydes de cuivre.

Les déviations à la loi parabolique sont expliquées par la nature complexe des couches dont les mécanismes de formation ne peuvent pas être réduits à la diffusion des espèces dans la couche (présence des particules d'oxyde d'étain, oxydation interne des alliages faiblement chargés et présence de porosités).

Les auteurs émettent l'hypothèse que comme les particules d'oxyde d'étain ne se dissolvent pas elles agissent comme un marqueur inerte de la surface d'origine du métal. La couche supérieure à la zone contenant des particules d'oxyde d'étain a donc été uniquement formée par les ions cuivre qui ont diffusé à travers la couche riche en étain.

Ils remarquent cependant que la concentration en étain des alliages monophasés n'est apparemment pas suffisante pour former une couche continue et protectrice de SnO₂.

Le ralentissement des cinétiques est attribué à la diffusion ralentie dans cette couche de SnO₂, et le fait qu'elle ne soit pas continue explique que les couches d'oxydes sont constituées majoritairement par des oxydes de cuivre formés par les ions cuivres qui ont diffusé à travers les discontinuités de la couche.

Constatant que la teneur en étain des alliages monophasés alpha n'était pas suffisante pour former une couche continue d'oxyde d'étain, les mêmes auteurs ont étudié l'oxydation à haute température d'un bronze contenant 27,6% d'étain, entièrement formé d'une phase γ homogène.

Une cinétique d'oxydation parabolique dans les débuts de la croissance est observée, puis une cinétique presque linéaire par la suite. Les constantes paraboliques figurent dans le Tableau 4. Les couches obtenues aux plus basses températures apparaissent compactes mais sont souvent décollées de l'alliage ; ceci a lieu certainement au refroidissement et provient de la différence entre les coefficients de dilatation de l'oxyde et du métal. La couche obtenue à

600°C contient de l'étain dans toute son épaisseur avec cependant un fort gradient (1,5% à la surface pour 15% à l'interface) tandis que celles obtenues à 650°C et au dessus sont moins chargées en étain surtout près de la surface.

Les analyses par diffraction X révèlent que la couche est majoritairement constituée de CuO, le Cu₂O n'est pas clairement mis en évidence.

Les constantes paraboliques sont plus grandes pour cet alliage que pour l'alliage contenant 13% d'étain. Cela doit être minimisé par le fait que pour les températures inférieures à 650°C la couche ne croît pratiquement plus après la période de croissance parabolique.

Contrairement aux bronzes α , des particules de SnO₂ ne sont jamais observées même si leur présence est attestée par les mesures en diffraction des rayons X. L'absence apparente de Cu₂O doit être en rapport avec la forte concentration en étain de l'alliage.

Cette étude sérieuse et assez compétente se révèle cependant unique dans la littérature, ce qui nous a conduit à rechercher des informations sur des systèmes dont le comportement face à l'oxydation à haute température pourrait être l'analogue du système cuivre-étain.

De plus l'étude mentionnée s'intéresse surtout, en raison des méthodes employées, à des températures élevées et des temps longs par rapport aux objectifs du présent travail.

2.2.3 Les analogues possibles : les alliages cuivre-nickel et cuivre-silicium

2.2.3.1 L'oxydation des alliages cuivre-nickel riches en cuivre

Les alliages cuivre-nickel sont nombreux et sont utilisés pratiquement dans toutes les gammes de concentration possibles. Nous nous sommes basés ici sur une étude de l'oxydation des alliages riches en cuivre (Haugrud *et al.* 1998) comme étant plus proches du système des alliages cuivre-étain qui nous intéressent.

Les alliages cuivre-nickel forment une solution solide ; les oxydes formés, CuO, Cu₂O, NiO sont immiscibles. L'étude d'Hausgrud s'est portée sur deux alliages Cu-2%Ni et Cu-5%Ni dans la gamme de température 800-1050 °C à des pressions d'oxygène entre 0,01 et 0,001 atm.

Les cinétiques de croissance des couches d'oxydes observées sont paraboliques. Les couches formées peuvent être divisées en deux parties : une couche externe constituée d'oxyde de cuivre (CuO ou Cu₂O voir ci-dessous) et une couche interne dans laquelle des particules de NiO sont dispersées dans une matrice de Cu₂O. Les particules de NiO sont essentiellement immobiles par rapport à la matrice de Cu₂O et peuvent donc servir de

marqueurs ; cette interface entre la couche d'oxyde interne et la couche d'oxyde externe reflète donc la surface d'origine de l'échantillon.

La couche interne est très poreuse, enfin le nickel est oxydé par oxydation interne sous forme de particules de NiO dans le métal. La couche externe est constituée uniquement de Cu₂O ou d'une succession Cu₂O-CuO selon que l'oxydation a eu lieu à une pression partielle d'oxygène inférieure ou non à la pression de dissociation de CuO.

La diffusion de l'oxygène dans Cu₂O est inférieure de deux ou trois ordres de grandeurs à celle du cuivre, elle ne contribue pas à la croissance de la couche.

A l'interface oxyde – métal, le Cu₂O se dissocie et l'oxygène atomique se dissout et diffuse dans l'alliage pour réagir avec le nickel et former des précipités de NiO.

Le transport d'oxygène gazeux via la porosité contribue à la croissance de la couche interne ; cette porosité, et donc l'épaisseur relative de cette couche interne, peut dépendre fortement de la température.

2.2.3.2 L'oxydation des alliages cuivre-silicium

Nous nous sommes basés sur une étude de l'oxydation entre 700°C et 950°C des alliages cuivre – silicium (Kapteijn *et al.* 1969).

Ces oxydations ont été effectuées à l'air sur un groupe de 6 alliages de concentration allant de 0,1% à 4,1% de silicium.

Plusieurs domaines ont été mis en évidence dans un diagramme concentration en fonction de température : aux basses températures et basses concentrations on observe la formation de trois couches, une couche externe de CuO, une couche intermédiaire de Cu₂O, et une couche de Cu₂O contenant des particules de SiO₂ ; à plus fortes concentrations on observe la présence de particules de SiO₂ jusque dans les débuts de la couche de CuO ; enfin aux concentrations encore plus élevées on observe la formation d'une couche continue de SiO₂ à l'interface métal-oxyde surmontée d'une couche d'oxyde de cuivre.

Les auteurs expliquent la croissance d'une couche d'oxyde de cuivre malgré la présence d'une couche continue de SiO₂ par le fait que SiO₂ est bien protecteur vis-à-vis du silicium mais est très perméable au cuivre et ne peut donc pas jouer un rôle de couche passivante.

2.3 Méthodologie expérimentale

2.3.1 Méthodes de caractérisation des couches

2.3.1.1 Les IBA

Comme nous l'avons présenté dans le Chapitre 1, le C2RMF dispose d'une technique de caractérisation des couches fines particulièrement efficace : la RBS. Cette technique allie la non-destructivité, la facilité de mise en œuvre (absence de préparation des échantillons) à une très bonne résolution en masse et en profondeur, tout spécialement en utilisant un faisceau de particules alpha de 3 MeV.

Cependant elle présente un défaut pour l'étude des couches d'oxyde, c'est sa très faible sensibilité aux éléments légers avec ce type de faisceau. On ne peut donc doser la stoechiométrie des oxydes qu'uniquement par le manque de métal. Cependant les conditions propres à l'étude de l'oxydation à haute température font que l'oxygène est le seul élément réactif et qu'il ne peut donc y avoir de confusion contrairement à l'étude de corrosions résultant d'enfouissement par exemple. On pourrait étudier les éléments légers par analyse par réaction nucléaire ($^{16}\text{O}(d,p)^{17}\text{O}$), mais cela n'est pas possible pendant le suivi des cinétiques ; on ne peut en effet pas figer l'état d'un échantillon le temps de changer de faisceau. Nous aurions pu également employer le faisceau d'alpha de 6 MeV dont la sensibilité aux éléments légers est beaucoup plus grande (cf. § 1.6) mais cela aurait été au détriment de la résolution en profondeur ce qui ne nous a pas paru pertinent. De plus comme nous nous intéressons à un système binaire, il nous a semblé plus judicieux de suivre en continu les modifications des deux composants de ce système plutôt que celles de l'oxygène. En effet la possibilité de suivre en dynamique les différentes composantes d'un alliage est un des avantages que présente la méthode que nous avons décrite au chapitre 1 (§ 1.9). Nous avons donc utilisé la RBS avec un faisceau d'alpha de 3 MeV à la fois pour l'étude des cinétiques d'oxydation au moyen du dispositif présenté au paragraphe 1.9 et également pour l'analyse de toutes les couches obtenues lors d'oxydations dans un autre dispositif.

2.3.1.2 *Le Microscope Electronique à Balayage (MEB) et la microsonde électronique de Castaing (cf. Annexe 4)*

Deux types de sources d'électrons ont été utilisés ici : un canon à filament de tungstène et un canon à émission d'effet de champ (FEG). Ces derniers ont une source plus ponctuelle et plus brillante qui conduit à une sonde plus petite et donc une meilleure résolution. Les

images utilisées ont été obtenues en utilisant conjointement le signal des électrons secondaires (SE) pour l'étude de la morphologie des couches (taille de grains, orientation de la croissance) et celui des électrons rétrodiffusés (BSE), en profitant du contraste élevé dû à la différence de masse des atomes en présence (cuivre et étain), pour différencier les couches par leur composition.

La microsonde électronique a été utilisée en particulier pour obtenir des cartographies élémentaires quantitatives de bonne qualité.

2.3.1.3 La Diffraction des Rayons X (DRX) (cf. Annexe 4)

Le tube à rayons X utilisé est un tube à anticathode de cobalt, l'utilisation d'un miroir de Göbel permet d'avoir un faisceau monochromatique, parallèle et très brillant ; cette caractéristique permet également de travailler à angle d'incidence fixe et rasant ce qui est important pour l'identification des couches fines. En effet les conditions de focalisation du montage Bragg-Brentano impliquent de rester en configuration $\theta/2\theta$, sinon le détecteur ne recueille plus que très peu de signal, de plus la divergence angulaire du faisceau augmente la limite inférieure des angles auxquels on peut travailler ; cet inconvénient n'existe pas en faisceau parallèle. Le travail en incidence rasante permet de maîtriser la profondeur de la zone analysée. En faisant varier cette profondeur on peut espérer avoir une information sur l'ordre de succession en profondeur des différentes phases s'il en existe un.

Le système de détection MXP-D1 conçu par MOXTEK a une résolution suffisante pour séparer la raie $K\alpha$ de la raie $K\beta$; il supporte des flux de rayons X très intenses, jusqu'à 50 000 coups par seconde avec une réponse linéaire sur toute l'échelle de comptage, ce qui permet de diminuer les temps d'acquisition.

2.3.2 Etude des mécanismes de diffusion

Afin de pouvoir mesurer les coefficients de diffusion de l'oxygène dans les couches d'oxydes et de pouvoir identifier les zones de fixation (zones où il réagit avec les ions métalliques pour former l'oxyde) pour préciser les interprétations des mécanismes de formation des couches, nous nous sommes servis comme nous le décrivons dans le paragraphe 1.7 de l'isotope 18 de l'oxygène. Cet isotope, du fait de son abondance naturelle faible, ainsi que du fait de l'existence d'une réaction nucléaire avec les protons, est parfaitement adapté pour tracer le parcours de l'oxygène dans un solide.

Sa rareté et donc son coût ne nous permettent pas d'effectuer les traitements d'oxydation dans un four commun. Nous avons donc utilisé le montage mis au point dans ce but par Gérard Moulin à l'Université de Technologie de Compiègne.

Nous avons vu dans le paragraphe 1.7 que la mesure des profils de concentration de ^{18}O pouvait se faire par réaction nucléaire. Nous avons décidé de croiser ces résultats avec des mesures en SIMS dont la sensibilité à la masse des ions ainsi que l'excellente résolution en profondeur permet également de tracer ces profils de concentration.

2.3.2.1 Oxydation sous ^{18}O : montage de Gérard Moulin

Ce montage permet l'oxydation d'un échantillon à différentes températures sous atmosphère contrôlée et permet également la récupération de ^{18}O utilisé. Le montage présenté en Figure 21 est constitué d'un assemblage de verrerie équipé d'une pompe primaire à palette et d'une pompe secondaire turbomoléculaire permettant la mise sous vide des échantillons.

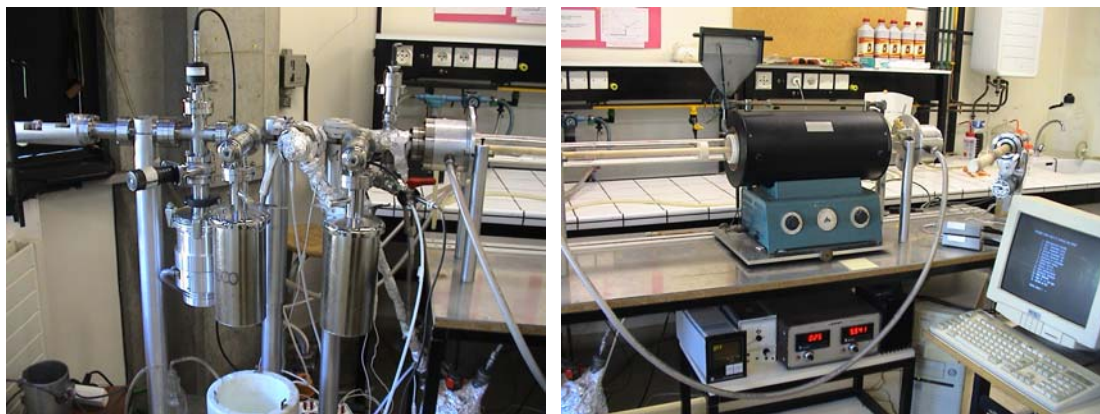
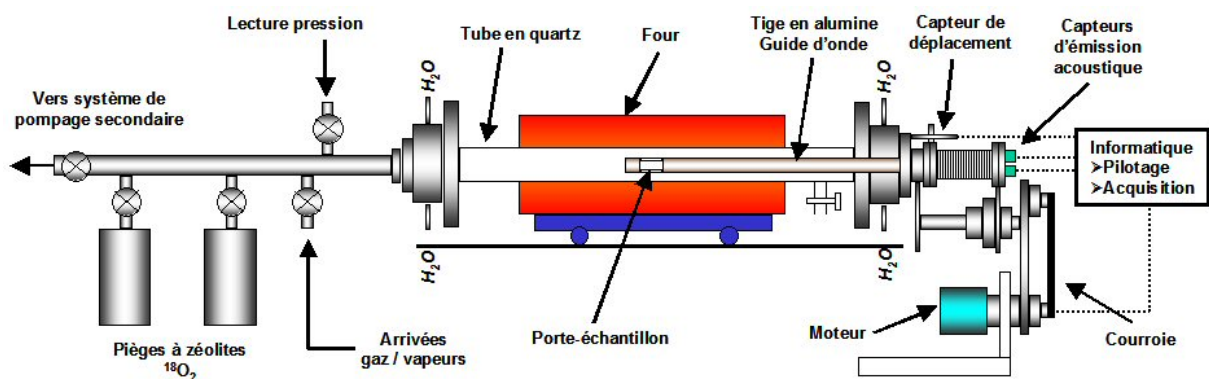


Figure 21 : Montage pour l'oxydation sous atmosphère contrôlée, avec mesure d'émission acoustique d'un échantillon pouvant être soumis à des contraintes mécaniques (Laboratoire Roberval - UTC)

Un four tubulaire permet la montée en température. Deux pièges à zéolites permettent le piégeage et le relâchement de ^{18}O dont le coût important interdit les trop fortes pertes.

Deux types d'expérimentation ont été effectués, l'un consistant à faire diffuser ^{18}O dans une couche déjà formée pour mesurer le coefficient de diffusion dans la couche, l'autre consistant à faire croître la couche en partie sous ^{18}O pour visualiser les endroits où se fixe l'oxygène afin de préciser les mécanismes de croissance des couches.

2.3.2.2 *La Spectrométrie de Masse d'Ions Secondaires : SIMS (cf. Annexe 4)*

Cette technique présente, comme principal inconvénient, du moins en ce qui concerne les analyses d'œuvres du patrimoine, le fait d'être destructive. En effet en mode dynamique le faisceau primaire va former un petit trou (souvent appelé cratère de pulvérisation) sur la surface de l'objet. Ceci est dû au principe même de la méthode qui analyse directement les composants de l'échantillon et non des sous-produits de l'interaction entre la sonde et la cible. De plus cette technique nécessite des petits échantillons pouvant supporter le vide.

Cependant cet inconvénient ne nous pose pas de problème particulier dans le cadre de cette étude sur l'oxydation à haute température des alliages cuivre-étain, alors qu'on remarque immédiatement, au vu des principales caractéristiques de cette méthode, celles qui vont nous intéresser, à savoir la sensibilité aux différents isotopes et la capacité à tracer des profils de concentration en profondeur avec une bonne résolution.

Parmi les différents modes de travail possibles sur un SIMS nous avons choisi de travailler en mode microscope, tel qu'il est illustré en annexe 4. La surface de la zone analysée est de diamètre 30 μm .

Nous avons travaillé avec un faisceau d'ions primaires de Cs^+ de 50 nA pour les couches épaisses et de 10 nA pour les couches fines, un cratère balayé de $150 * 150 \mu\text{m}^2$, et une détection des ions secondaires négatifs. Les mesures ont été réalisées sur l'équipement du CNRS-Bellevue⁷.

Pour tracer les profils de concentration, nous effectuons une calibration du spectromètre afin de sélectionner les masses qui nous intéressent (Cu-63, Sn-120, O-16 et 18), la résolution en masse est réglée de manière à pouvoir séparer la masse 18 de l'oxygène de la masse de la molécule d'eau H_2O (résolution $M/\Delta M = 3500$). Au cours de l'irradiation, le spectromètre bascule d'une masse à l'autre pendant un temps déterminé par l'utilisateur (1 s) et on enregistre le nombre de coups reçus par le détecteur en fonction de la durée d'analyse (ou durée de pulvérisation).

⁷ Nous tenons à remercier vivement Annick Boutry-Forveille pour avoir réalisé ces mesures.

Cette durée de pulvérisation peut être convertie en profondeur après avoir mesuré, à l'aide d'un profilomètre, la profondeur du cratère obtenu à la fin de l'analyse ce qui permet de calibrer une vitesse d'érosion en nm.s^{-1} par exemple. Cette calibration n'a de sens qu'à condition de ne pas avoir changé de matrice pendant l'analyse. En effet la vitesse d'érosion est extrêmement dépendante de la matrice, si on effectue une analyse qui traverse la couche d'oxyde et analyse le métal la vitesse d'érosion ne sera pas constante sur toute l'analyse et ne pourra donc pas être déduite de la profondeur du cratère. Dans notre cas, puisque l'épaisseur des couches est connue par les mesures RBS, la calibration en profondeur pour l'érosion des couches utilise cette donnée. La vitesse d'érosion peut être réglée à la fois en jouant sur l'intensité du courant de faisceau primaire et également en jouant sur la taille de la zone pulvérisée (taille de cratère). Ces paramètres permettent d'obtenir une très bonne résolution en profondeur (de l'ordre de quelques nanomètres) utile lors de l'analyse de couches fines.

2.3.3 Les échantillons et les températures choisies

Les alliages choisis pour cette étude ont été élaborés à la fonderie expérimentale de l'entreprise KME – Tréfontaines à Sérifontaines⁸. Ils couvrent la gamme de concentration des bronzes : 5%, 10%, 15%, 20%, 25% en poids d'étain et seront appelés par la suite respectivement CuSn5, CuSn10, CuSn15, CuSn20 et CuSn25. Les coulées ont été d'environ 10 kg chacune sous forme de lingots cylindriques d'environ 10 cm de diamètre. Les compositions ont été vérifiées par une analyse par ICP-AES (Spectrométrie d'Emission Atomique en Plasma à Couplage Inductif).

Les échantillons ont été préparés à partir de plaques de 4 mm d'épaisseur, tranchées dans chaque lingot, laminées de manière à obtenir des plaques de 2 mm d'épaisseur et recuites à 600°C pendant 2h dans un but d'homogénéisation. Les plaques d'alliage à 20 et 25% d'étain n'ont pas pu être laminées en raison de leur trop grande fragilité. Au centre de ces plaques ont été prélevés des échantillons de différentes tailles en fonction des expériences prévues (les tailles varient de 5*5 mm² pour l'étude des cinétiques à 25*25 mm² pour la diffraction des rayons X aux petits angles).

La surface de chaque échantillon a été polie au papier de carbure de Silicium (SiC) grade 4000 et nettoyée à l'eau puis à l'éthanol.

⁸ Nous remercions à cette occasion l'entreprise Tréfontaines, l'équipe du centre de Recherche de Sérifontaines en particulier Monsieur J.-M. Welter et Monsieur P. Comte-Gaz pour l'intérêt qu'ils ont bien voulu porter à cette étude, leur disponibilité et pour nous avoir gracieusement réalisé cette série d'alliages.

Des échantillons de cuivre pur ont également été préparés de la même façon afin de vérifier la qualité de nos expérimentations sur un métal sur lequel les données sont abondantes.

Si on se fie au diagramme de phase cuivre étain, présenté en Figure 22, les alliages à 5 et 10% d'étain refroidis rapidement sont monophasés et ne présentent que la phase α du cuivre contenant de l'étain en solution solide. Les alliages à 20 et 25% d'étain doivent être biphasés et présenter une phase α simultanément à un eutectoïde $\alpha+\delta$, la proportion de la phase α primaire devant diminuer avec l'augmentation de la teneur en étain.

L'alliage à 15% ayant une concentration légèrement supérieure à la concentration limite de la solution solide, des petites zones d'eutectoïde peuvent être présentes.

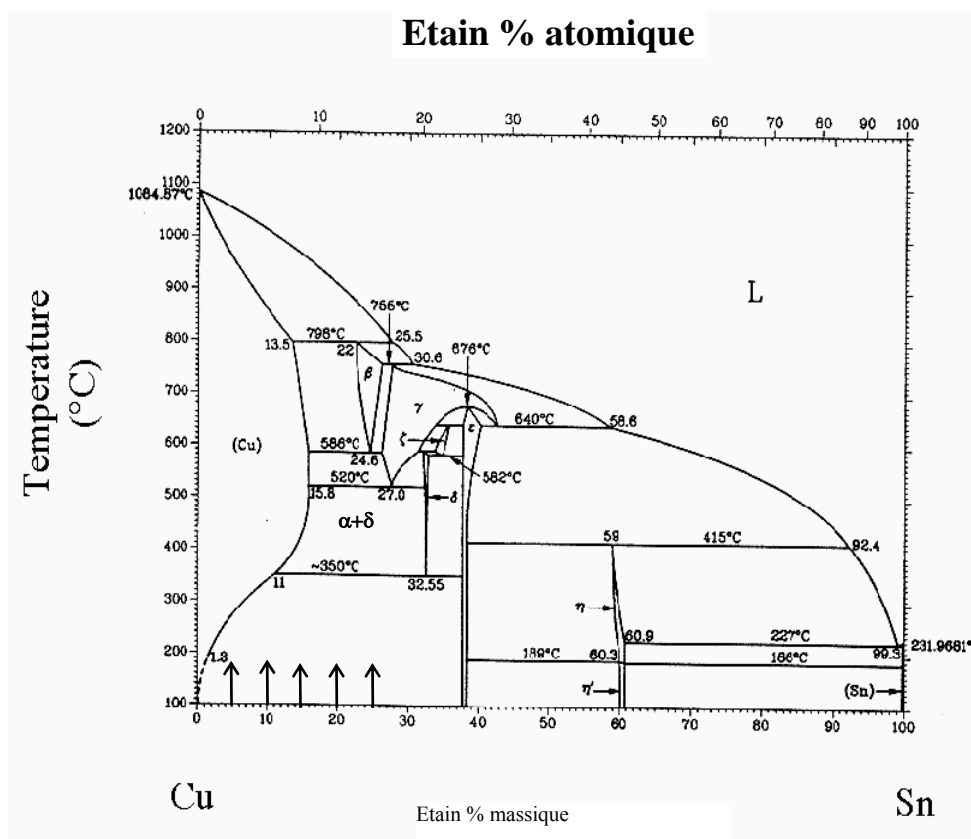


Figure 22 : Diagramme de phase binaire cuivre-étain

Des micrographies ont été effectuées par microscopie électronique à balayage en électrons rétrodiffusés (BSE) pour mettre en évidence les variations locales de composition en étain, beaucoup plus lourd que le cuivre et donc beaucoup plus émissif, afin de vérifier si la microstructure des échantillons correspondait à celle attendue.

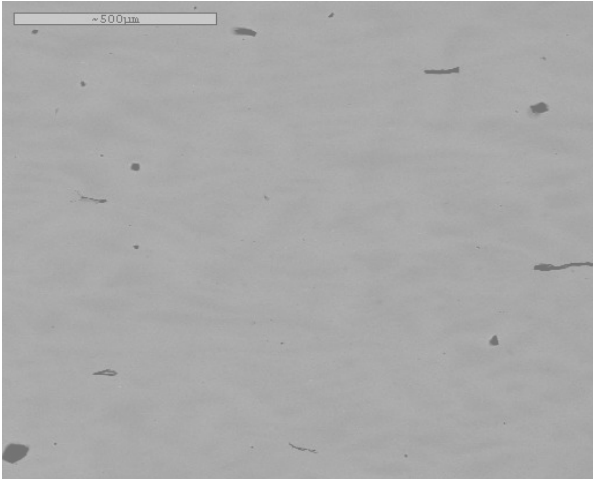


Figure 23 : CuSn 5. MEB électrons rétrodiffusés

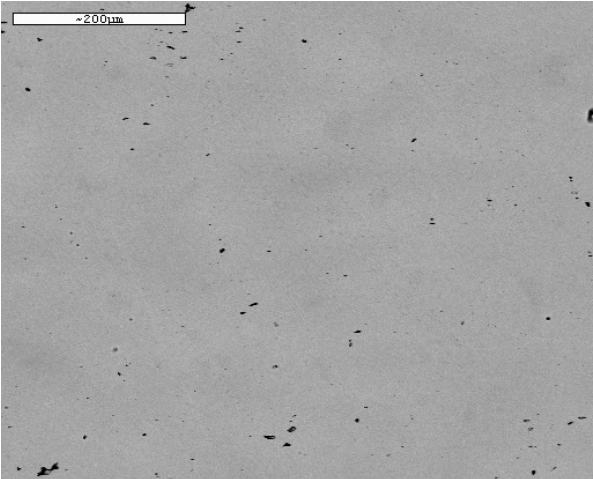


Figure 24 : CuSn 10. MEB électrons rétrodiffusés

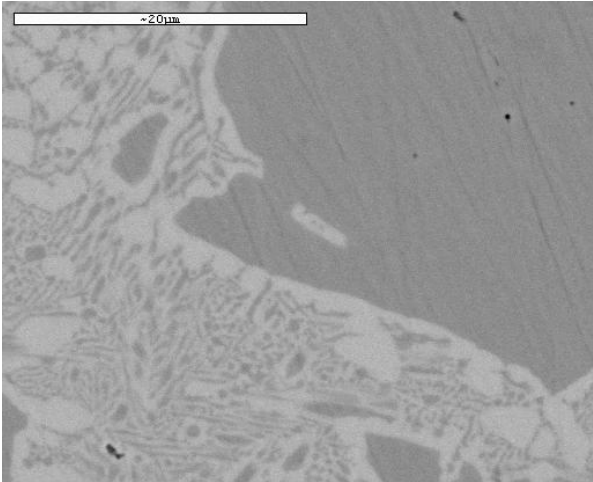


Figure 25 : CuSn20. MEB électrons rétrodiffusés

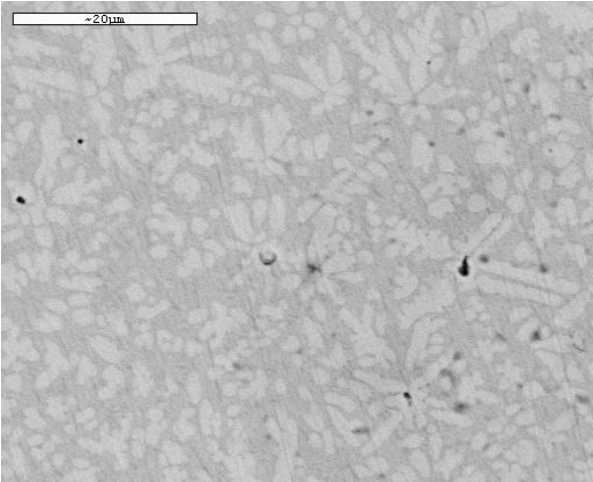


Figure 26 : CuSn25. MEB électrons rétrodiffusés

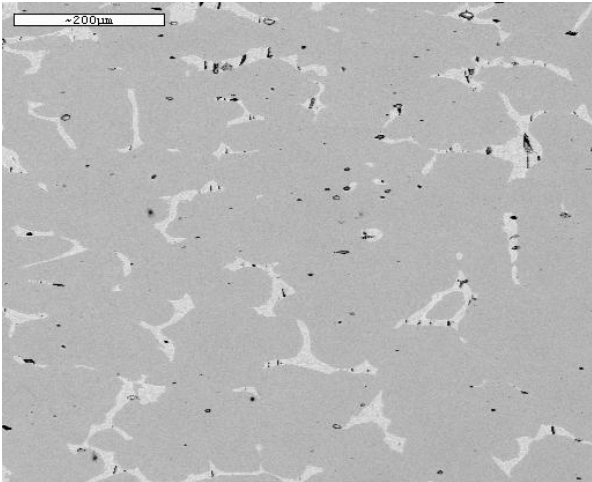


Figure 27 : CuSn15. MEB électrons rétrodiffusés

Les deux alliages à plus faible teneur en étain sont totalement monophasés. Les deux alliages à plus forte teneur en étain sont entièrement biphasés (les plages blanches sur les micrographies représentent la phase delta) on s'aperçoit cependant que l'alliage à 20% d'étain présente encore de larges plages de phase alpha. Enfin l'alliage à 15% est majoritairement constitué de phase alpha mais présente de petites plages d'eutectoïde ($\alpha+\delta$). Il est à prévoir que ces différences de microstructures auront un rôle non négligeable sur la réaction d'oxydation et les alliages monophasés seront selon toute vraisemblance ceux dont le comportement sera le moins difficile à interpréter.

Nous avons décidé d'étudier l'oxydation dans un domaine de température relativement modéré, les températures élevées ayant déjà été étudiées (cf. § 2.2.2) : la température maximale a été fixée par le dispositif d'oxydation in-situ (cf. § 1.9) (650°C, calibré en terme de température effective de l'échantillon à 560°C), une température relativement basse a été choisie (300°C calibré à 260°C) car c'est à ces températures que l'on s'attendait à pouvoir effectuer des parallèles avec la corrosion à température ambiante à long terme, Enfin une température intermédiaire a été choisie en complément (450°C calibrée à 385°C).

2.4 Etude et résultats

2.4.1 Caractérisation des couches (études en four indépendant)

La première partie de l'étude a consisté à caractériser la nature des couches qui se formaient sur les différents alliages aux températures choisies. Pour cela, des oxydations ont été réalisées dans un four à moufle à l'atmosphère ambiante aux trois températures. Ces oxydations ont été suivies par une analyse RBS, des observations en microscopie électronique à balayage, normale et à haute résolution, de la surface et également de coupes transverses. Les coupes transverses ont également été observées en microscopie optique lorsque leurs épaisseurs le permettaient. Enfin des analyses en diffraction des rayons X ont été effectuées sur les échantillons en configuration Bragg-Brentano et en diffraction aux petits angles pour confirmer l'ordre de succession des couches.

Toutes les épaisseurs de couches sont données en atomes/cm² lorsqu'elles sont issues des analyses RBS. Elles seront converties parfois en unités métriques, cependant il faut garder à l'esprit que la conversion nécessite une hypothèse sur la densité de l'oxyde et constitue donc une source importante d'incertitude. Pour indication, on peut évaluer l'ordre de grandeur suivant pour la conversion : 1000.10¹⁵ at/cm² de Cu₂O font 130 nm et 1000.10¹⁵ at/cm² de CuO font 100 nm.

2.4.1.1 260°C

L'ensemble des échantillons a été oxydé à 260°C pendant trois heures pour obtenir des couches d'épaisseur modérée analysables en RBS. Ces échantillons ont été également analysés en diffraction des rayons X. Le Tableau 5 présente l'ensemble des résultats.

Tableau 5 : Tableau récapitulatif des analyses RBS et en Diffraction des rayons X sur l'ensemble des alliages oxydés à 260°C pendant 3h

| | Analyses RBS Epaisseur des couches en 10^{15} at/cm ² (composition en % atomique) | | | | Diffraction des rayons X : Phases identifiées |
|--------------------------|---|------------------------|-----------------------------------|-----------------------------------|--|
| | Cu 50% O 50% | Cu 60-65 % O 40-35% | Cu 60-65% O 30-35% Sn 5-15% | Cu 70-80% O 10-20% Sn 5-15% | |
| CuSn5 (2,7% at) | 300 | 650 | 600 | 800 | Cuprite Ténorite |
| CuSn10 (5,6% at) | 200 | 450 | 300 | 300 | Cuprite Ténorite |
| CuSn15 (8,6% at) | 250 | 500 | 400 | 500 | Cuprite Ténorite |
| CuSn20 (11,8% at) | 250 | 550 | | 550 | Cuprite Ténorite |
| CuSn25 (13,6% at) | 250 | 550 | | 400 | Cuprite Ténorite |

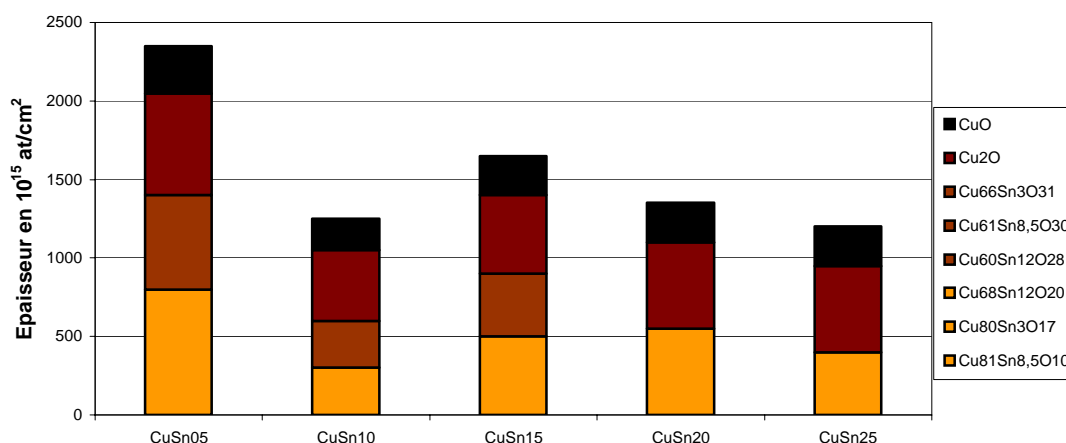


Figure 28 : Schéma représentatif des résultats d'analyses RBS comprenant la nature des couches et leur épaisseur sur l'ensemble des alliages oxydés à 260°C pendant 3h (les compositions sont données en pourcentage atomique).

On peut remarquer tout d'abord que les couches obtenues sur les différents alliages sont de structures comparables : une couche externe de CuO, une couche intermédiaire de Cu₂O et une couche interne contenant cuivre, étain et oxygène.

D'autre part, on remarque également que les épaisseurs obtenues sur les différents alliages sont relativement comparables avec une tendance pour l'alliage à 5% d'étain à former des couches plus importantes.

SnO_2 n'est pas détecté en diffraction des rayons X en raison de l'extrême finesse des couches qui en contiennent et donc de la très faible concentration absolue de cette phase.

On peut noter que les couches ne sont pas très homogènes et que différents pointés d'analyse RBS peuvent donner des résultats différents. Les résultats présentés ici constituent une moyenne.

Pour les alliages les moins chargés en étain, on peut faire une différence entre les deux couches les plus internes, une dont la stoechiométrie peut faire penser à un mélange Cu_2O – SnO_2 avec un défaut d'oxygène et une qui ne comporte que 10 à 20% atomique d'oxygène ce qui ne permet pas d'oxyder tout le métal présent. Cette couche peut être attribuée soit à une rugosité d'interface importante, soit à de l'oxydation interne.

Enfin, aucun gradient de concentration en étain n'est observé dans le substrat métallique, à la sensibilité de la méthode RBS près.

Pour pouvoir confirmer ces résultats par des observations, des oxydations de plus longues durées ont été effectuées. Seules les couches obtenues sur l'échantillon à 5% ont été suffisamment épaisses pour effectuer des observations en coupe transverse.

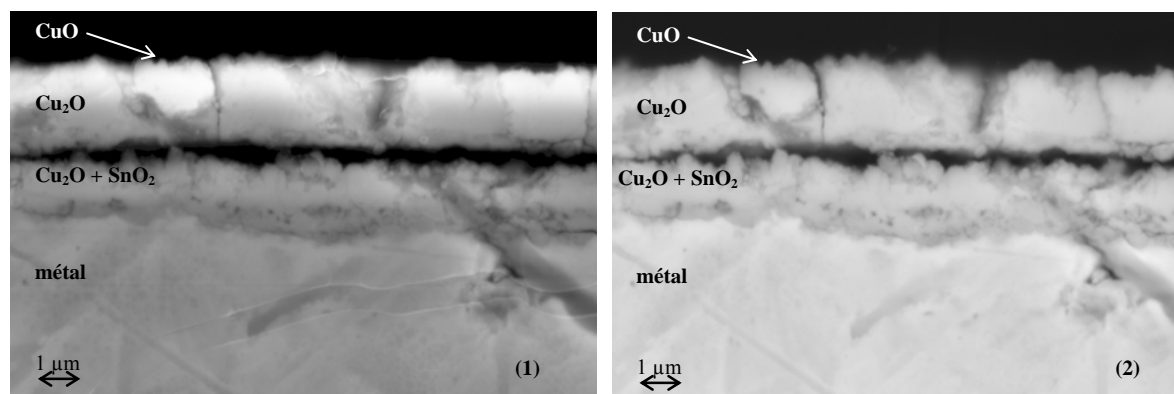


Figure 29 : Images MEB en SE (1) et BSE (2) d'un CuSn5 oxydé à 260°C pendant 64h

Ces photographies confirment bien l'existence de deux couches, la couche externe est la couche de Cu_2O sans étain tandis que la couche interne est la couche contenant les deux oxydes bien que l'observation ne mette pas en évidence de particules de SnO_2 . Cette couche semble moins bien cristallisée mais on n'observe pas de porosités évidentes. On peut deviner en particulier sur l'image en BSE l'existence d'une très fine couche externe de CuO . On n'observe pas d'oxydation interne

Enfin il est intéressant de remarquer que la fracture se situe à l'interface des deux couches.

2.4.1.2 à 385°C

Les mêmes expériences d'oxydation de l'ensemble des alliages pendant trois heures ont été conduites à 385°C, le Tableau 6 résume les principaux résultats.

Tableau 6 : Tableau récapitulatif des analyses RBS et en Diffraction des rayons X sur l'ensemble des alliages oxydés à 385°C pendant 3h :

| | Analyses RBS Epaisseur des couches en 10^{15} at/cm ² (composition en % atomique) | | | | Diffraction des rayons X : Phases identifiées |
|--------------------------|---|------------------------|-----------------------------------|-----------------------------------|--|
| | Cu 50% O 50% | Cu 60-65 % O 40-35% | Cu 60-65% O 30-35% Sn 5-15% | Cu 70-80% O 10-20% Sn 5-15% | |
| CuSn5 (2,7% at) | 900 | 600 | 700 | 1000 | Cuprite Ténorite Cassitérite |
| CuSn10 (5,6% at) | 750 | | 300 | 300 | Cuprite Ténorite |
| CuSn15 (8,6% at) | 700 | 200 | 800 | 500 | Cuprite Ténorite |
| CuSn20 (11,8% at) | 250 | 700 | 800 | 800 | Cuprite Ténorite |
| CuSn25 (13,6% at) | 250 | 850 | 500 | 0 | Cuprite Ténorite |

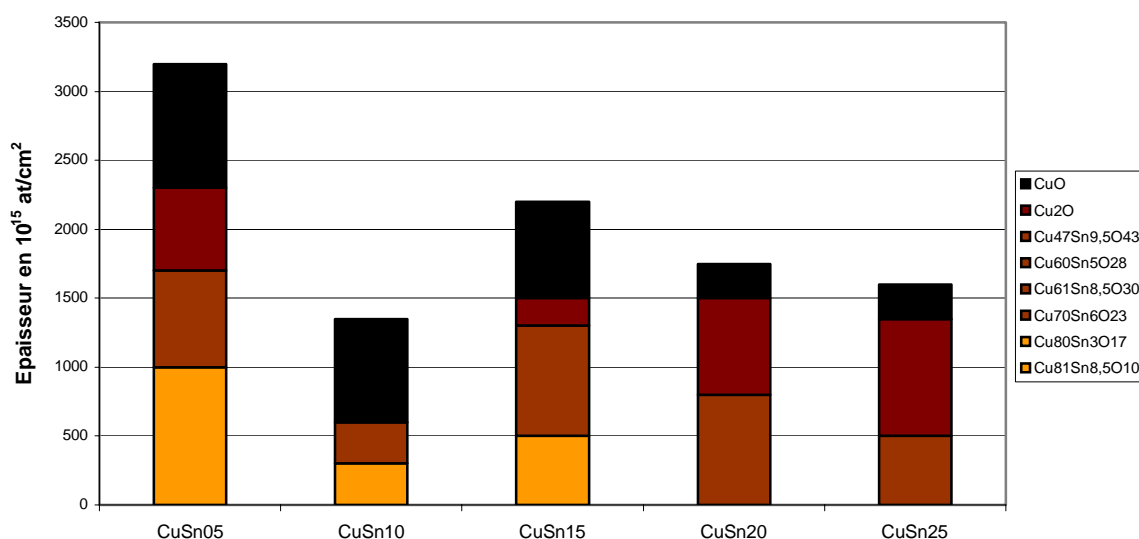


Figure 30 : Schéma représentatif des résultats d'analyses RBS comprenant la nature des couches et leur épaisseur sur l'ensemble des alliages oxydés à 385°C pendant 3h (les compositions sont données en pourcentage atomique).

Ces analyses nous permettent de remarquer que l'épaisseur relative de la ténorite CuO augmente avec la température, nous remarquons également la même tendance de l'alliage à 5% d'étain à former des couches plus importantes. Enfin il est à noter que les phénomènes d'écaillages au refroidissement surtout pour cet alliage à faible teneur en étain impliquent une incertitude quant à l'épaisseur réelle des couches formées.

Aucun gradient de concentration en étain n'est observé dans le substrat métallique, à la sensibilité de la méthode RBS près.

Des observations ont également été effectuées en coupe transverse en MEB, ainsi que des cartographies élémentaires à la microsonde, cartographies qui sont présentées dans l'annexe 5. Ces observations n'ont été effectuées que sur l'alliage à 5% qui présente les couches les plus importantes.

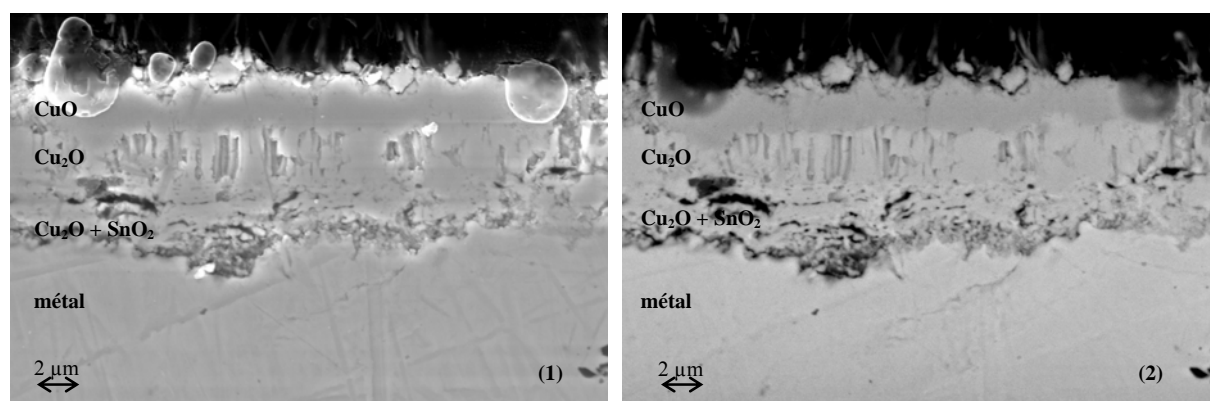


Figure 31 : Observations en MEB en électrons secondaires (1) et rétrodiffusés (2) d'un alliage à 5% d'étain oxydé à 385°C pendant 64h

On note sur ces observations la présence de trois couches : une couche externe de CuO, une couche intermédiaire de Cu₂O, bien cristallisée à gros grains de structure de type colonnaire et une couche interne de Cu₂O à grains beaucoup plus petits qui contient des particules de SnO₂. Cette couche présente également des porosités en particulier à l'interface oxyde – métal. Cette différence de composition des deux couches les plus internes est très visible en cartographies élémentaires (cf. Annexe 5). Cependant comme à 260°C la finesse des couches contenant SnO₂ ainsi que sa relativement faible concentration font que cette phase n'est pas toujours détectée en DRX (cf. Tableau 6).

Il est intéressant de noter sur les cartographies élémentaires l'accumulation d'étain au niveau des fractures, on peut donc penser que l'étain a un rôle très important sur la tenue des couches d'oxydes.

Enfin, on remarque que l'on n'observe pas non plus d'oxydation interne.

2.4.1.3 à 560°C

Les mêmes expériences d'oxydation de l'ensemble des alliages pendant trois heures ont été réalisées à 560°C et les résultats sont présentés dans le Tableau 7.

Tableau 7 : Tableau récapitulatif des analyses RBS et en Diffraction des rayons X sur l'ensemble des alliages oxydés à 560°C pendant 3h :

| | Analyses RBS Epaisseur des couches en 10^{15} at/cm ² (composition en % atomique) | | | | Diffraction des rayons X Phases identifiées |
|--------------------------|---|-----------------------------------|-----------------------------------|-----------------------------------|--|
| | Cu 50% O 50% | Cu 50-55 % O 45-50% Sn 1-5% | Cu 50-65% O 25-35% Sn 5-15% | Cu 70-80% O 10-20% Sn 5-15% | |
| CuSn5 (2,7% at) | 20000 | 6000 | 8500 | 7000 | Ténorite Cuprite Cassitérite |
| CuSn10 (5,6% at) | 2000 | 2500 | 3000 | 2500 | Ténorite Cuprite Cassitérite |
| CuSn15 (8,6% at) | 1700 | | 1000 | 500 | Ténorite Cuprite Cassitérite |
| CuSn20 (11,8% at) | 2200 | 2000 | 2000 | | Ténorite Cassitérite |
| CuSn25 (13,6% at) | 2500 | | 2000 | | Ténorite |

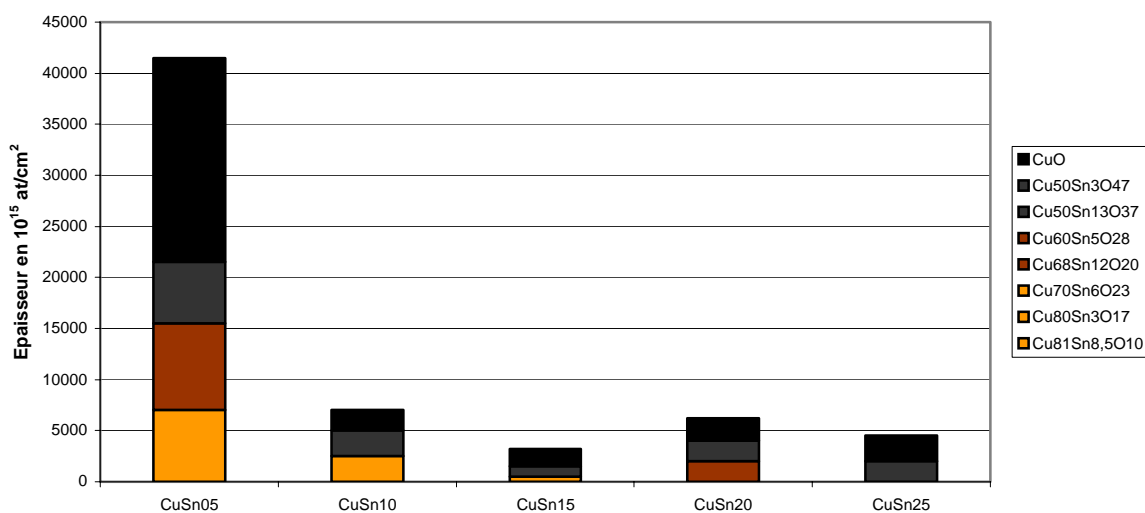


Figure 32 : Schéma représentatif des résultats d'analyses RBS comprenant la nature des couches et leur épaisseur sur l'ensemble des alliages oxydés à 560°C pendant 3h (les compositions sont données en pourcentage atomique).

On note à cette température une forte croissance de l'épaisseur des couches d'oxydes, ainsi que la disparition de la couche de Cu₂O pur au profit semble-t-il de la couche de CuO.

On note également des rugosités d'interfaces plus importantes entre les deux couches principales et à l'interface métal – oxyde.

Le rôle de l'ajout d'étain comme inhibiteur d'oxydation est clairement révélé à cette température.

Il faut également noter pour les alliages biphasés à 20 et 25 % d'étain la presque disparition de la cuprite.

Aucun gradient de concentration en étain n'est observé dans le substrat métallique sous-jacent aux couches, à la sensibilité de la méthode RBS près.

Enfin il est important de noter que si on fait le bilan de l'oxygène nécessaire pour former Cu_2O et SnO_2 la quantité d'oxygène présente dans la couche interne est déficitaire. On peut bien sûr se demander si la méthode de dosage par défaut de l'oxygène (élément pratiquement invisible en RBS avec un faisceau d'alpha de 3 MeV) permet de faire confiance à la quantification des concentrations. Cependant la RBS est très précise sur la concentration des éléments lourds et donc l'erreur doit être faible ; par ailleurs seul un autre élément léger et donc « invisible », présent dans la couche pourrait fausser la concentration en oxygène mais dans un sens qui aggraverait le défaut déjà remarqué. Enfin quelques expériences de dosage de l'oxygène par réaction nucléaire $^{16}\text{O}(d,p\gamma)^{17}\text{O}$ ont été effectuées par souci de vérification et les résultats sont concordants avec ceux déduits des expériences RBS. Nous sommes donc obligés d'admettre la présence de cuivre ou d'étain métallique dans la couche. La DRX ne peut pas nous donner d'information sur la présence de cuivre car le signal du substrat est présent dans le diffractogramme. On remarque que l'on ne détecte pas d'étain mais les quantités en jeu sont tellement faibles que même si de l'étain métallique précipitait, ce qui paraît extrêmement improbable étant donné sa plus grande oxydabilité (cf. annexe 3), il resterait en dessous des limites de détection de cette méthode.

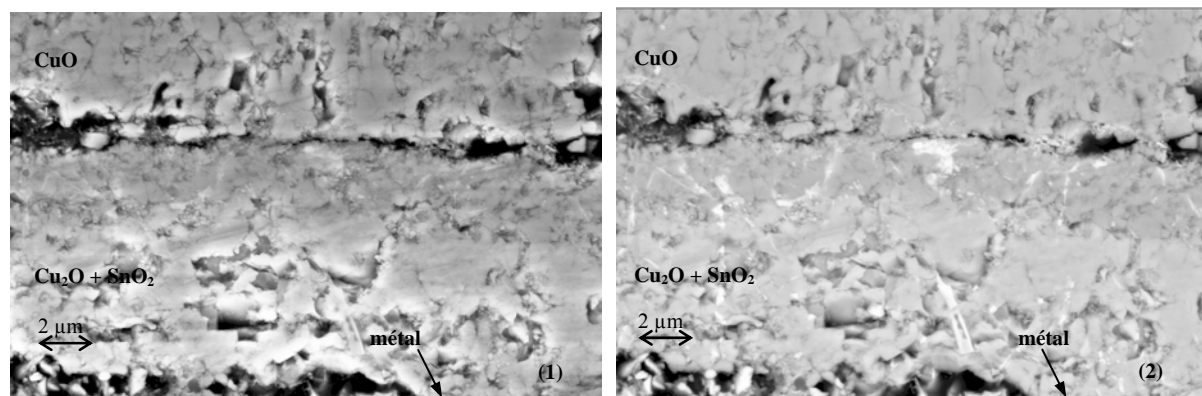


Figure 33 : Observations en MEB en électrons secondaires (1) et rétrodiffusés (2) d'un CuSn_5 oxydé à 560°C pendant 24h

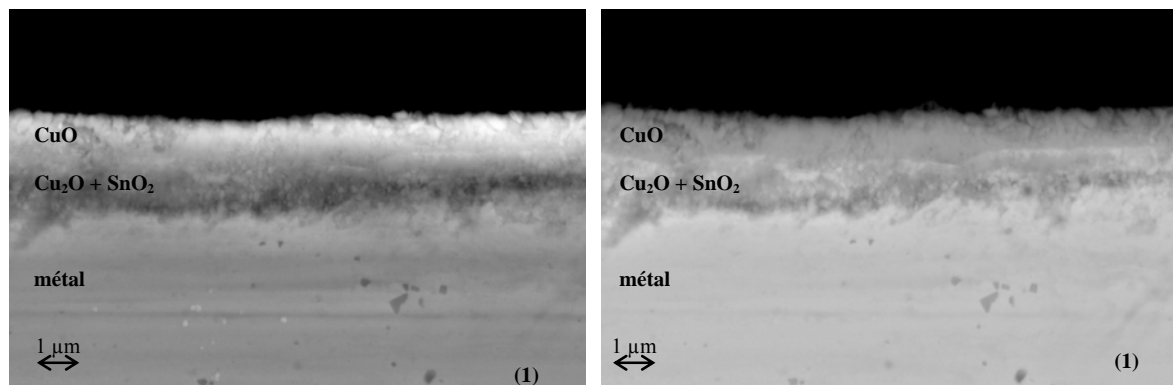


Figure 34 : Observations en MEB en électrons secondaires (1) et rétrodiffusés (2) d'un alliage à 10% d'étain oxydé à 560°C pendant 42h

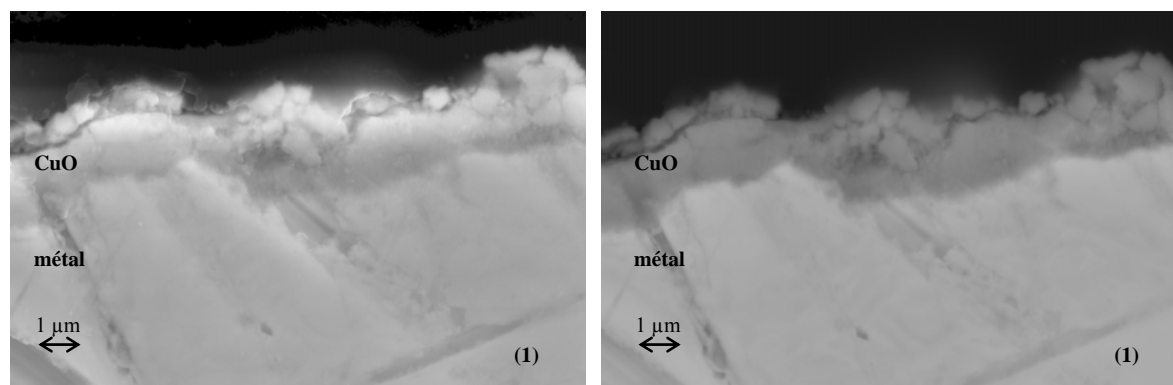


Figure 35 : Observations en MEB en électrons secondaires (1) et rétrodiffusés (2) d'un alliage à 25% d'étain oxydé à 560°C pendant 42h

Les observations au MEB confirment la disparition de la couche de Cu₂O pur à gros grains; elles montrent également pour les alliages faiblement chargés une accumulation de SnO₂ à l'interface des deux couches d'oxydes. Enfin elles confirment que pour les alliages très chargés il n'existe qu'une couche composée en majorité de CuO. La DRX montre très clairement les trois phases pour CuSn5 et CuSn10 avec une phase de ténorite majoritaire, par contre pour CuSn20 on ne détecte plus de cuprite et de la cassitérite en très faible quantité et pour CuSn25 on ne détecte plus que de la ténorite.

2.4.2 Les cinétiques de croissance

L'étude des cinétiques a été effectuée par RBS sous faisceau d'alpha de 3 MeV à l'aide du four décrit dans le chapitre 1 (§ 1.9).

2.4.2.1 à 260°C

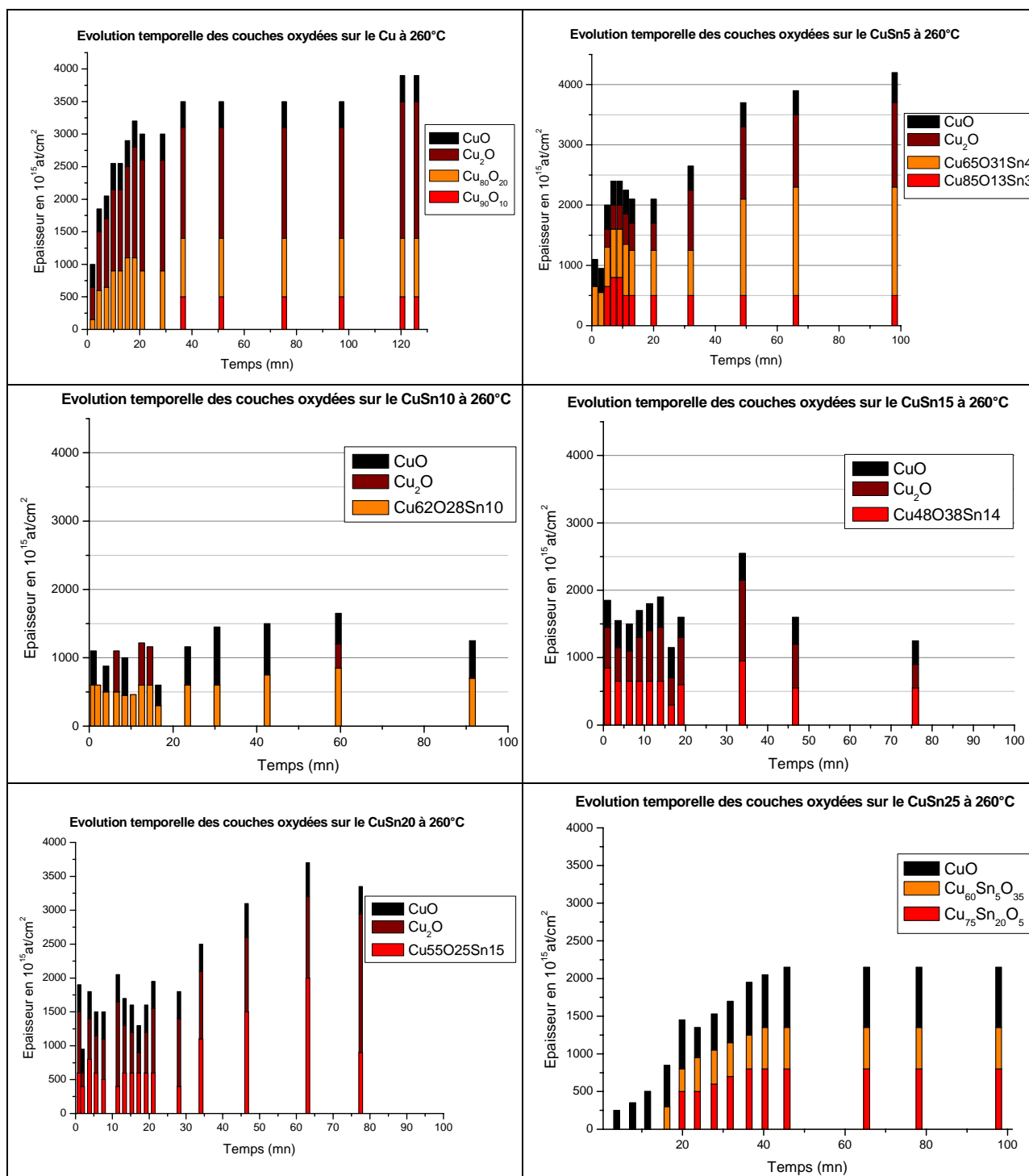


Figure 36 : Croissance des couches d'oxydes mesurée par RBS au cours des expériences in-situ à 260° C.

(Les compositions sont données en pourcentage atomique).

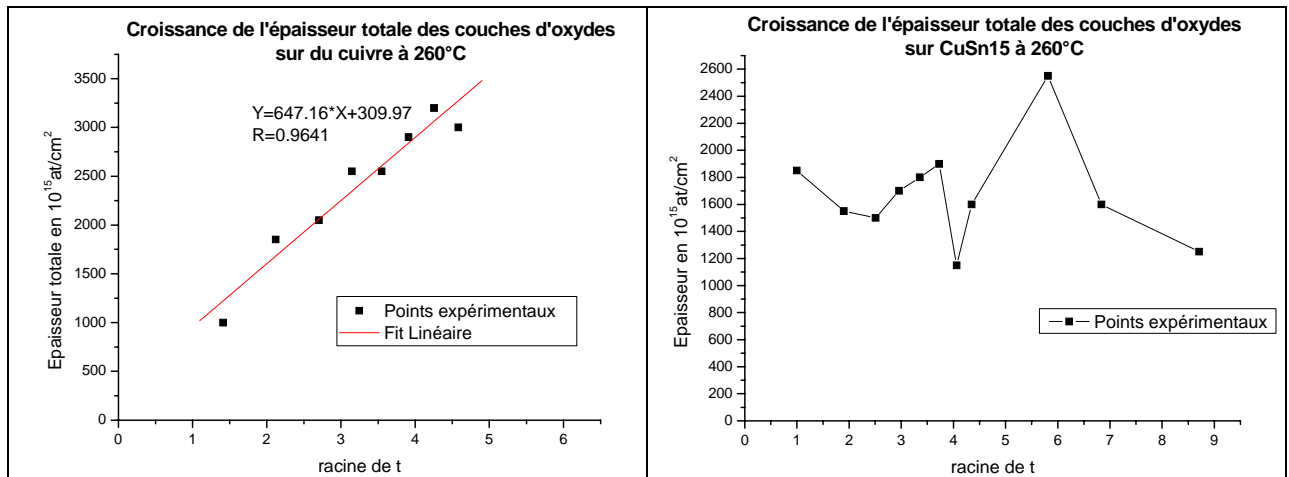


Figure 37 : Courbes épaisseur = $f(\sqrt{t})$ pour Cu et CuSn15

Les cinétiques reflètent les tendances remarquées lors de l'étude en four indépendant.

Cependant plusieurs points méritent d'être soulignés :

- les cinétiques de croissance des couches sur le cuivre sont paraboliques alors qu'elles ne le sont pas sur les bronzes. On remarque plutôt une tendance à la formation d'une couche passivante avec établissement rapide d'une couche qui évolue peu par la suite.
- l'ajout d'étain n'a pas un effet marqué sur les cinétiques de croissance du moins pour le CuSn5. On constate une diminution des cinétiques uniquement à partir de 10% d'étain.
- on remarque une grande dispersion dans les points pour les alliages CuSn10 et CuSn15. Dans un premier temps cela pourrait faire penser à de l'écaillage en température ; c'est cependant très peu probable à cette température surtout compte tenu de la finesse des couches (de l'ordre de 300 nm). Il est plus probable qu'à ces températures la couche d'oxyde est hétérogène spatialement, et le protocole que nous avons choisi (à savoir changer de place pour chaque point d'analyse – cf. §1.9) est extrêmement sensible aux hétérogénéités de surface.
- on note enfin la stabilité de la couche de ténorite qui n'évolue pas au cours du temps. Cette couche est imposée par la thermodynamique et par l'instabilité de la cuprite à l'air mais ne participe pas au phénomène de croissance.

2.4.2.2 à 385°C

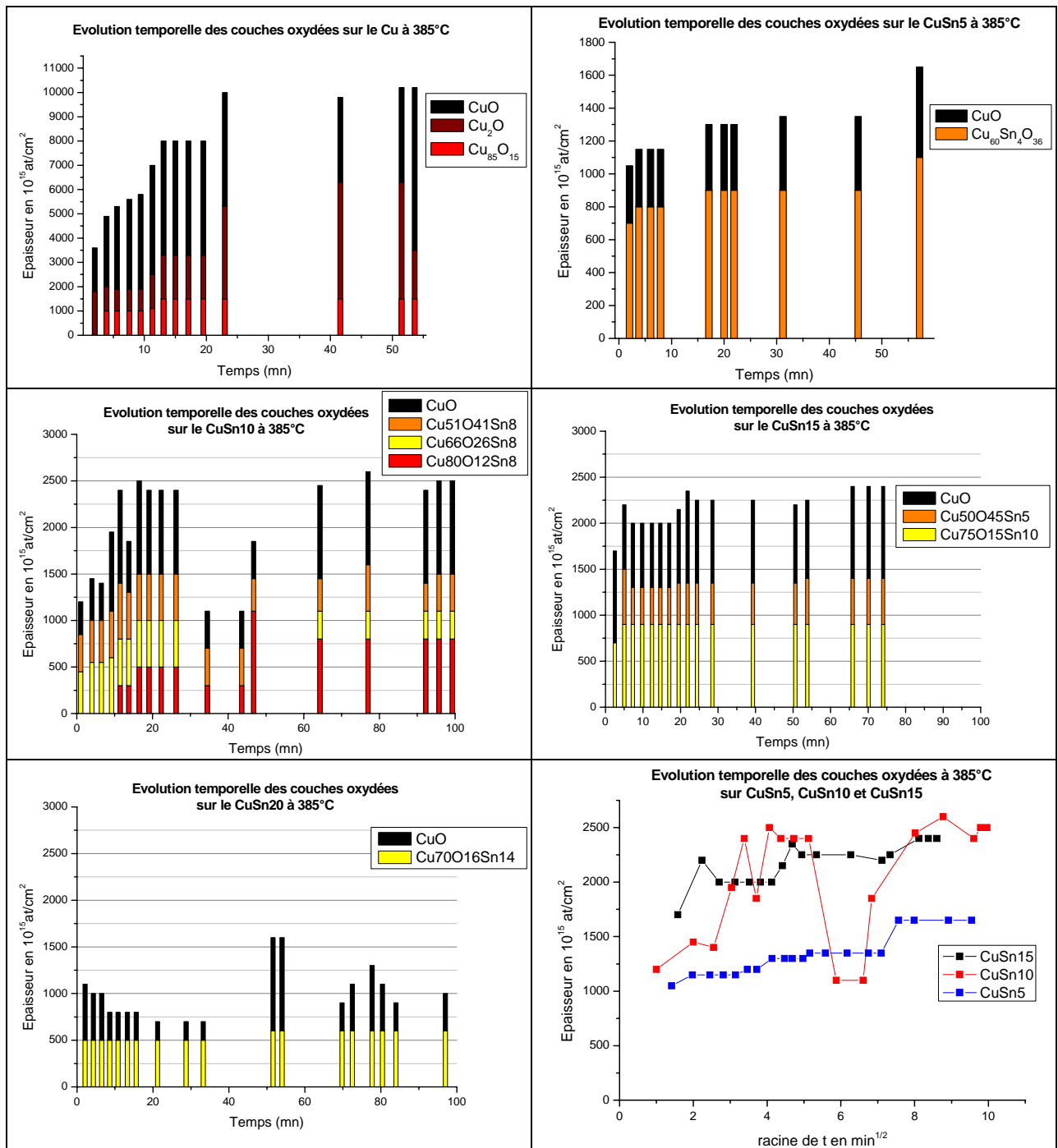


Figure 38 : Croissance des couches d'oxydes mesurée par RBS au cours des expériences in-situ à 385° C. Courbes épaisseur = $f(\sqrt{t})$ pour CuSn5, CuSn10 et CuSn15 (Les compositions sont données en pourcentage atomique)

Plusieurs points sont également remarquables à cette température. En effet le comportement des alliages est sensiblement le même qu'à 260° mais les différences avec le cuivre sont plus marquées.

- les cinétiques de croissance des couches sur le cuivre sont d'allure parabolique, ce qui peut indiquer que ce sont en effet les mécanismes de diffusion qui régissent la croissance. Par contre les cinétiques de croissance ne sont absolument pas paraboliques sur les bronzes. On remarque plutôt une tendance à la formation d'une couche passivante avec établissement rapide d'une couche qui évolue peu par la suite.

- on note que l'ajout d'étain a un effet plus marqué qu'à basse température.
- la ténorite prend plus d'importance et croît au cours du temps
- on constate des points particuliers qui peuvent être un signe d'écaillage en température, avec reformation d'une couche par la suite.

- on remarque enfin que les couches les plus minces sont obtenues sur l'alliage à 5% alors que l'on sait par l'étude précédente en four indépendant (cf. § 2.4.1.2) que c'est sur cet alliage que se forment les couches les plus importantes mais également qu'elles sont les plus fragiles.

- On note enfin sur le cuivre la présence d'une couche interne, mesurée par RBS, d'oxyde fortement appauvrie en oxygène, cette couche est certainement un artefact dû à une forte rugosité de l'interface métal-oxyde à laquelle cette méthode d'analyse est particulièrement sensible..

2.4.2.3 à 560°C

- la croissance des couches sur le cuivre est toujours parabolique bien que cette technique d'étude ne soit pas adaptée à l'importance des couches qui se forment et à leur rapidité de croissance (épaisseur trop importante pour être atteinte par le faisceau de particules).

- le même phénomène que précédemment se produit sur l'alliage à 5% avec des couches plus fines que pour les alliages plus chargés en étain en contradiction avec ce qui a été observé dans l'étude en four indépendant (cf. § 2.4.1.3).

- la cinétique de croissance sur les bronzes à 10, 15 et 20 % devient parabolique comme le montrent les graphiques suivants.

- la cinétique sur l'alliage à 25% ressemble à celles obtenues aux températures plus modérées pour tous les alliages avec l'établissement de ce qui ressemble à une couche passivante.

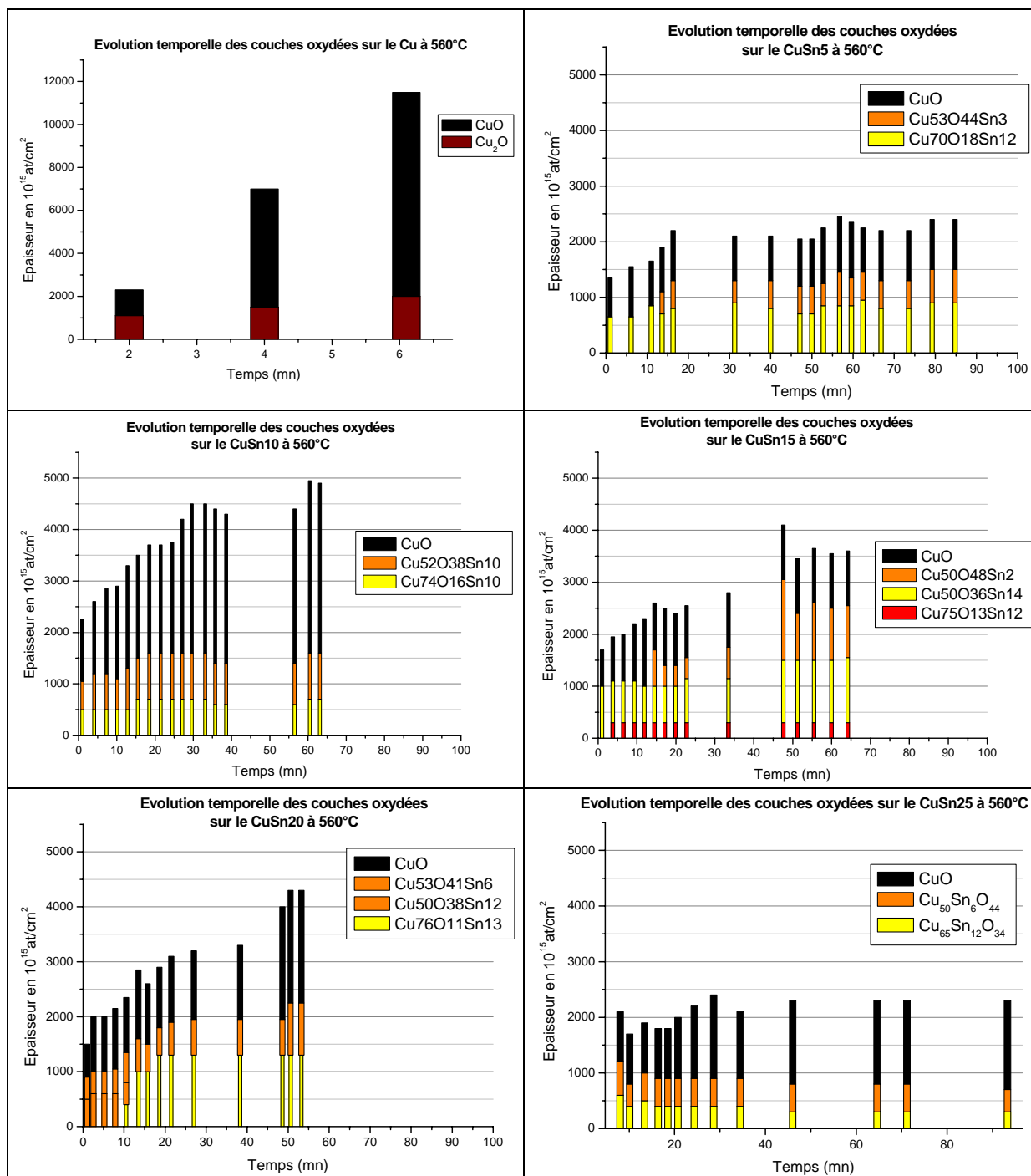


Figure 39 : Croissance des couches d'oxydes mesurée par RBS au cours des expériences in-situ à 560°C (les compositions sont données en pourcentage atomique)

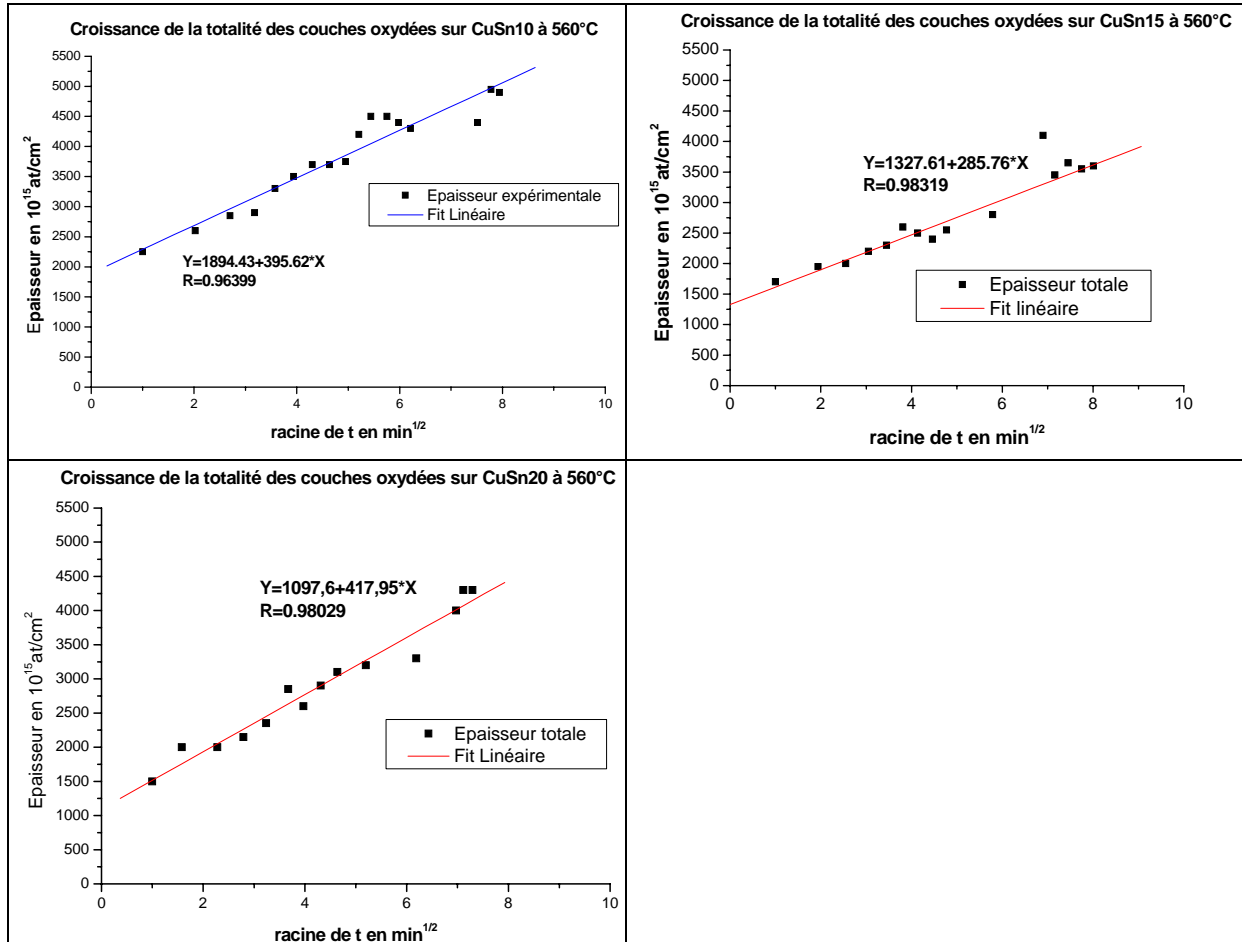


Figure 40 : Courbes épaisseur = $f(\sqrt{t})$ pour CuSn10, CuSn15 et CuSn20 à 560° C.

On remarque pour ces croissances paraboliques une ordonnée à l'origine relativement importante, nous attribuons cela aux limites de notre méthode à maîtriser et à analyser les premiers stades d'oxydation.

Nous avons utilisé deux méthodes pour valider ces cinétiques : la première expérimentale a été de reporter la valeur obtenue pour l'épaisseur des couches sur un échantillon oxydé en four indépendant pendant une durée beaucoup plus longue (42h) afin de vérifier si la loi de croissance déterminée était bien valable. Nous présentons le résultat pour le CuSn10 sur le graphique suivant.

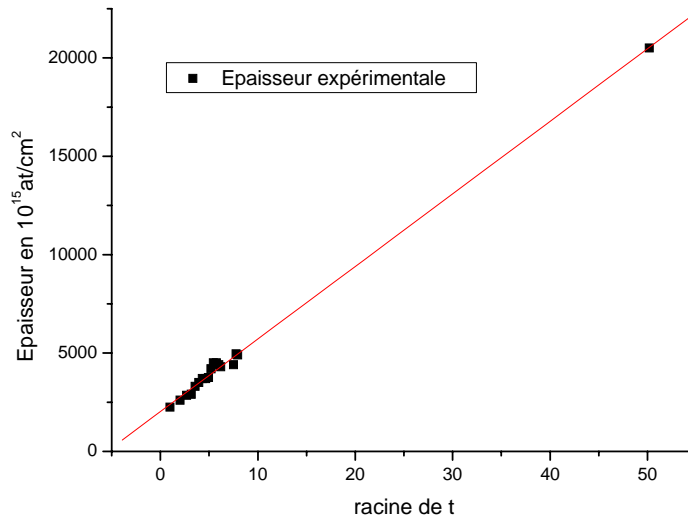


Figure 41 : croissance de la totalité des couches d'oxydes sur CuSn10 à 560° C. La droite tracée est la même que celle de la Figure 40

La deuxième a consisté à extraire des résultats de RBS non plus l'épaisseur des couches mais la quantité d'oxygène afin de pouvoir calculer une constante parabolique comparable à celles trouvées dans la littérature.

Les cinétiques tracées pour la quantité d'oxygène (en poids) en fonction du temps sont présentées ci-dessous ainsi que les constantes paraboliques (k_p) correspondantes.

On remarque une bonne concordance entre les résultats des deux études, la valeur inférieure du k_p trouvée pour le CuSn10 ici par rapport à celle du k_p de Gesmundo pour le bronze à 13% peut très probablement être attribuée à la différence des pressions partielles d'oxygène.

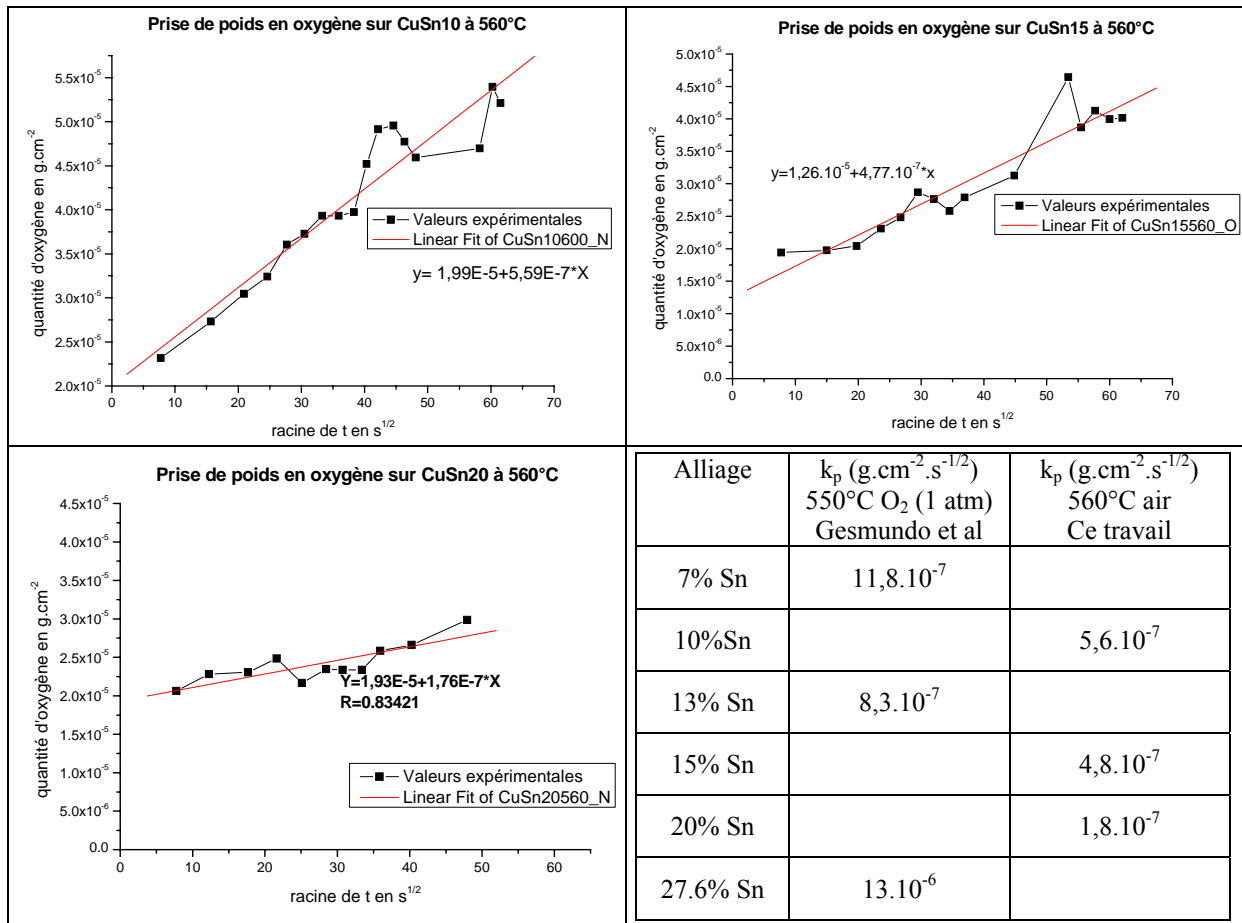


Figure 42 : Courbes quantité d'oxygène consommé = $f(\sqrt{t})$ et constantes paraboliques calculées à partir de ces courbes, comparées avec les données de Gesmundo

Si on s'intéresse maintenant aux cinétiques de croissance de chaque couche séparément on constate qu'elles ont chacune grossièrement une allure parabolique, ce qui indiquerait un rôle important de la diffusion dans chacune des couches. La pente relative des couches l'une par rapport à l'autre varie avec l'échantillon. CuO croît plus vite que Cu₂O + SnO₂ sur CuSn10 mais c'est l'inverse sur CuSn15 et c'est à peu près équivalent sur CuSn20.

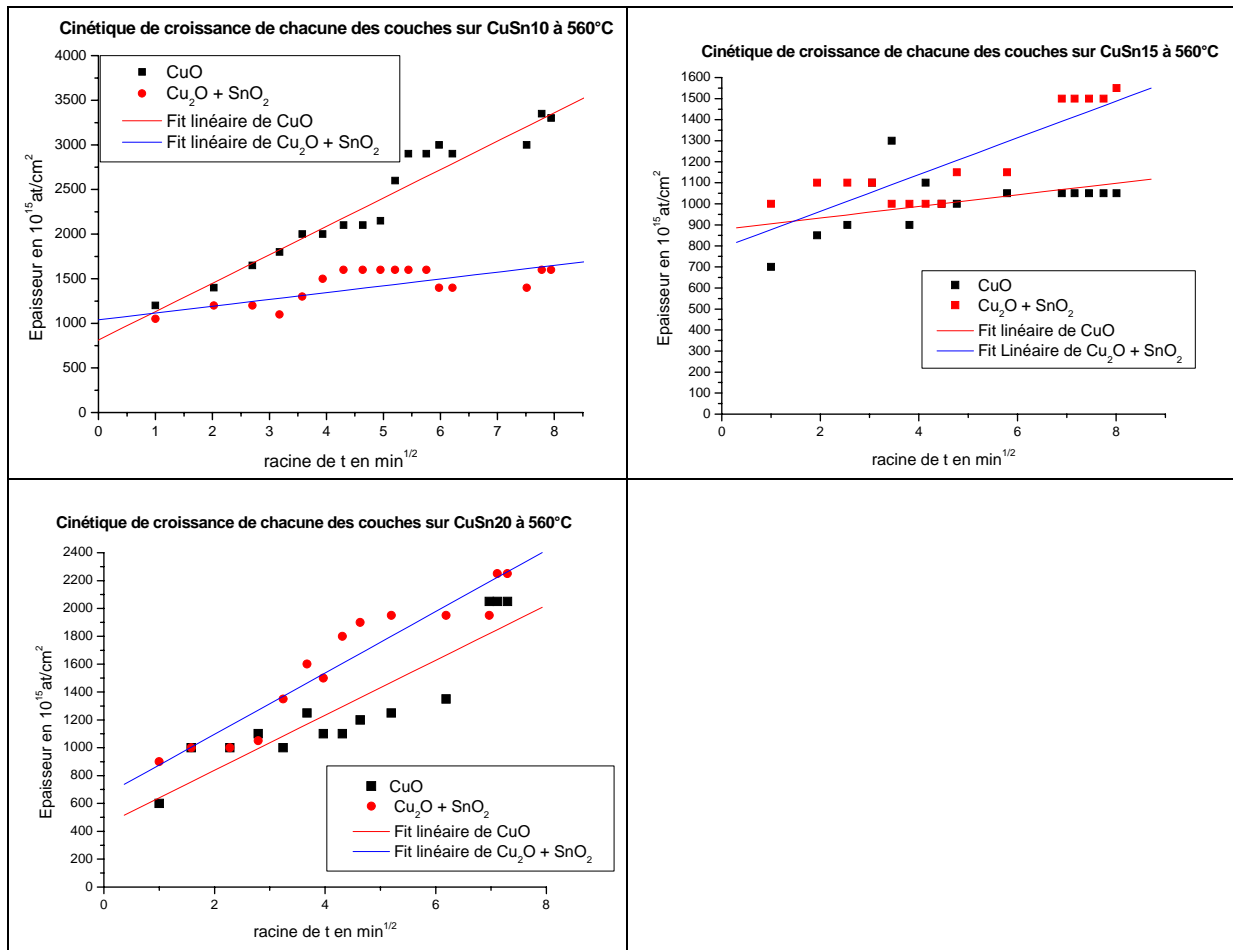


Figure 43 : courbes épaisseur = $f(\sqrt{t})$ pour chacune des couches individuelles.

2.4.2.4 Les erreurs expérimentales, mesures d'émission acoustique

On constate en regardant ces mesures un certain nombre de points aberrants et des cinétiques peu fiables sur CuSn5 à 385 et 560°C ainsi que sur CuSn10 et CuSn15 à 260°C

Les points aberrants peuvent avoir deux explications :

- d'une part il peut exister de l'écaillage en température ;
- d'autre part le protocole mis en place et explicité au paragraphe 1.9 nous oblige à changer de place à chaque point d'analyse. Nous sommes donc très sensibles aux hétérogénéités spatiales en particulier dans le cas de couches non couvrantes.

Pour ce qui est de l'écaillage en température, Gesmundo n'y fait pas allusion, il ne remarque que de l'écaillage au refroidissement. Pour prouver le bien fondé de cette hypothèse nous avons fait des mesures d'émission acoustique pendant l'oxydation au laboratoire Roberval de l'Université de Technologie de Compiègne..

Les essais ont été effectués sur CuSn5, CuSn10 et CuSn20 à 560°C, Les enregistrements ont eu lieu au chauffage (40 minutes) sur des échantillons en oxydation sous air et au refroidissement (1h30 à 2h) sous vide. Il apparaît, en examinant le nombre de coups en fonction du temps (cf. Figure 44), qu'une activité acoustique est bien détectable durant les traitements isotherme et anisotherme. La réponse des différents alliages présente quelques différences en particulier on note pour le CuSn5 une localisation de l'émission en fin de traitement.

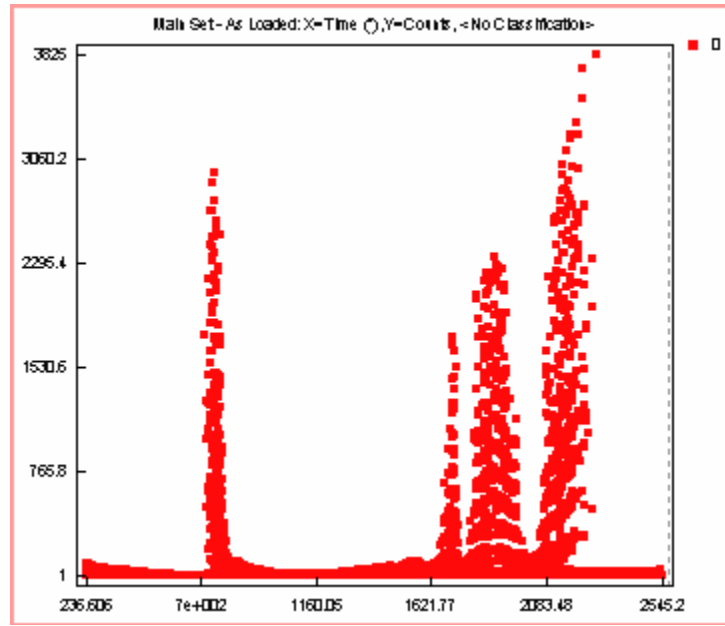


Figure 44 : Nombre de coups reçus par le détecteur d'émission acoustique pendant l'oxydation d'un échantillon de CuSn10 à 560°C en fonction du temps (en seconde).

Cette étude préliminaire ne permet pas d'identifier la cause de cette activité, à savoir s'il s'agit d'écaillage, de fissuration ou d'autres phénomènes. Cependant il est possible que ces phénomènes d'endommagement de la couche soient responsables d'au moins une partie des points aberrants que nous observons sur nos cinétiques. Cette étude d'émission acoustique s'avère prometteuse et demande à être poursuivie afin d'identifier précisément les causes de ces émissions et l'évolution mécanique de la couche pendant sa formation et au refroidissement.

Pour ce qui est des résultats peu satisfaisants des cinétiques sur CuSn5 on sait par les observations effectuées sur les coupons oxydés en four que les couches formées sur cet alliage sont les moins adhérentes. Cependant l'oxydation en four indépendant a permis de former des couches d'épaisseur importantes, observables en microscopie. On peut alors se demander si ce

ne sont pas les conditions propres au four in-situ, échantillon petit, gradients de températures importants, forte circulation de gaz à la surface, effet du faisceau d'ions qui sont responsables du manque de tenue des couches d'oxydes à l'analyse.

A ce stade de l'étude plusieurs points peuvent être soulignés :

On constate que l'ajout d'étain dans le cuivre a bien un effet de ralentissement sur les cinétiques d'oxydation par rapport au cuivre pur. Cet effet est croissant en fonction de la concentration et ce jusqu'à 15% en masse d'étain. Au-delà de ce pourcentage le ralentissement des cinétiques est également visible mais le fait que le substrat soit biphasé modifie la structure des couches, les causes ne sont donc pas comparables.

Par ailleurs, le comportement à l'oxydation semble faire apparaître deux seuils, l'un en concentration d'étain entre 5 et 10%, l'autre en température aux environs de 400°C.

Au vu de ces résultats il nous semblait important pour pouvoir comprendre les mécanismes de formation des couches de vérifier les coefficients de diffusion de l'oxygène, ainsi que l'emplacement de la surface originale du métal

2.4.3 Identification de la surface d'origine

L'observation des couches, ainsi que l'absence de gradient d'étain dans le substrat métallique semble indiquer que les particules de SnO₂ qui se distribuent dans la couche interne, n'ont pas été formées à la suite d'une diffusion de l'étain mais plutôt à la place que l'étain occupait dans le métal. Ceci impliquerait que la limite de la couche contenant de l'étain serait la représentation de la surface d'origine du métal. Cette explication est d'ailleurs avancée par Gesmundo sur les bronzes mais également par Hausgrud sur les alliages cuivre-nickel. On retrouve également cette notion de marquage de la surface originelle par l'étain dans les travaux sur la corrosion à long terme à température ambiante sur les bronzes archéologiques (Robbiola 1990, Bertholon 2000). Nous avons vérifié cette hypothèse expérimentalement.

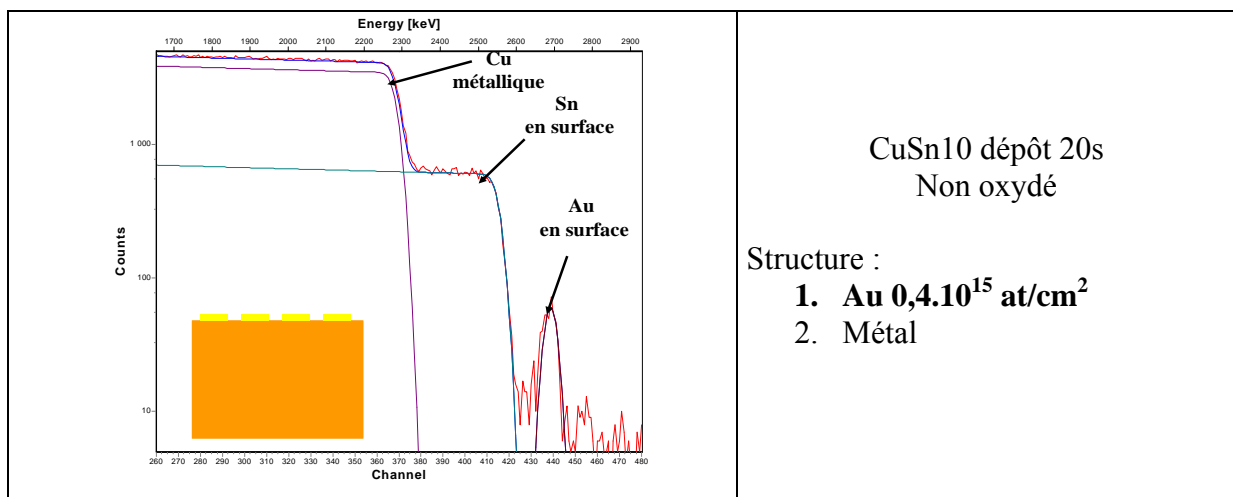
2.4.3.1 Méthodologie

Nous avons besoin de trouver un élément à l'aide duquel nous pouvons marquer la surface du métal avant oxydation. Cet élément ne devait pas être oxydable et devait être lourd afin d'une part de ne pas trop diffuser et d'autre part de pouvoir être détecté par RBS avec une

grande sensibilité. En effet il était nécessaire de déposer la quantité la plus faible possible de cet élément sur l'échantillon afin de ne pas modifier les mécanismes réactionnels. Seul l'or répond à toutes ces caractéristiques. Nous avons donc préparé deux séries d'échantillons en déposant sur la surface par pulvérisation une très fine couche d'or. Une série a été oxydée aux trois températures pendant 30 mn et l'autre plus longtemps (24 à 64 heures), afin de pouvoir les étudier en microscopie et microsonde en coupe transverse. La quantité d'or déposée n'a cependant pas été suffisante pour pouvoir être détectée à l'aide de ces dernières techniques.

2.4.3.2 Résultats

On détecte sur ces échantillons très nettement le recul du front de l'or dû à la présence de la couche d'oxyde de cuivre pur en surface et la présence d'étain uniquement sous cette couche d'or. Ces résultats ainsi que ceux obtenus sur d'autres alliages (CuSn5 et CuSn25) prouvent donc que l'étain est bien un marqueur de la surface d'origine du métal comme cela avait pu être supposé dans les études précédentes. On remarque également que l'or a tendance à diffuser dans la couche inférieure et jamais dans la couche extérieure. Ceci pourrait être lié à une porosité de cette couche interne, à la présence des précipités de SnO₂ ou encore à une mise en solution dans la cuprite sous stœchiométrique. On peut remarquer l'extrême sensibilité de la RBS particulièrement adaptée pour ce type d'expérience. En effet la quantité d'or déposée est inférieure à une couche atomique et est parfaitement détectée et localisée. La finesse de cette couche permet également d'affirmer qu'elle ne modifie pas les mécanismes de transport des différentes espèces.



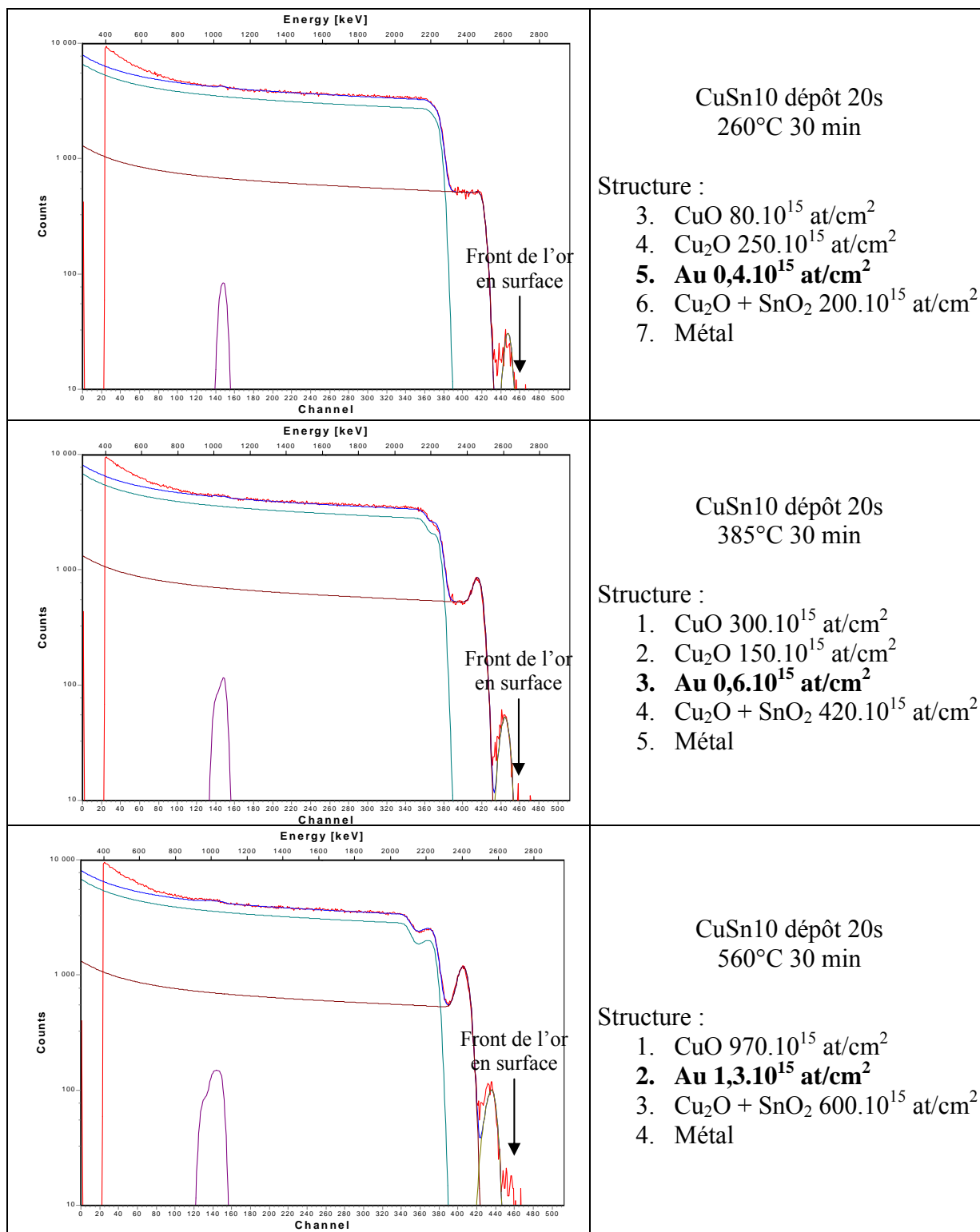


Figure 45 : Spectres RBS (en coordonnées logarithmiques) des échantillons métalliques et oxydés in-situ après dépôt d'or par pulvérisation dans les conditions indiquées. A droite : résultats de la simulation des spectres par SIMNRA.

2.4.4 Mécanismes de diffusion

Pour étudier la diffusion de l'oxygène dans les couches et/ou sa distribution au cours de la croissance, des expériences spécifiques sous ^{18}O ont été effectuées (cf. § 2.3.2).

2.4.4.1 Conditions expérimentales

2.4.4.1.1 Diffusion de ^{18}O dans la couche

Afin de s'affranchir des paramètres de croissance (fixation, réaction préférentielle..) et de n'étudier que le phénomène de diffusion, la formation et la croissance de la couche doivent obéir aux mêmes conditions que le reste de l'étude (sous air), l'introduction de ^{18}O ne se fait que lorsque la couche est stabilisée et sous pression relativement faible.

A 560° les échantillons ont été disposés dans le four, le préchauffage du four a été fait sous vide secondaire, et l'échantillon hors du four. Une fois le four en température, il a été mis en place et le montage a été porté à pression atmosphérique.

Après 1 heure 30 minutes d'oxydation sous air, l'air a été pompé et ^{18}O introduit à une pression de 10 à 15 mbar. Au bout de 10 min ^{18}O a été piégé, le montage pompé de nouveau jusqu'à un vide secondaire tout en retirant le four. Ce traitement sera appelé T3 dans la suite. Le refroidissement a été effectué sous vide.

A 260°C le principe est le même, l'oxydation sous air a également duré 1 h 30 mn. et le traitement sous ^{18}O 2 heures, pour que les couches formées ainsi que les épaisseurs concernées par la diffusion soient assez grandes pour être correctement détectées (T6).

2.4.4.1.2 Croissance des couches sous ^{18}O

Le principe de la croissance des couches sous ^{18}O est légèrement différent de celui de la diffusion pure. Autant dans l'expérience précédente il était indispensable que les couches soient stabilisées et donc que le changement d'atmosphère ait lieu assez tard dans la courbe de cinétique, autant pour qu'une partie de la croissance ait lieu dans une atmosphère de ^{18}O il faut changer d'atmosphère dans les débuts de la croissance.

Considérant les résultats obtenus sur les cinétiques de croissance deux traitements ont été effectués.

Le premier a consisté en une oxydation sous air de 10 minutes suivie d'un pompage et une oxydation sous ^{18}O de 20 minutes, tandis que pour le deuxième l'oxydation sous air comme sous ^{18}O ont duré chacune 15 minutes (respectivement T4 et T5). Le traitement a été effectué dans les deux cas sous une pression de ^{18}O de 30 mbar.

2.4.4.2 Comparaison NRA-SIMS

Les profils mesurés en SIMS et en NRA sur les échantillons dont les traitements ont été effectués à 560°C montrent une excellente concordance.

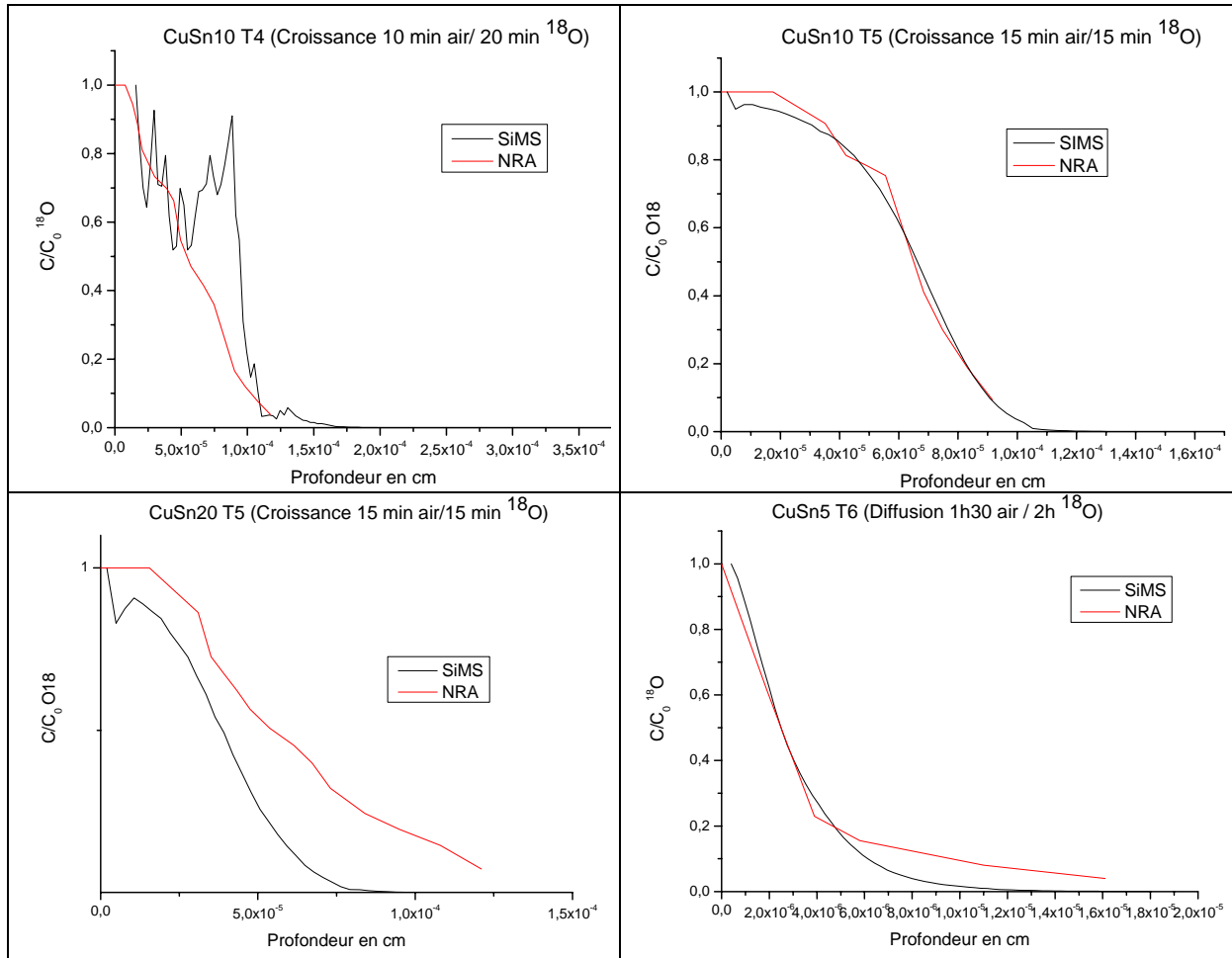


Figure 46 : Comparaison des profils de ^{18}O obtenus par SIMS et NRA sur les mêmes échantillons, normalisés à la concentration de surface, pour une expérience de diffusion et trois expériences de croissance sous ^{18}O .

On remarque que les résultats sont parfaitement comparables pour les couches obtenues à 560°C, nous nous servons donc des analyses NRA qui ont été réalisées de façon systématique pour ces traitements. Par contre pour le traitement 6 (Diffusion à 260°C) les analyses SIMS ont une bien meilleure résolution en profondeur, ce sont donc celles sur lesquelles nous nous appuyerons.

2.4.4.3 Résultats

2.4.4.3.1 Diffusion

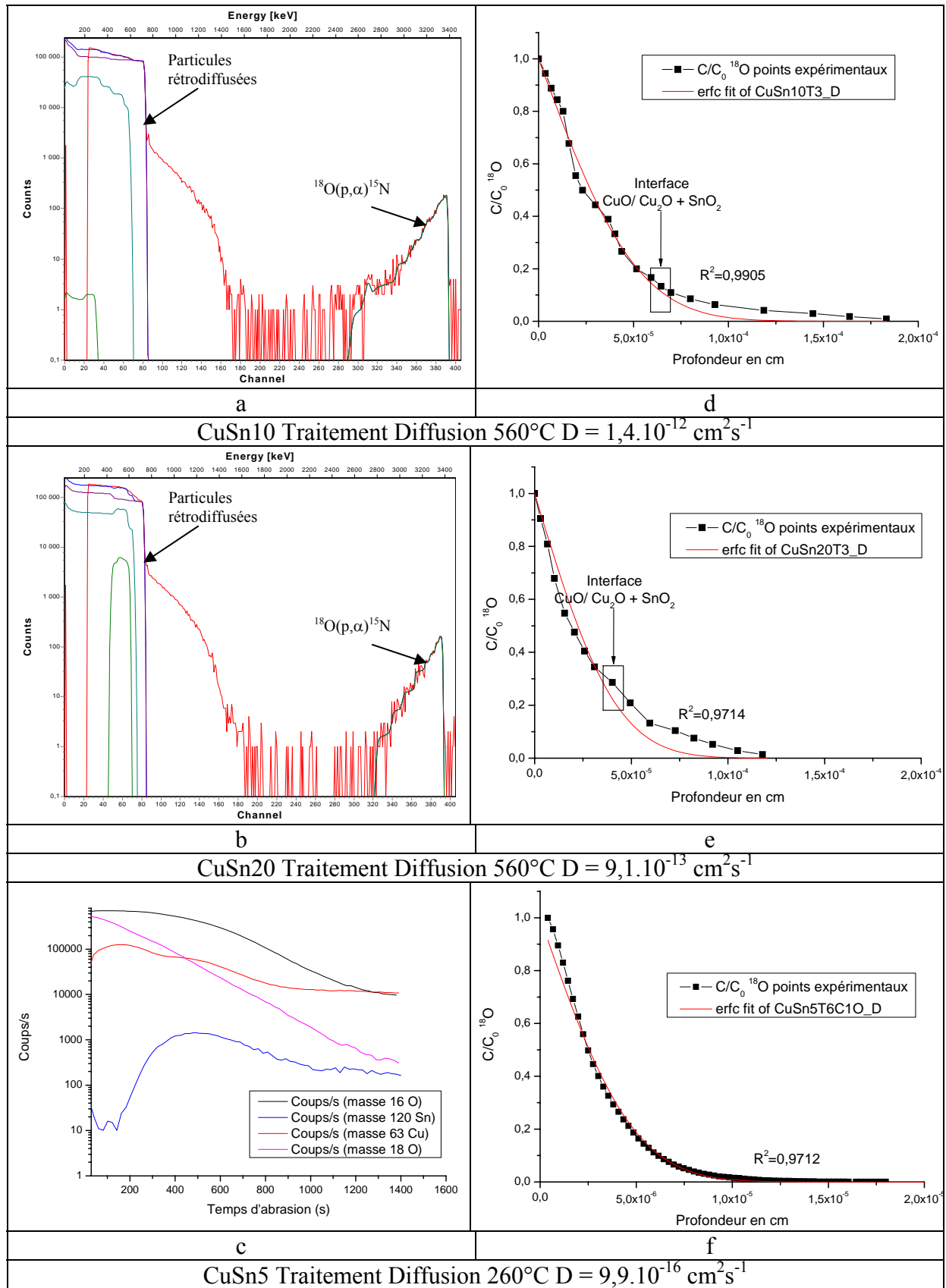


Figure 47 : Spectres RBS expérimentaux et simulés (a,b), profil SIMS expérimental (c), et exploitation des profils SIMS (d,e,f) pour les expériences de diffusion sous ^{18}O . Les valeurs des coefficients de diffusion obtenus par l'ajustage à la fonction erreur-complémentaire sont indiquées dans chaque cas.

La solution de l'équation de Fick qui régit la diffusion dans le cas d'une concentration nulle (ou négligeable) à $t=0$ et une concentration superficielle constante au cours du temps (imposé par les conditions à l'équilibre avec l'atmosphère) s'écrit de la façon suivante :

$$\frac{c}{c_s} = \operatorname{erfc}\left(\frac{x}{2\sqrt{Dt}}\right) \quad (1)$$

où erfc est la fonction erreur complémentaire $1-\operatorname{erf}$.

Les courbes ont été tracées en normalisant la concentration d' ^{18}O à 1 pour la concentration de surface et la courbe simulée a donc été ajustée sur la fonction erreur complémentaire.

2.4.4.3.2 Croissance

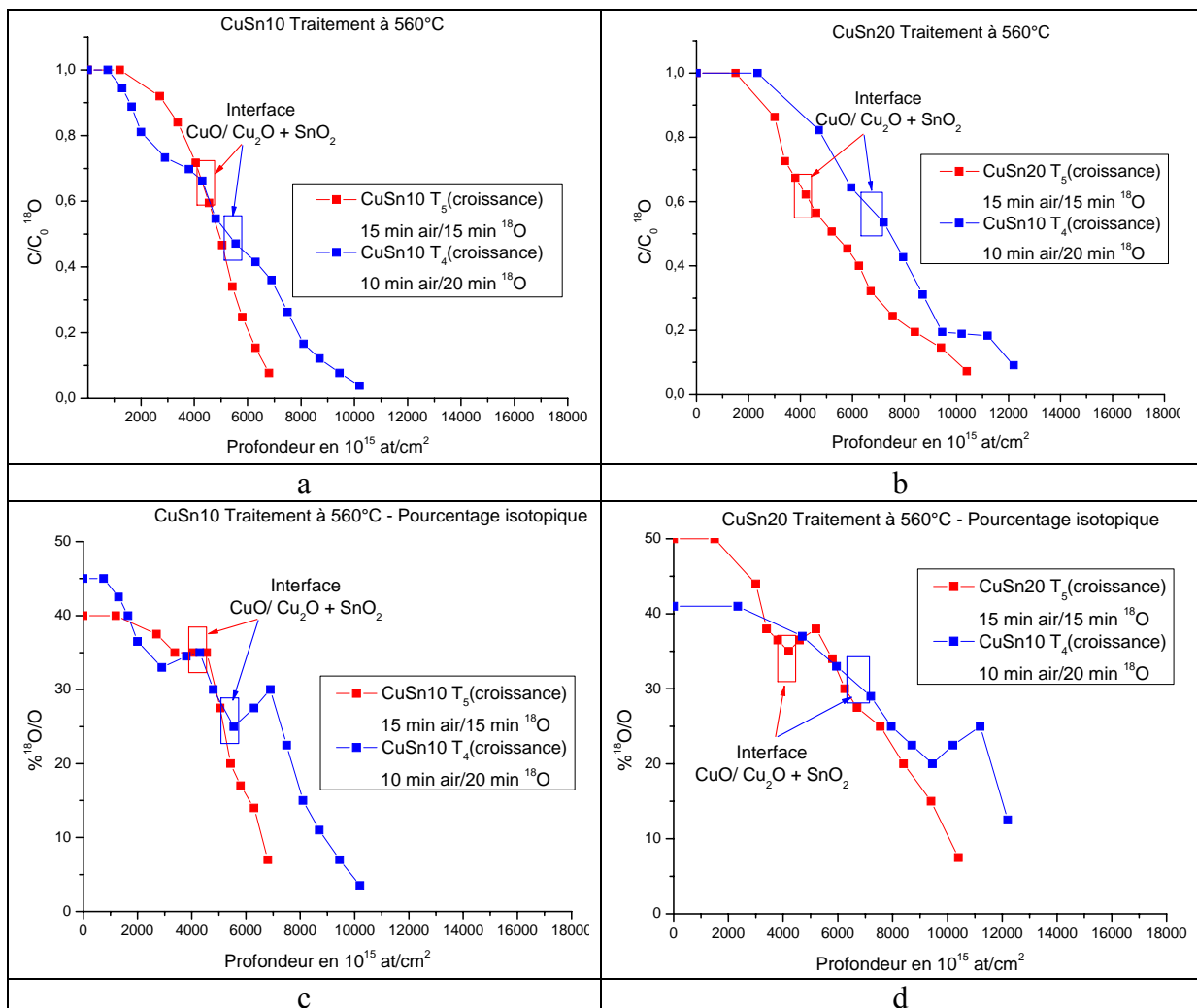


Figure 48 : Profils de ^{18}O obtenus par NRA, soit normalisés à la concentration de surface (a,b), soit exprimés en fraction isotopique $^{18}\text{O}/^{16}\text{O}$ (c,d)

Les profils ci-dessus ont été tracés soit en normalisant la concentration en ^{18}O à la concentration de surface soit en pourcentage isotopique. Chaque graphique présente pour un

alliage donné les profils obtenus pour les traitements 4 et 5. Les profondeurs issues de l'analyse NRA sont données en atomes/cm² pour s'affranchir de l'erreur sur la densité qu'implique la conversion en unité métrique.

2.4.4.3.3 *Interprétation*

Si on examine les résultats obtenus pour les traitements de diffusion on remarque une bonne concordance entre le modèle utilisé et les données expérimentales, ce qui permet de penser que la diffusion de l'oxygène répond bien aux lois de Fick pour la diffusion en volume.

La position de l'interface CuO/Cu₂O est indiquée sur la figure (à 260° C, l'épaisseur de la couche CuO est très faible).

Pour la température de 260°C nous pouvons comparer le coefficient de diffusion dans Cu₂O obtenu par nos mesures (1.10^{-15} cm².s⁻¹) à celui prévu par la loi trouvée par Périnet *et al.* pour des conditions équivalentes de pression et de température ($1,9.10^{-18}$ cm².s⁻¹). On constate alors une forte différence : le coefficient que nous avons trouvé est presque trois ordres de grandeur plus grand. L'explication envisagée est que la présence de particules de SnO₂ dans la cuprite change la structure du matériau : grains plus petits, présence de précipité, voire de porosités qui multiplient les joints de grains et les courts-circuits de diffusion.

Pour les coefficients de diffusion mesurés à 560°C (oxygène dans CuO 1.10^{-12} cm².s⁻¹) nous n'avons pas trouvé leurs équivalents dans la littérature, cependant deux choses sont intéressantes à remarquer :

- d'une part ils sont beaucoup plus élevés que ceux prévus pour la diffusion du cation - $4,4.10^{-16}$ cm².s⁻¹ (Rebane *et al.* 1997) - soit quatre ordres de grandeur, ce qui correspond bien au fait que la croissance de la couche de CuO serait anionique.

- d'autre part on remarque une déviation par rapport au modèle précisément au niveau de l'interface entre les deux couches, et au lieu d'avoir une diminution du coefficient de diffusion de l'oxygène comme on pourrait s'y attendre en passant d'un oxyde censé croître par diffusion anionique à un oxyde sous-stœchiométrique connu pour croître par diffusion cationique ; on observe au contraire une augmentation du coefficient de diffusion. Ceci pourrait également être dû à une diffusion accélérée dans les défauts créés par les précipités de SnO₂ présents dans cette couche de cuprite.

En ce qui concerne les expériences de croissance, la forme des profils obtenus en traçant la concentration absolue en ¹⁸O normalisée par rapport à la concentration de surface est régulière, la profondeur atteinte pour le traitement 4 est plus importante que pour le traitement

5 ce qui est cohérent avec les temps d'exposition à ^{18}O . La forme du profil obtenu dans la couche externe est comparable à ce qu'on peut trouver dans la littérature pour des profils de croissance sous ^{18}O de couches à diffusion anionique (Kofstad 1988), la présence d'un plateau en surface peut s'expliquer par une homogénéisation de la concentration via les défauts microscopiques ; la pénétration importante dans la couche interne est différente de ce à quoi on s'attend pour une couche qui croît par diffusion cationique. Dans ce cas ^{18}O ne devrait être présent que dans la couche formée pendant la période de croissance sous ^{18}O et le profil devrait avoir une forme en créneau. Ce profil de pénétration laisse penser qu'il existe un transport d'oxygène dans la couche de $\text{Cu}_2\text{O} + \text{SnO}_2$ peut-être via les défauts macroscopiques (fissures) qui peuvent se développer au cours de l'oxydation (cf. § 2.4.2.4).

En ce qui concerne les profils obtenus en utilisant les rapports isotopiques, on remarque (Figure 48) une remontée de la concentration relative en ^{18}O au niveau de l'interface $\text{CuO}/\text{Cu}_2\text{O}+\text{SnO}_2$ qui peut être due au CuO fraîchement formé.

Ces interprétations seront discutées dans le paragraphe suivant en les confrontant aux autres résultats obtenus lors de cette étude sur l'oxydation des bronzes.

2.5 Discussion

2.5.1 L'oxydation des bronzes à 560°C.

Il apparaît au vu des résultats que c'est à 560°C que les mécanismes d'oxydation des bronzes sont les plus proches de ceux du cuivre. En effet, ce n'est qu'à cette température que la cinétique d'oxydation est parabolique, la couche formée est double : CuO dans la couche externe et Cu_2O dans la couche interne. Les principales différences sont la diminution importante des cinétiques de croissance et la présence de précipités de SnO_2 dans la couche interne de cuprite.

Nous sommes en présence d'un alliage dont le composant minoritaire est le plus oxydable. On s'attend donc à ce qu'à partir d'une certaine concentration de cet élément d'alliage se forme une couche continue d'oxyde d'étain qui protégera le métal comme on peut l'observer sur des alliages de type Cu-Zn , Cu-Be , Ni-Cr , Fe-Cr-Ni (Kofstad 1988).

On s'aperçoit que, quelle que soit la concentration en étain, cette couche ne se forme pas. L'absence de gradient d'étain mesuré dans l'alliage laisse penser que ce n'est pas un problème d'approvisionnement de la couche en étain malgré la valeur modérée des coefficients de diffusion de l'étain dans le cuivre à cette température : $1,4 \cdot 10^{-12} \text{ cm}^2 \cdot \text{s}^{-1}$ (Fogelson *et al.* 1974), soit $\sqrt{Dt}=0,7 \text{ }\mu\text{m}$ pour un traitement d'une heure.

Il semble donc que cette absence de couche continue d'oxyde d'étain soit liée à la croissance lente de celui-ci due aux coefficients de diffusion très faibles de l'étain dans SnO_2 : $8.10^{-27} \text{ cm}^2.\text{s}^{-1}$ (Lindner 1955).

Cette croissance extrêmement lente empêche la couche d'étain de se développer et permet ainsi le développement des couches d'oxydes de cuivre. Cependant même s'il ne se forme pas de couche d'oxyde d'étain, on observe un fort ralentissement des cinétiques par rapport au cuivre en fonction de la concentration en étain de l'alliage. On en conclut que, comme la croissance des couches est dominée par la diffusion (cinétiques paraboliques), la précipitation de particules d'oxyde d'étain freine la diffusion des espèces.

Il est admis d'après les nombreuses études effectuées sur l'oxydation à haute température du cuivre que la croissance de la cuprite se fait par diffusion cationique et que la croissance de la couche de ténorite se fait par diffusion anionique (Oudar 1964, Zhu *et al.* 2002).

Les expériences de marquage de la surface d'origine du métal nous apprennent deux choses : d'une part l'étain ne bouge pas dans la couche, il s'oxyde et précipite sous forme de SnO_2 à la place qu'il occupait dans l'alliage, comme l'hypothèse en avait été faite par Gesmundo (Gesmundo *et al.* 1979) pour les plus hautes températures. C'est a fortiori vrai ici. De plus on sait également que les deux oxydes Cu_2O et SnO_2 sont pratiquement immiscibles.

D'autre part la croissance de la couche interne s'effectue vers le métal et n'est donc pas gouvernée par la diffusion cationique dans la cuprite.

Cette couche croît donc par l'apport d'oxygène vers le métal, apport qui n'est pas fait par diffusion solide car la nature de la couche l'en empêche mais par transport d'oxygène que ce soit via les joints de grains dont le nombre est multiplié par la présence des particules de SnO_2 , via les fissures dont la présence est suggérée par l'activité acoustique durant la période de chauffage ou bien via des porosités qui se forment par condensation des lacunes induites par la diffusion des ions cuivre vers l'interface des deux couches d'oxydes (Kofstad 1988). Ce transport d'oxygène à travers la couche mixte $\text{Cu}_2\text{O} + \text{SnO}_2$ est confirmé par la déviation à la loi de Fick observée dans les expériences de diffusion de ^{18}O qui indiquent un transport plus rapide de l'oxygène à travers cette couche qu'à travers celle de CuO qui la coiffe, contrairement à ce à quoi on s'attendait compte-tenu des mécanismes de diffusion solide propres à ces couches.

La couche mixte $\text{Cu}_2\text{O} + \text{SnO}_2$ croît donc au niveau de l'interface métal-oxyde par apport d'oxygène. Les particules de SnO_2 précipitent à l'interface métal-oxyde par

déplacement de la réaction : $\text{Sn (dans l'alliage)} + 2\text{Cu}_2\text{O} = 4\text{Cu} + \text{SnO}_2$ provoquant une libération d'atomes de cuivre. Cette formation de cuivre dans la couche peut expliquer les défauts en oxygène des bilans établis à partir des mesures de concentration par RBS : la couche contient des atomes ou des ions de cuivre en surplus qui diffusent lentement vers l'interface. Tout se passe comme si cette couche se formait par une sorte de mécanisme « d'oxydation interne » où la matrice est également oxydée. On n'observe pas à nos températures, contrairement à Gesmundo aux températures plus élevées, de réelle oxydation interne, cela peut certainement s'expliquer par la diminution de la solubilité de l'oxygène dans le cuivre et de la vitesse de transport avec la température

La présence des marqueurs à l'interface des deux oxydes indique également que la couche externe de CuO s'est formée à partir des ions cuivre qui ont diffusé à travers la couche interne.

Cependant le mécanisme de croissance anionique de cette couche de CuO implique que la croissance se fasse vers l'intérieur.

On sait que lorsqu'il y a formation de deux couches d'oxyde dont la couche interne croît par diffusion cationique comme dans le cas du cuivre pur, il faut considérer qu'une part de la couche interne est constamment transformée dans l'état plus oxydé de l'oxyde formant la couche externe et ceci quel que soit le mode de croissance de cette dernière couche. Une certaine proportion du flux d'ions métalliques est donc utilisée pour la croissance de la couche extérieure.

Le fait qu'on n'observe pas la formation d'une couche de Cu_2O vers l'extérieur implique que le flux d'ions cuivre traversant la couche interne n'est pas suffisant pour permettre la croissance des deux couches et donc que tous les ions cuivre sont utilisés pour faire croître CuO.

Ceci est très différent de ce qu'on observe pour le cuivre. La présence de particules de SnO_2 diminue donc le flux des ions cuivre vers l'interface, la croissance de la couche est donc ralentie de façon que le flux d'ions cuivre à travers la couche interne soit égal au flux d'ions oxygène provenant de la surface. Cette diminution importante de la diffusion des ions cuivre à travers la couche peut s'expliquer par une raison géométrique : la présence des particules de SnO_2 ainsi que des porosités implique une diminution de la surface disponible pour la diffusion en volume des cations.

Cependant cette cause n'est pas suffisante pour expliquer une diminution aussi importante des cinétiques de croissance, Si on se réfère au k_p obtenu par Gesmundo sur le

cuivre pur à 550°C il y a une diminution d'un facteur 200 du k_p mesuré sur l'alliage à 13% par Gesmundo ou du k_p mesuré sur CuSn10 dans ce travail.

La diminution du flux de cation à travers la couche interne est donc également due à la compétition des différentes réactions qui ont lieu à l'interface métal oxyde. En effet dans le cas du cuivre il n'existe qu'une réaction à cette interface c'est l'injection du cation dans la couche selon la réaction $\text{Cu} \rightarrow \text{Cu}^+ + \text{e}^-$.

Dans le bronze il existe cinq réactions possibles :

- l'injection du cation de cuivre dans la couche selon la réaction précédente ;
- l'oxydation du cuivre au contact de l'oxygène transporté selon la réaction $4\text{Cu}(\text{métal}) + \text{O}_2(\text{g}) \rightarrow 2\text{Cu}_2\text{O}$;
- l'injection de l'étain dans la couche (particule en formation de SnO_2) selon la réaction : $\text{Sn} \rightarrow \text{Sn}^{4+} + 4\text{e}^-$;
- l'oxydation de l'étain selon la réaction : $\text{Sn}(\text{métal}) + \text{O}_2(\text{g}) \rightarrow \text{SnO}_2$;
- ou selon : $\text{Sn}(\text{métal}) + 2\text{Cu}_2\text{O} = 4\text{Cu} + \text{SnO}_2$.

Cette compétition entre ces différentes réactions va contribuer à une diminution de l'apport en ions cuivre dans la couche qui, ajoutée à la diminution de leur coefficient de diffusion, va considérablement diminuer le flux d'ion cuivre arrivant à l'interface entre les deux oxydes.

On assiste donc à cette interface à une compétition entre la croissance cationique de Cu_2O et la croissance anionique de CuO .

On peut donc imaginer que, si le flux d'ions cuivre devient trop faible, l'apport d'oxygène ne dépendant a priori que de la température, la ténorite croisse aux dépens de la couche de cuprite. On observerait alors une couche intermédiaire de $\text{CuO} + \text{SnO}_2$. Cela n'est pas le cas, certainement à cause du fait de la présence des particules de SnO_2 qui doivent abaisser la pression partielle d'oxygène à l'interface de manière à provoquer la réduction du CuO en Cu_2O .

Ce phénomène a été cependant observé une fois sur un CuSn5 oxydé à 560°C (cf. Figure 33), où quelques particules de SnO_2 existent à la limite inférieure de la couche de ténorite. Cela peut être expliqué par le très petit nombre de particules de SnO_2 formées sur cet alliage qui doivent abaisser la pression d'oxygène juste à la limite du domaine de stabilité de CuO .

Si le mécanisme proposé pour la formation et la croissance des couches à 560°C est valide on comprend que la cinétique de croissance de la couche de CuO soit parabolique car

elle ne dépend que de la diffusion des espèces, en particulier de celle de l'oxygène. Il est par contre plus difficile de comprendre pourquoi la cinétique de croissance de la couche interne est également parabolique car elle dépend du transport de l'oxygène vers l'interface métal-oxyde, transport qui ne suit pas la loi de Fick, puisqu'il utilise les défauts de microstructure (joints de grains pores, microfissures).

L'autre aspect marquant, au cours de l'oxydation, de l'effet d'ajout d'étain dans le cuivre concerne l'adhérence des couches d'oxydes. On constate en effet que les couches d'oxydes sont plus adhérentes sur CuSn10 que sur CuSn5, elles-mêmes plus adhérentes que sur le cuivre. Le rapport de Pilling et Bedworth entre le cuivre et la cuprite est de 1,66 ce qui implique la création d'un nombre important de contraintes lors de la croissance de la couche d'oxyde. La présence des précipités de SnO₂ dans la couche va favoriser l'apparition de défauts (fissures, porosités) qui fragilisent, il est vrai, la couche (en particulier à l'interface des deux oxydes) mais permettent également la relaxation des contraintes de croissance de Pilling et Bedworth au niveau de ces précipités et à l'aplomb des fissures.

Si les couches sont plus fragiles sur CuSn5 c'est que la concentration insuffisante de SnO₂, non seulement diminue moins la croissance de la couche, donc augmente les contraintes par rapport aux alliages plus chargés, mais en plus cette faible concentration de précipités offre moins de sites de relâchement de ces mêmes contraintes.

Ce mécanisme proposé pour l'oxydation des bronzes monophasés n'explique pas l'absence de couche intermédiaire de Cu₂O + SnO₂ observée sur le CuSn25. Cette explication réside certainement dans le fait déjà suggéré dans l'étude de De Asmundis de l'alliage à 27,5% d'étain (De Asmundis *et al.* 1983), que la forte concentration d'étain dans l'alliage doit diminuer fortement l'activité du cuivre dans l'alliage jusqu'à une valeur proche de celle nécessaire pour rendre Cu₂O instable à son contact. Cependant la valeur de l'activité du cuivre correspondant à l'équilibre CuO/Cu₂O est de $2,07 \cdot 10^{-2}$ à 550°C (De Asmundis *et al.* 1983) il semble donc improbable que l'activité du cuivre à l'interface métal-oxyde soit aussi faible, elle doit donc plutôt se situer dans le domaine de stabilité de Cu₂O mais suffisamment basse pour que l'épaisseur relative de Cu₂O soit extrêmement faible. De Asmundis indique également qu'on peut alors comparer la croissance de CuO sur cet alliage à la croissance qu'aurait CuO sur Cu₂O en l'absence de métal et poursuivant sa comparaison, il calcule que la déstabilisation thermodynamique de Cu₂O peut avoir une grande importance sur la croissance de la couche de CuO et pourrait expliquer la diminution des taux de croissance des couches comparés à ceux qu'on observe sur du cuivre.

2.5.2 L'oxydation des bronzes aux températures inférieures (385°C, 260°C).

A ces températures les cinétiques de croissances ressemblent aux cinétiques que l'on observe en cas de formation de couches passivantes. La position des marqueurs de surface à la limite de la couche contenant les particules de SnO₂ laisse penser que les mécanismes sont proches de ceux identifiés à 560°C. Mais alors pourquoi la loi croissance n'est-elle plus parabolique ?

On peut en effet déduire de la position des marqueurs que la croissance de la couche de Cu₂O + SnO₂ se fait vers l'intérieur par apport d'oxygène selon le même mécanisme qu'à 560°C. La croissance de la couche de Cu₂O pur se fait quant à elle vers l'extérieur par diffusion cationique, comme ce qu'on peut observer pour le cuivre et la couche de CuO croît par diffusion anionique comme pour le cuivre et pour le bronze aux températures élevées.

On sait d'après les travaux sur le cuivre (Oudar 1964) que lorsqu'on abaisse la température, on diminue les coefficients de diffusion dans les couches mais on diminue plus celui de l'oxygène dans CuO que celui du cuivre dans Cu₂O, du fait de l'énergie d'activation plus élevée de la diffusion de l'oxygène dans CuO comparée à celle de diffusion du cuivre dans Cu₂O.

Dans le cas des bronzes où la diffusion du cuivre dans la couche mixte de Cu₂O + SnO₂ est fortement ralentie par rapport à ce qu'on observe sur le cuivre, l'abaissement de la température permet juste un déplacement de l'équilibre dans la compétition entre les croissances des deux couches que l'on a décrite dans le paragraphe précédent. Le flux d'oxygène provenant de la surface n'est plus suffisant pour consommer tous les ions cuivre traversant la couche interne dont le flux a moins diminué, on assiste alors à la croissance d'une couche intermédiaire de cuprite. La structure bien cristallisée de cette couche semblable aux couches qu'on observe sur du cuivre indique également qu'elles croissent par des mécanismes semblables.

Le mécanisme de croissance des deux couches externes est semblable à ce qu'on observe pour le cuivre, ainsi que pour tous les alliages formant deux couches d'oxydes, M_aO surmontée de M_bO avec $a > b$, le flux d'ions cuivre provenant de la couche interne sert en partie à assurer la croissance de cette couche mais également à assurer la croissance de la couche externe. La croissance relative de l'une ou l'autre des couches est liée aux flux des deux espèces qui doivent être égaux et qui dépendent à la fois de l'épaisseur et du coefficient de diffusion des espèces dans leurs couches respectives (Kofstad 1988). Pour un cas comme celui du cuivre le coefficient de diffusion des ions cuivre à travers la couche de Cu₂O est bien

supérieur à celui des ions oxygène à travers la couche de CuO. Pour que les flux restent équilibrés l'épaisseur de la couche de CuO croît très peu au profit de la croissance de Cu₂O.

Le fait que la couche de ténorite ait une cinétique de croissance juste un peu plus faible que celle de la couche de cuprite montre que le flux des ions cuivre traversant les couches internes n'est que légèrement supérieur au flux des ions oxygène traversant la couche externe. On est donc toujours en présence d'une inhibition de la diffusion du cuivre par l'étain.

L'établissement d'une couche de cuprite intermédiaire diminue également l'approvisionnement en oxygène nécessaire à la croissance de la couche de cuprite interne et participe au ralentissement des cinétiques. Cet approvisionnement ne peut plus se faire que par la création des porosités induites par condensation de lacunes dans lesquelles l'oxygène gazeux est libéré du fait de l'abaissement du potentiel chimique du métal à la surface dû à la poursuite de la diffusion des cations vers l'extérieur de la couche, ce que Kofstad appelle le *transport dissociatif à travers les vides* (Kofstad 1988). On remarque en effet que cette couche mixte a une épaisseur égale, voire plus faible, que celle de Cu₂O pur.

La diminution de l'aire disponible pour la diffusion du cuivre dans la couche de Cu₂O + SnO₂ implique qu'à partir d'une certaine épaisseur, et donc d'un certain temps, le flux diminue fortement ; on assiste donc à l'établissement d'une cinétique de type couche passivante. Bien qu'on n'ait pas formé de couche d'oxyde d'étain continue, la faible valeur des coefficients de diffusion à ces températures associée à ce phénomène de diminution de l'aire disponible pour la diffusion provoque une baisse importante du flux de cuivre vers la surface et permet à la couche mixte de protéger l'alliage de la même façon. Le temps nécessaire à l'établissement d'une couche d'épaisseur suffisante pour jouer son rôle de barrière est probablement juste un peu plus long que dans le cas d'une « vraie » couche passivante.

A 260°C cette évolution se poursuit, le flux d'oxygène à travers la couche de CuO devient négligeable (à cause de la diminution du coefficient de diffusion avec la température), pour préserver l'égalité des flux cette couche ne croît plus, elle n'est présente que pour des raisons de stabilité thermodynamiques.

Ce modèle de l'oxydation des bronzes que nous avons développé pour expliquer nos résultats permet également d'expliquer certains résultats obtenus par Gesmundo. En effet il observe jusqu'à 700°C sur un alliage à 3% d'étain la formation des trois couches que nous n'observons qu'aux faibles températures à savoir Cu₂O + SnO₂, Cu₂O pur et CuO. Cela est en

effet cohérent avec notre modèle : même à ces températures, la faible concentration en étain de l'alliage et donc la faible concentration en particules de SnO_2 de la couche d'oxyde mixte ne permet pas de décroître suffisamment le flux des ions cuivre pour favoriser la croissance de la couche de CuO par rapport à celle de Cu_2O pur.

2.6 Conclusion

L'étude que nous avons menée sur l'oxydation à haute température des alliages cuivre-étain nous a permis, dans un premier temps, de développer et de valider un système d'étude de l'oxydation à haute température des métaux par la spectrométrie de rétrodiffusion Rutherford. Ce système peut être également utilisé pour l'étude de l'évolution de tous types de couches fines en fonction de la température.

Les résultats de notre étude, validés par une comparaison avec les résultats publiés dans la littérature, ont mis en évidence le rôle protecteur de l'ajout d'étain dans le cuivre face à la réaction d'oxydation à haute température et de présenter un modèle de formation et de croissance des couches expliquant le rôle modérateur de l'étain.

Ce rôle est assez différent de celui qui est observé généralement dans les alliages du même type (alliages AB avec B moins noble que A) qui ont tendance à former une couche d'oxyde B_xO_y protectrice à partir d'une certaine concentration de B. Le système cuivre étain, à ces concentrations et à cause de la croissance lente de l'oxyde d'étain ne permet pas le développement d'une couche protectrice d'oxyde d'étain mais il se développe une couche mixte d'oxyde cuivreux Cu_2O et stannique SnO_2 qui joue un rôle semblable, à savoir presque totalement protecteur aux températures modérées ($T < 400^\circ\text{C}$), avec des cinétiques de croissance proches des cinétiques que l'on peut obtenir lorsqu'il y a établissement de couche passivante, et très protecteur aux températures plus élevées avec des cinétiques de croissance paraboliques comme sur le cuivre mais avec des taux de croissance fortement abaissés en fonction de la concentration en étain dans l'alliage.

On a donc pu mettre en évidence l'existence de deux seuils concernant les mécanismes de l'oxydation des bronzes :

- un seuil en température vers les 400°C , en dessous duquel on observe la formation d'une couche passivante et au delà duquel on observe un rétablissement des lois de croissance paraboliques qui existent sur le cuivre mais fortement ralenties. Ce seuil en température coïncide avec l'inversion de l'importance des coefficients de diffusion respectifs

des ions cuivre dans Cu_2O et des ions oxygène dans CuO comme on peut le voir sur le cuivre mais ce seuil est à température plus basse que sur le cuivre à cause de la présence de l'étain.

- un seuil en concentration entre 5 et 10%, (vers 7% si on ajoute les résultats de l'étude de Gesmundo) en dessous duquel le ralentissement des cinétiques d'oxydation est limité (on observe même pour les températures élevées ($T > 700^\circ\text{C}$) une augmentation des cinétiques pour le bronze à 3% (Gesmundo *et al.* 1979)). Au-dessus de ce seuil l'adhérence des couches est très améliorée et les cinétiques sont fortement ralenties.

Cette étude nous a également apporté des informations et des pistes de réflexion pour aider à la compréhension des mécanismes de croissance des couches lors de corrosions en température modérée en milieu humide sur des temps longs, telles qu'on peut les observer sur les objets archéologiques. Nous reviendrons sur ce point dans le chapitre 4 de cette thèse consacré à une discussion générale. L'identification précise des couches formées à haute température sur les bronzes nous a permis également d'établir des critères d'identification d'une exposition à une température élevée des bronzes archéologiques, nous y reviendrons également dans le chapitre 4.

Chapitre 3

Les patines intentionnelles antiques

| | | |
|------------|--|------------|
| 3.1 | ÉTAT DES CONNAISSANCES | 115 |
| 3.1.1 | LA PATINE NOIRE EN ÉGYPTE ANTIQUE : HMTY-KM..... | 119 |
| 3.1.2 | LA PATINE NOIRE EN GRECE ANTIQUE : KYANOS | 123 |
| 3.1.3 | LA PATINE NOIRE DANS L'EMPIRE ROMAIN : <i>CORINTHIUM AES</i> | 126 |
| 3.2 | METHODOLOGIE EXPERIMENTALE | 129 |
| 3.2.1 | METHODES NON DESTRUCTIVES | 130 |
| 3.2.1.1 | L'examen optique..... | 130 |
| 3.2.1.2 | Les IBA | 131 |
| 3.2.1.3 | Diffraction des Rayons X..... | 131 |
| 3.2.1.4 | Le RAMAN..... | 132 |
| 3.2.1.5 | La Micro topographie..... | 134 |
| 3.2.2 | METHODES DESTRUCTIVES..... | 135 |
| 3.2.2.1 | Les analyses de métal..... | 135 |
| 3.3 | LE CORPUS D'OBJETS | 135 |
| 3.3.1 | LA CIVILISATION EGYPTIENNE | 136 |
| 3.3.1.1 | La statuette féminine | 136 |
| 3.3.1.2 | L'Harpocrate | 138 |
| 3.3.1.3 | Le sebek..... | 139 |
| 3.3.1.4 | La double égide | 140 |
| 3.3.2 | LA CIVILISATION ROMAINE..... | 142 |
| 3.3.2.1 | L'encrier | 142 |
| 3.3.2.2 | Le scalpel..... | 144 |
| 3.3.2.3 | Le fulcrum..... | 145 |
| 3.3.2.4 | La statuette d'homme noir drapé..... | 146 |
| 3.3.2.5 | La coupe de Césarée de Palestine | 148 |
| 3.3.2.6 | Le fragment de balustrade | 149 |
| 3.3.2.7 | L'œnochoe..... | 150 |
| 3.3.2.8 | Le strigile..... | 151 |
| 3.4 | ANALYSES ET RESULTATS | 152 |
| 3.4.1 | LES BRONZES NOIRS | 152 |
| 3.4.1.1 | Composition de la couche/Composition de l'alliage..... | 152 |
| 3.4.1.2 | Structure de la couche | 155 |

| | | |
|------------|---|------------|
| 3.4.1.3 | La coupe de Césarée : une évolution tardive du « bronze noir » | 156 |
| 3.4.2 | LES AUTRES TYPES DE PATINES | 158 |
| 3.4.2.1 | Patine au chlore : L'Harpocrate | 158 |
| 3.4.2.1.1 | Nature et structure de la couche | 158 |
| 3.4.2.1.2 | Authenticité ? | 159 |
| 3.4.2.2 | Patine rouge : le strigile (Mathis et al. 2004c) | 160 |
| 3.4.2.2.1 | Nature et structure de la couche | 160 |
| 3.4.2.2.2 | Méthode de fabrication..... | 161 |
| 3.4.2.3 | L'œnochoe : une « patine » au soufre | 162 |
| 3.4.2.4 | La balustrade : un exemple d'incendie ? | 163 |
| 3.5 | LA SIMULATION EXPERIMENTALE..... | 164 |
| 3.5.1 | CHOIX DES ALLIAGES | 165 |
| 3.5.2 | LES RECETTES UTILISEES | 165 |
| 3.5.2.1 | Les shakudo..... | 166 |
| 3.5.2.2 | Zosimos | 166 |
| 3.5.3 | LES RESULTATS QUALITATIFS (CF. ANNEXE 7 : FIGURES ET RESULTATS) | 167 |
| 3.5.4 | LES ANALYSES ET RESULTATS | 168 |
| 3.5.5 | INTERPRETATION ET DISCUSSION..... | 169 |
| 3.6 | DISCUSSION..... | 170 |
| 3.6.1 | MECANISMES | 170 |
| 3.6.1.1 | Recettes, formation..... | 170 |
| 3.6.1.2 | La couleur..... | 171 |
| 3.6.1.3 | Le rôle passivant..... | 172 |
| 3.6.2 | AUTRES PATINES | 173 |
| 3.6.3 | DETECTION ET FUTURES ETUDES | 174 |
| 3.7 | CONCLUSION..... | 175 |

L'étude des patines intentionnelles sur les objets antiques est un sujet qui s'est développé depuis les années quatre-vingt dix. L'accès relativement aisé aux collections dont dispose le C2RMF ainsi que le grand nombre de méthodes analytiques adaptées présentes au laboratoire, ont décidé de la création d'un programme de recherche sur ce sujet. C'est dans ce programme que s'inscrit la troisième partie de cette thèse. Nous commencerons dans ce chapitre en nous livrant à un état des lieux des connaissances sur le sujet et par une revue des analyses d'objets publiées dans la littérature. Nous poursuivrons en développant les techniques d'analyses et le protocole que nous avons suivi, puis nous présenterons le corpus d'objets antiques, provenant des collections de différents musées nationaux, que nous avons analysé en nous focalisant principalement sur la présence de patines intentionnelles. Enfin nous présenterons les résultats des analyses effectuées sur ces patines antiques, les résultats d'analyse complets des objets étant présentés dans l'annexe 6. Enfin nous présenterons les expérimentations que nous avons réalisées pour essayer de fabriquer des patines semblables à celles retrouvées sur les objets afin d'une part de tester les recettes dont nous disposons et d'autre part pour fabriquer des échantillons non précieux sur lesquels nous pouvons effectuer des analyses destructives afin de répondre aux questions restées sans réponses à l'issue de la campagne d'étude des objets de musées.

3.1 Etat des connaissances

Une des difficultés majeures que l'on rencontre lorsqu'on aborde l'étude des objets archéologiques est de connaître leur aspect original. L'aspect d'un objet archéologique peut résulter de trois phénomènes majeurs : l'aspect initial dû à la fabrication et à l'usage de l'objet, l'altération du fait de l'enfouissement et de la corrosion et les différentes interventions (conservation, restauration, restitution) qui ont pu être effectuées depuis sa découverte. C'est le premier qu'il est difficile de reconnaître mais qu'il nous importe de comprendre afin de le préserver. Il existe plusieurs manières d'obtenir des informations sur l'aspect original d'un objet : en premier lieu on peut se référer aux descriptions ou aux représentations contemporaines de ces objets, on peut également essayer de comprendre les goûts et les choix esthétiques qui ont présidé à sa création et enfin utiliser l'analyse des matériaux et des techniques employés, ce qui nécessite une approche conjointe et une collaboration entre les sciences humaines (archéologues, historiens d'art, restaurateurs) et la science des matériaux. Cette étude s'inscrit dans ce dernier contexte.

Il est maintenant reconnu que dès les débuts de la métallurgie et l'apparition des premiers alliages, ces alliages furent utilisés à la fois pour améliorer les qualités mécaniques des objets mais également pour obtenir des couleurs variées. Il est évident maintenant que des objets fabriqués en Bulgarie pendant le V^e millénaire av. J.-C. comme les bracelets de la nécropole de Varna (Eluère 1990), en Mésopotamie pendant le III^e millénaire av. J.-C. comme le Taureau pie babylonien conservé au département des Antiquités Orientales du Musée du Louvre (Inv. AO 2151) ou enfin en Egypte pendant le II^e millénaire av. J.-C. (Cooney 1966), ont été élaborés en juxtaposant ou en assemblant délibérément des alliages variés pour obtenir une combinaison de couleurs améliorant leur aspect esthétique.

Ce sont certains décors noirs, présents sur certains objets antiques en alliage cuivreux qui ont le plus intrigué les historiens d'art car ils ne pouvaient pas être réalisés par incrustations de métal. Leur présence ainsi que leur couleur étaient cependant considérées comme authentiques, du fait de certaines descriptions antiques ou de considérations esthétiques et également parce que le noir n'est pas couramment présent dans les produits de corrosion du cuivre ou du moins pas de manière uniforme et d'une couleur aussi marquée que celle qu'on peut voir sur certains objets.

Il existe un type de décor, connu depuis longtemps par les historiens d'art, utilisé dans l'Antiquité et durant la période médiévale pour produire des décorations noires en particulier sur les objets en argent, c'est le nielle (La Niece 1983). Le nielle consiste en une sorte d'émail composé d'un mélange de sulfures d'argent, de plomb et de cuivre en proportions variables selon les époques (Oddy *et al.* 1983) et que l'on applique pâteux dans un emplacement préparé en champlévé dans le métal et qui, en refroidissant, forme une incrustation noire. Cette technique de décoration était très connue, en particulier pour les objets en argent ; elle a souvent été décrite sur des objets en alliage cuivreux, sans toutefois que des analyses physico-chimiques ne viennent le confirmer. Mais des considérations d'ordre technique ou d'histoire des techniques ont cependant remis en cause l'identification du nielle comme unique source de décors noirs sur les objets métalliques antiques, en particulier ceux en alliage cuivreux.

Il existe pourtant une façon de modifier la couleur d'un matériau métallique qui consiste à faire subir à celui-ci un traitement chimique qui provoque une transformation de la surface. C'est l'ensemble des composés chimiques résultant de la réaction du métal avec le réactif (oxydes, carbonates, sulfures etc..) et qui forment une couche superficielle que nous appellerons patine intentionnelle. Cette pratique, bien connue à l'époque moderne (Hughes *et*

al. 1982, Hughes 1993), n'a été, jusqu'à une période assez récente, envisagée pour l'antiquité que de manière ponctuelle et assez marginale. Il était en effet admis à la lecture de certains textes et inscriptions que seul l'aspect poli, avec un éclat métallique pouvait être envisagé pour les alliages cuivreux puisqu'il existe quelques descriptions de nettoyage des bronzes ainsi que de description des méthodes employées pour les préserver de la corrosion par application de bitume ou d'huile (Pline, HN XXXIV) et que l'aspect de bronzes corrodés était décrit comme « *de la crasse ou du vert-de-gris* » (Plutarque, *Moralia*). L'idée de former de manière volontaire une patine sur le métal, quelle que soit sa couleur, était donc en contradiction avec cette idée que l'on se faisait des goûts antiques. Il a fallu attendre le début des années 90 et l'important travail sur cette question de Paul Craddock et Alessandra Giunlia-Mair (Craddock *et al.* 1993b, a, Giunlia-Mair *et al.* 1993) pour que l'idée d'une pratique de la patine intentionnelle de certains objets métalliques durant l'Antiquité soit enfin admise. On peut citer en exemple de cet état d'esprit l'étude assez ancienne (Boube-Piccot 1966)⁹ d'un fragment de draperie provenant de la statue de l'empereur Caracalla qui surmontait l'arc de triomphe de Volubilis (Maroc) et qui est reconnue et citée actuellement comme un exemple de patine intentionnelle antique : l'auteur reconnaît des patines de différentes couleurs mais est persuadé qu'elles ne sont pas provoquées par un traitement de l'artisan. Celui-ci s'est contenté, à son avis, de choisir des alliages différents en prévoyant la couleur de la patine naturelle qui allait se former.

Lorsqu'on a pris conscience que le nielle ne pouvait pas être l'unique façon de décorer en noir des objets métalliques, on s'est cependant focalisé sur l'étude de certains décors en gardant comme hypothèse de travail la présence de sulfures de cuivre (seuls sels de cuivre ayant une couleur naturelle noire) en évoquant des recettes de traitement à base d'œuf notamment. Ces patines formées de sulfures ont en effet été reconnues sur des objets antiques en particulier sur les bronzes de l'épave de Mahdia (Willer 1994) où du sulfure de cuivre pur, Cu_2S , a été identifié. Des expérimentations ont pu montrer qu'on pouvait fabriquer ce type de patine en appliquant du soufre pur sur le cuivre à chaud, les deux composants réagissant pour former le sulfure.

Ce n'est qu'à partir des années 90 qu'un nombre croissant d'auteurs (Craddock *et al.* 1993b, Ogden 1993) a commencé à évoquer une autre hypothèse pour expliquer la présence récurrente d'états de surface noirs sur des objets antiques égyptiens, grecs et romains en

⁹ Cette référence m'a aimablement été fournie par S. Descamps, conservatrice en Chef au Département des Antiquités Grecques, Etrusques et Romaines du Musée du Louvre.

alliage cuivreux (cf. §3.1.1, 3.1.2 et 3.1.3) dont l'authenticité était confirmée par certaines allusions des textes anciens et par des considérations esthétiques (contraste accentué avec les autres métaux présents sur l'objet). Ils ont en effet comparé ces objets aux alliages colorés japonais irogane¹⁰ de type shakudo¹¹ que l'on peut, par exemple, voir sur la garde de sabre (tsuba) présentée en Figure 49 qui permet d'obtenir une surface noire à partir d'un alliage cuivre-or par un procédé chimique.



Figure 49 : Tsuba en alliage shakudo, collection privée, fin de période Edo (XIX^e siècle après J.-C.)

Ce procédé est attesté matériellement au Japon depuis le 14^e siècle et a été très étudié du point de vue de la science des matériaux par R. Murakami (Murakami 1993). Il consiste en la préparation d'un alliage spécial de cuivre (shakudo) contenant 3 à 5% en masse d'or, et après mise en forme et préparation de surface, à le tremper dans un bain chaud composé d'une solution aqueuse contenant divers sels de cuivre ; c'est le processus appelé nikomi-chakushoku (Sugimori 2004). Cette solution oxyde le métal et forme une couche de cuprite – Cu_2O – d'une belle couleur noire, contenant de l'or.

Le cuivre pur est également oxydé lorsqu'on le traite par cette solution. La patine qui se forme est de couleur rouge, elle est composée de cuprite fragile et non adhérente. La croissance de cette couche de cuprite sur le cuivre est en effet très orientée perpendiculairement à l'interface et se présente sous la forme d'un agrégat de petits grains, ce qui semble induire une plus grande fragilité dans la couche. La patine noire qui se forme sur les alliages cuivre-or, composée également de cuprite, présente par contre, une remarquable adhérence, attribuée à une croissance isotrope et au développement de grains plus gros. Ce

¹⁰ Le terme irogane se rapporte à tous les alliages pouvant être colorés par traitement chimique.

¹¹ Le terme shakudo se rapporte à un certain type d'alliage de cuivre contenant de l'or qui après avoir été soumis au procédé de coloration appelé nikomi-chakushoku présente une très belle patine noire à reflets bleus.

procédé n'est pas encore complètement explicité du point de vue physico-chimique : d'une part on ne connaît pas exactement la forme sous laquelle l'or est présent dans l'oxyde ; Murakami propose, d'après une expérience de microscopie en transmission, l'hypothèse de nano-précipités. Par ailleurs la cause de coloration noire de la cuprite formée sur les alliages cuivre-or, alors qu'elle est rouge sur le cuivre (ou même sur les alliages cuivre-or lorsqu'elle se forme dans d'autres conditions par exemple à haute température), n'a pas été identifiée avec précision, ce pourrait être un effet d'absorption dû à la présence de ces nano-particules d'or dans la couche d'oxyde.

Ce type de traitement de surface, que nous désignerons par la suite sous le terme générique de « bronze noir »¹² a été identifié par ces auteurs sur différents objets. Bien que l'existence de ce type de décors ait été signalée ou suggérée pour un grand nombre de localisations et d'époques (Giumlia-Mair *et al.* 1993), nous nous focaliserons ici sur les objets bien attestés appartenant à trois civilisations différentes du bassin méditerranéen : la civilisation égyptienne, la civilisation minoenne, et la civilisation romaine impériale (cf. § 3.1.1, 3.1.2, 3.1.3). Nous allons détailler pour chacune de ces civilisations les références antiques à ce type de décoration ainsi que les analyses publiées dans la littérature

3.1.1 La patine noire en Egypte antique : *hnty-km*

Beaucoup de bronzes égyptiens présentent une patine noire qui a souvent suscité des interrogations et des spéculations sur sa nature et sa signification. Dès 1966, Cooney y fait allusion et recherche dans les textes et les inscriptions ce qui pourrait s'y rapporter (Cooney 1966) sans cependant se référer à aucune étude scientifique ni aucune analyse des objets eux-mêmes. Il s'intéresse aux mentions faites dès la 18^e dynastie (1550-1291 avant J.-C.) d'un matériau qu'il nomme *Hsmn-km* soit littéralement « bronze noir » dans des inscriptions faisant référence à des donations à des temples, etc... Des études plus récentes de l'égyptologue Stephen Quirke (Giumlia-Mair *et al.* 1997) montrent que cette transcription est une mauvaise interprétation du hiéroglyphe qui se traduit par *Hnty-km* soit « cuivre noir »¹³.

¹² Ce type de patine est appelé dans la littérature de différente façon souvent en rapport avec l'époque de l'objet sur lequel est présent ce type de traitement. Ces appellations sont le plus souvent inspirées des termes anciens (par exemple l'appellation bronze de Corinthe). Nous utiliserons ici un terme générique de « bronze noir » (inspiré de la première traduction de l'appellation égyptienne) ou, le cas échéant, le terme ancien qui se rapporte à l'objet.

¹³ Nous n'utiliserons que la transcription *Hnty-km* pour parler des bronzes noirs égyptiens sauf si c'est l'auteur que nous citons qui emploie explicitement la transcription *Hsmn-km* (cf. note supra).

Cooney note qu'il est toujours décrit comme incrusté d'or ou d'électrum¹⁴ et pense même que ce sont ces incrustations qui font le « bronze noir ». Cooney reconnaît par contre un probable processus de traitement de la surface dans la fabrication du « bronze noir » mais n'identifie pas la nature de la patine qu'il pense être à base de soufre sans aucune base analytique pour étayer son hypothèse. Il serait intéressant d'effectuer ce travail analytique avec les moyens dont nous disposons maintenant afin de compléter et corriger cette liste qui a été le premier travail d'inventaire des « bronzes noirs ». Craddock cite également une source du 19^e siècle (Middleton 1887) qui aurait fait le rapprochement entre une statuette de Ptah de Basse époque et le processus shakudo qui venait d'être ramené en Occident tout en faisant la même erreur concernant la nature du composé de surface.

Depuis plusieurs analyses ont été menées sur des objets, de différentes époques égyptiennes, résumées dans le Tableau 8.

Tableau 8 : Revue des analyses de la littérature sur différents objets égyptiens susceptibles de présenter une patine noire, authentique de type *hmty-km*¹⁵

| Objet | Epoque Les dates sont données avant J.-C. | Description | Composition en % massique | | | | | | Nature de la patine | Méthode d'analyse | Source |
|---|---|--|---------------------------|------|------|------|------|------|------------------------|----------------------|---|
| | | | Cu | Sn | Pb | As | Au | Ag | | | |
| Ciseau non identifié | Epoque prédynastique (4000-3000) | Pas de mention de patine ni d'incrustation | 93,21 | - | 0,05 | 0,06 | 4,14 | 2,51 | | | (Bannister 1929) cité par (Craddock <i>et al.</i> 1993b) |
| figurine de crocodile (ÄS 6080) Ägyptische Sammlung Munich | Moyen Empire (1994-1650) | Patine noire incrustée d'électrum | 86,5 | 3 | 0,74 | 1,54 | 1,51 | 0,92 | Cuprite | ICP, DRX | (Giulia-Mair 1996a) |
| Statuette d'Amenemhat III Collection George Ortiz | Moyen Empire 12e dynastie (1843-1798) | Patine noire | 86,63 | 1,33 | 0,79 | 0,8 | 2,97 | 1,13 | Cuprite | ICP, DRX | (Giulia-Mair 1996a) |
| Cimetière (ÄS 2907) Ägyptische Sammlung Munich | Pièce Syro – palestinienne 19 ^e siècle | Incrustations noires | 92,7 | 2,97 | 0,56 | 3,09 | 0,5 | 0,19 | | ICP | (Giulia-Mair 1996b) |
| Statuette de Tutmosis IV (EA64564) British museum | Nouvel Empire 18 ^e dynastie 1400-1390 | Incrustations noires pour les sourcils | - | - | - | - | - | - | <i>Hsmn-km</i> | XRF, XRD | (La Niece <i>et al.</i> 2002) |

¹⁴ Electrum : alliage d'or contenant des fortes proportions d'argent (de 30 à 50%). L'électrum peut être soit naturel soit artificiel.

¹⁵ Les conversions en date calendaire ont été effectuées en utilisant la chronologie égyptienne disponible sur le site internet de l'Exposition Pharaon qui a eu lieu à l'Institut du Monde Arabe en 2004-2005. Chronologie égyptienne (2004) Institut du Monde Arabe <http://www.imarabe.org/temp/expo/pharaon/chronologie-egyptienne.html>.

Chapitre 3 : Les patines intentionnelles antiques

| | | | | | | | | | | | |
|---|---|---|------|------|------|------|-------|------|--|-----------------------------|---|
| Statuette de Toutankhamon | Nouvel empire Fin 18 ^e dynastie (1550-1291) | « Bizarre patine noire » | 88,7 | 4,6 | 0,25 | 1,1 | 4,7 | 0,75 | Patine récente | | (Fishman <i>et al.</i> 1980) cité par (Craddock <i>et al.</i> 1993b) |
| Chaouabti de Iouny (EA 32692) British museum | Nouvel Empire fin 18 ^e – 19 ^e dynastie (1300-1200) | Incrustations noires pour les sourcils | - | - | - | - | - | - | <i>Hsmn-km</i> | XRF, XRD | (La Niece <i>et al.</i> 2002) |
| Statue de Karomama (Inv N500) Musée du Louvre | 3 ^e Période Intermédiaire 22 ^e dynastie (945-718) | Incrustations noires (Signes hiéroglyphes du socle) | 90 | 1,5 | nd | 1 | 1,5 | 4 | Cuprite | PIXE, RBS, DRX | (Delange <i>et al.</i> 2005) |
| Statuette d'Horus (EA 11528) British museum | | Incrustations noires sur la figure | - | 10 | - | - | nd | nd | Cuprite | XRF | (Shearman 1988) citée par (Craddock <i>et al.</i> 1993b) |
| Statuette d'Osiris (EA63574) British museum | Basse époque (664-332) | Patine noire pour les sourcils, la ligne des yeux et le ruban entourant la barbe | - | - | - | - | - | - | Patine noire de surface non identifiée | XRF, XRD | (La Niece <i>et al.</i> 2002) |
| Statuette de Montu-Ra (EA60339) British museum | Basse époque (664-332) | Incrustations noires pour le collier | - | - | - | - | - | - | <i>Hsmn-km</i> | XRF, XRD | (La Niece <i>et al.</i> 2002) |
| Statuette d'Osiris (EA 64477) British museum | Basse époque / Epoque Ptolémaïque (664-30) | Incrustations noire | 68,1 | 10,6 | 3,5 | 1,2 | 3,8 | 2,0 | Cuprite | MEB- EDX, XRF, DRX | (Craddock <i>et al.</i> 1993b) |
| Statuette d'Osiris (EA 24718) British museum | Basse époque / Epoque Ptolémaïque (664-30) | Patine noire | 89,7 | 6,09 | 0,34 | 0,4 | 0,064 | 0,05 | Pas de patine antique (laque ?) | AAS, XRF, DRX | (Craddock <i>et al.</i> 1993b) |
| Egide de Râ (16037) British museum | Basse époque / Epoque Ptolémaïque (664-30) | Patine noire | 84,8 | 5,2 | 7,4 | 0,7 | 0,005 | 0,05 | Pas de patine antique (laque ?) | AAS, XRF, DRX | (Craddock <i>et al.</i> 1993b) |
| Statuette d'Amun-Re (EA 63581) British museum | Basse époque / Epoque Ptolémaïque (664-30) | Patine noire | 90,9 | 5,11 | 2,18 | 0,11 | 0,008 | 0,02 | Pas de patine antique (laque ?) | AAS, XRF, DRX | (Craddock <i>et al.</i> 1993b) |
| Statuette de Montu-Re (EA 60342) British museum | Basse époque / Epoque Ptolémaïque (664-30) | Patine noire | 82,1 | 6,63 | 8,93 | 0,45 | 0,013 | 0,06 | Pas de patine antique (laque ?) | AAS, XRF, DRX | (Craddock <i>et al.</i> 1993b) |
| Statuette de Nefertum (EA22921) British museum | Basse Epoque / Epoque Ptolémaïque (664-30) | Incrustations noires pour les yeux, le ruban de la barbe et la couronne | - | - | - | - | - | - | <i>Hsmn-km</i> | XRF, XRD | (La Niece <i>et al.</i> 2002) |
| Statuette d'Osiris (EA35268) British museum | Basse Epoque / Epoque Ptolémaïque (664-30) | Incrustations noires pour la barbe et le collier | - | - | - | - | - | - | <i>Hsmn-km</i> | XRF, XRD | (La Niece <i>et al.</i> 2002) |
| Statuette de Ptah (EA23430) British museum | Basse Epoque / Epoque Ptolémaïque (664-30) | Une incrustation noire | - | - | - | - | - | - | <i>Hsmn-km</i> | XRF, XRD | (La Niece <i>et al.</i> 2002) |
| Statuette de Ptah (EA 27363) British museum | Epoque Ptolémaïque (305-30) | Patine noire | 90,5 | 5,11 | 0,12 | 0,57 | 2,71 | 0,45 | Cuprite | AAS, XRF, DRX | (Craddock <i>et al.</i> 1993b) |

On trouve donc dans la littérature des analyses sur 20 objets de l'antiquité égyptienne susceptibles a priori d'être qualifiés de bronzes noirs (*Hmty-km*). Ils s'étalent sur une période allant de l'époque pré-dynastique à l'époque ptolémaïque (4000 à 30 avant J.-C.). Le ciseau de l'époque pré-dynastique serait le plus ancien bronze noir connu. Cependant il n'est pas fait mention de patine dans les descriptions (elle a pu disparaître avec le temps) mais l'alliage correspond bien à ceux utilisés pour les objets destinés à être patinés. Malheureusement aucune mention n'est faite ni de la provenance de cet objet ni de numéro d'inventaire ; ce ciseau ne pourra donc pas faire l'objet d'un nouvel examen.

Deux objets du Moyen Empire ont été analysés et deux d'entre eux sont sans contestation possible des bronzes noirs (alliage contenant or et argent, patine formée de cuprite noire). Ce sont donc actuellement les plus anciens (1994-1654 avant J.-C.) bronzes noirs identifiés avec certitude.

La pièce syrienne de la même époque semble également en être un même si le pourcentage d'or est un peu faible, ce qui peut s'expliquer par la différence de provenance.

Sur les trois statuettes du Nouvel Empire, la statuette de Thoutmosis IV est un bronze noir authentique comme les incrustations présentes sur la Shabti de Iuny, tandis que la statuette de Toutankhamon est décrite comme arborant une patine récente. Cependant, au vu de la composition de l'alliage, on peut se demander si elle n'était quand même pas intentionnellement patinée à l'origine.

Les incrustations présentes sur le socle de la divine adoratrice d'Amon, Karomama, attestent de la survivance de cette technique pendant la troisième période intermédiaire, avec un point remarquable : c'est le seul objet dont la teneur en argent est supérieure à la teneur en or.

Enfin sur les douze statuettes datant de la Basse Epoque ou encore plus tardives, six se sont avérées être des vrais bronzes noirs, et cinq des laques modernes certainement appliquées après leur découverte pour des raisons « esthétiques ». La douzième (statuette d'Horus du British Museum) présente une cuprite noire sur un alliage ne contenant ni or ni argent, ce qui ne correspond pas au *Hmty-km* tel qu'il est défini actuellement.

Sur tous les objets égyptiens des collections de musées analysés jusqu'à présent, seulement onze ont pu être identifiés avec certitude comme étant des bronzes noirs ou comme présentant des incrustations de ce matériau sur une période allant du Moyen Empire à l'époque ptolémaïque (1994 à 30 avant J.-C.).

Il est également intéressant de remarquer que plus les objets sont récents plus le bronze noir est présent sous la forme d'incrustation dans un bronze normal, à l'exception de la statuette de Ptah d'époque ptolémaïque, alors que les pièces anciennes sont plutôt entièrement constituées de bronze noir puis incrustées d'or ou d'autres métaux précieux (argent électrum).

3.1.2 La patine noire en Grèce antique : kyanos

A l'époque minoenne (Age du bronze – Helladique moyen) on ne connaît pas de référence écrite à ce type de matériau car le système d'écriture (linéaire A) de cette époque n'as pas encore été compris. Cependant, on trouve, dans des textes plus tardifs qui se rapportent à cette époque ou qui s'en inspirent, des indications de la présence d'une technique de traitement de surface des alliages de cuivre. On se référera au chapitre écrit par Craddock *et al.* dans *Metal Plating and Patination* (Craddock *et al.* 1993b) pour une description complète de ces références ; nous en présenterons ici seulement quelques exemples.

La référence la plus familière est la description dans l'*Illiade* (Homère, Il. XVIII) du bouclier d'Achille réalisé par Héphaïstos. Le bouclier, fabriqué en « jetant dans le feu le bronze dur, l'étain, l'or précieux et l'argent », est décrit comme richement orné de scènes réalisées par incrustations avec des références au bronze noir comme la description d'une vigne « belle et dorée ; des raisins noirs étaient en haut des ceps » ou des champs de la scène rurale où la terre, après le passage des laboureurs, « noircissait derrière eux, et ressemblait à une terre labourée, bien qu'elle fût d'or. Et cet ouvrage était une merveille extraordinaire ».

Ce matériau n'a apparemment pas de nom particulier à cette époque, à part le terme *kyanos* qui se rapporte à la couleur de l'alliage de cuivre patiné bleu-noir. Ce mot est un terme général signifiant « substance d'un bleu sombre employée pour colorer les ouvrages en métaux (armes, boucliers, etc.) dans l'*Illiade* d'Homère (IX^e siècle av. J.-C.) ou dans Hésiode (milieu du VIII^e siècle av. J.-C.) Bouclier 143 » (Bailly 1950) mais ce mot est aussi employé pour définir un minerai bleu employé en teinture dans Hippocrate (V^e s. av. J.-C.) ou dans Lucien de Samosate (120-200 ap. J.-C.) ; on le trouve également employé pour qualifier les pierres ou le lapis-lazuli dans le traité *Des Pierres* de Théophraste (IV^e/III^e s. av. J.-C.) (Bailly 1950).

Tableau 9 : Revue des analyses présentes dans la littérature sur différents objets de types mycéniens susceptibles de présenter une patine noire, authentique, de type "bronze noir".

| Objet | Description | Composition en % massique | | | | | | Nature de la patine | Méthode d'analyse | Source |
|--|--|---------------------------|-----|-----|------|------|--------|---------------------|-------------------|-----------------------------------|
| | | Cu | Sn | Pb | As | Au | Ag | | | |
| Dague (Kataraktis-Ayios – Péloponnèse) (PMX 52) Patras museum | Décoration par incrustation noire | 85-91 | 3-5 | 1 | - | 5-10 | 1 | - | XRF | (Demakopoulou <i>et al.</i> 1995) |
| Dague (Thera) (N°3167) Musée National Danois | Décoration par incrustation noire | 85 | 10 | 1-2 | - | 5 | 1-2 | - | AAS | (Demakopoulou <i>et al.</i> 1995) |
| Dague « Mycénienne » Collection privée | Décoration par incrustation noire | 92,3 | 5 | - | 0,52 | 1,72 | 0,53 | Cuprite | XRF, DRX | (Ogden 1993) |
| Dague (Mycènes) (NM395) Musée des Antiquités Nationales d'Athènes | Décoration par incrustation noire | 88 | 3 | 3 | - | 1 | 5 | - | XRF | (Demakopoulou <i>et al.</i> 1995) |
| Dague (Mycènes) (NM764) Musée des Antiquités Nationales d'Athènes | Décoration par incrustation noire | 90 | 5 | 2 | - | 1 | 2 | - | XRF | (Demakopoulou <i>et al.</i> 1995) |
| Dague (Prosymna) (NM6416) Musée des Antiquités Nationales d'Athènes | Décoration par incrustation noire | 83 | 10 | - | - | 5 | 2 | - | XRF | (Demakopoulou <i>et al.</i> 1995) |
| Dague (Prosymna) (NM8446) Musée des Antiquités Nationales d'Athènes | Décoration par incrustation noire | 93 | - | - | - | 7 | - | - | XRF | (Demakopoulou <i>et al.</i> 1995) |
| Dague (Pylos) (NM8339) Musée des Antiquités Nationales d'Athènes | Décoration par incrustation noire | 79 | 10 | - | - | 8 | 3 | - | XRF | (Demakopoulou <i>et al.</i> 1995) |
| Kylix (Mycènes) (NM390) Musée des Antiquités Nationales d'Athènes | Argent (décor floral) Incrusté de noir | oui | - | - | - | oui | traces | - | XRF | (Demakopoulou <i>et al.</i> 1995) |
| Coupe avec anse en argent (Mycènes) (NM2489) Musée des Antiquités Nationales d'Athènes | Décorée de têtes dont les barbes sont des incrustations noires | <90 | - | - | - | 8 | oui | - | XRF | (Demakopoulou <i>et al.</i> 1995) |
| Anse de coupe en bronze (Mycènes) (NM2874) Musée des Antiquités Nationales d'Athènes | Incrustations noires | 85 | 2 | 5 | - | 7 | 1 | - | XRF | (Demakopoulou <i>et al.</i> 1995) |
| Anse de coupe en argent (Mycènes) (NM7639) Musée des Antiquités Nationales d'Athènes | Incrustations noires | 89 | - | - | - | 10 | 1 | - | XRF | (Demakopoulou <i>et al.</i> 1995) |
| Aile en bronze (Mycènes) (NM7640) Musée des Antiquités Nationales d'Athènes | Patine noire | 84 | 5 | 2 | - | 7 | 2 | - | XRF | (Demakopoulou <i>et al.</i> 1995) |

Les seuls objets susceptibles de présenter des bronzes noirs probablement minoens, appartiennent au matériel funéraire des tombes à fosse du Cercle A découvert à Mycènes par Schliemann : il s'agit de dagues de bronze incrustées (XVI^e siècle avant J.-C.). Des plaques noires, mates sont incrustées sur le plat de la lame et sont elles-mêmes décorées de scènes par incrustation de figures d'or et d'argent. En l'absence d'études scientifiques, beaucoup de

spéculation ont vu le jour à propos de ces fonds noirs, beaucoup y ont vu du nielle, seul Cooney fait le rapprochement avec le « bronze noir » égyptien. Il indique de plus plusieurs pièces incrustées semblant revêtir le même type de patine : un support de miroir en forme de sirène du V^e siècle avant J.-C. (Cleveland Museum of Arts, John L. Severance Fund 67.204) et un Hercule enfant du I^{er} siècle avant J.-C. (City Art museum of Saint Louis 36 : 26) dont la patine a été identifiée comme étant une patine noire au soufre par des analyses récentes (Mattusch 1996).

Moins de vingt dagues incrustées sont connues aujourd'hui. La plupart appartiennent au Musée National Archéologique d'Athènes et ont été récemment analysées (Demakopoulou *et al.* 1995). Quatre autres dagues ont également été analysées : une provenant d'une collection privée (Ogden 1993), une exposée au musée de Patras et une appartenant au Musée National Danois à Copenhague dont les résultats des analyses sont rappelés par Demakopoulou.

Demakopoulou analyse de plus certains objets de vaisselle en argent et autres fragments en bronze présentant également des incrustations noires, tous trouvés dans un contexte mycénien. Ces résultats sont présentés dans le Tableau 9.

On remarque que les analyses nous indiquent des alliages assez fortement chargés en étain et plus chargés en or que les alliages égyptiens (qui ne dépassent jamais 5%). L'argent est souvent présent mais en quantité plus faible que l'or sauf pour deux des dagues (NM 395 et NM764) où, comme pour les incrustations du socle de la statue de Karomama, la teneur en argent est supérieure à celle en or.

Pour ce qui est des dagues, une semble se démarquer : la dague de Prosymna dont les incrustations contrairement à toutes les autres ne sont pas faites avec un bronze contenant de l'or mais un alliage cuivre or uniquement, ce qui, selon les auteurs, pourrait indiquer une imitation (d'époque) de la part d'un atelier peu habitué à réaliser ce genre d'objets. Parmi les fragments de bronze analysés deux sont particulièrement intéressants dans le sens où ils sont entièrement faits en bronze noir, incrustés d'argent et d'or rappelant ainsi certains des objets égyptiens les plus anciens.

On remarque également que la quantité d'étain ne semble pas liée à l'intention de patiner ou non l'alliage.

Les analyses sont toutes faites en fluorescence X, les compositions sont donc sujettes à caution. En effet comme aucun ordre de grandeur d'épaisseur n'est donné, on ne sait pas si

l'analyse ne concerne que la couche, si elle prend en compte également le métal de l'incrustation où même si cette incrustation n'est pas elle-même traversée. De plus certaines analyses ne sont pas quantitatives sans que ce soit justifié par une raison expérimentale.

3.1.3 La patine noire dans l'empire romain : *Corinthium Aes*

Les références au bronze noir tel qu'il a pu exister sous l'Empire romain sont de loin les plus nombreuses. Cela peut bien évidemment être dû au nombre plus important de textes conservés pour cette période. On se reportera également au travail de Craddock et Giunlia-Mair (Craddock *et al.* 1993b, Giunlia-Mair *et al.* 1993) pour une revue complète de ces références. C'est dans ces textes qu'apparaît le terme de *Corinthium Aes* (bronze de Corinthe) mais rien n'indique qu'il ait pu exister un terme grec autre que *kyanos*, utilisé pendant l'époque hellénistique, ni de référence grecque associant Corinthe à ce matériau. Bien que certains auteurs (Jacobson 2000) soutiennent que le *Corinthium Aes* n'est qu'un alliage cuivre-or volontairement appauvri en cuivre en surface, rappelant les tumbaga précolombiens (Bray 1993), la majorité des auteurs s'accordent pour dire que ce terme fait bien référence à un alliage cuivre-or patiné noir.

On en trouve des références dans les *Moralia* de Plutarque où sont rapportées les légendes concernant la supposée découverte à Corinthe de ce matériau :

- les bronzes de Corinthe auraient acquis la beauté de leur couleur par accident, un incendie aurait provoqué la fonte et le mélange du cuivre, de l'or et de l'argent contenu dans une maison, le métal résultant aurait pris son nom du cuivre qui était présent en plus grande quantité ;
- un artisan aurait trouvé une certaine quantité d'or et de peur qu'on le découvre l'aurait cachée en la divisant en petites quantités et en l'ajoutant à du bronze qui acquit ainsi une couleur et une beauté fort appréciées.

Plinie l'Ancien également dans son *Histoire Naturelle* parle du bronze corinthien dans le chapitre sur le cuivre, comme d'un alliage dont la valeur « venait avant l'argent et peut-être même avant l'or ». Il le décrit comme du cuivre allié, puis incrusté, d'or et d'argent. Pausanias enfin en parle également dans sa *Description de la Grèce* et avance même une recette où les bronzes étaient chauffés au rouge avant d'être trempés dans l'eau de la fontaine Pirene.

Ce texte est une des seules références antiques à la pratique de la patine intentionnelle antique. Il faut pour avoir une autre référence sur le processus se rapporter aux textes

d'alchimistes. En particulier un auteur, Zosimos, qui vivait probablement en Egypte au III^e siècle de notre ère mentionne un processus comparable au processus japonais nikomi-chakushoku, en particulier dans une transcription syrienne (Giumlia-Mair 2001, Hunter 2001) qui donne plus de détails sur le procédé mais qui a pu être altérée par les copistes. Il s'agirait de chauffer au rouge l'alliage et de le plonger dans une solution de vinaigre et vert-de-gris (acétate de cuivre). Nous reviendrons sur cette recette dans le paragraphe consacré aux expérimentations (§ 3.5).

Seulement quelques pièces d'époque impériale romaine ont été analysées, le Tableau 10 fait une revue des principaux résultats.

Tableau 10 : Revue des analyses présentes dans la littérature sur différents objets romains susceptibles de présenter une patine noire, authentique de type "bronze noir"

| Objet | Epoque Les dates sont données après J.-C. | Description | Composition en % massique | | | | | | Nature de la patine | Méthode d'analyse | Source |
|---|---|--|---------------------------|------|-------|-----|-----|------|------------------------|-----------------------------|-----------------------------------|
| | | | Cu | Sn | Pb | As | Au | Ag | | | |
| Plaque Romaine (GR 1979.12-13.1) British museum | I ^{er} – II ^e siècle | Patinée noire incrustée d'or et d'argent | 92 | 1,4 | 1,9 | 1,1 | 0,6 | 1,2 | Cuprite | XRF, AAS, DRX | (Craddock <i>et al.</i> 1993b) |
| Couvercle d'encrier ((GR 1853.2-18.7) British museum | I ^{er} – II ^e siècle | Patiné noir incrusté d'or | 93 | - | - | - | 0.9 | 4 | Cuprite | XRF, MEB- EDX, DRX | (Craddock <i>et al.</i> 1993b) |
| Paire de décors de lits (GR1784.1- 31.4) British museum | I ^{er} – II ^e siècle | Plaques insérées patinées noires et incrustées de cuivre et d'argent | 83,5 | 13,8 | 1,1 | - | - | 1,25 | Cuprite | XRF, MEB- EDX, DRX | (Craddock <i>et al.</i> 1993b) |
| Forceps en bronze (GR 1814.7-4.969) British museum | I ^{er} – II ^e siècle | Incrustations noires | 52 | 0,8 | 3,75, | - | 3,1 | 3,9 | Cuprite | XRF, MEB- EDX, DRX | (Craddock <i>et al.</i> 1993b) |
| Fragment de Statue (Draperie) Volubilis | I ^{er} quart du III ^e siècle | Incrustations noires | 90 | - | 5 | - | - | 4 | - | XRF | (Boube-Piccot 1966, 1969) |

On peut remarquer dans ces analyses le rôle croissant que prend l'argent dans le bronze corinthien par rapport à l'or : sur cinq objets analysés trois contiennent plus d'argent que d'or et deux ne contiennent pas d'or et uniquement de l'argent.

Ceci est intéressant du point de vue physico-chimique, car la couleur de la cuprite des shakudo patinés est attribuée à la présence de particules d'or, or l'absence d'or sur ces alliages remet en cause cette interprétation à moins que l'argent se comporte exactement de la même façon et donne le même résultat. Ceci n'est a priori pas assuré, il est en effet compréhensible

que l'or précipite sous forme métallique étant donné qu'il est inoxydable mais ce n'est pas le cas de l'argent.

Il est intéressant de détailler un peu plus le cas de la draperie de Volubilis (cf. Figure 50). Cette draperie a été étudiée dans les années soixante, avant donc la reconnaissance des bronzes noirs, et l'étude, comme nous l'avons mentionné plus haut, ne prend même pas en compte la possibilité de patines intentionnelles effectuées par l'artisan au moyen d'un traitement chimique. Cette draperie est plus tardive que les autres objets romains analysés, elle est réalisée en bronze très certainement doré et présente une décoration extrêmement riche, très évoluée, complexe, s'intégrant parfaitement avec le dessin et les replis du bronze. Elle a la particularité de présenter à la fois des incrustations noires dont l'analyse a été donnée dans le Tableau 10 mais également des incrustations de cuivre au plomb recouvertes d'une patine jaune-orange et d'autres incrustations de couleur vert-olivâtre dont l'analyse n'a pas pu malheureusement être faite. Rien ne prouve que ces incrustations aient été intentionnellement patinées mais si c'était le cas ce serait le seul exemple dans la littérature de patines intentionnelles chimiques différentes des patines noires.



Figure 50 : Photographies de la draperie de la statue de Volubilis tirée de *Les bronzes antiques du Maroc, I* La statuaire C.Boube-Piccot (1969)

On remarque que d'une manière générale les analyses effectuées sur ces objets patinés en noir se focalisent sur l'analyse du métal patiné. Or si on poursuit l'analogie avec les *shakudo* japonais trois critères seraient importants pour caractériser ce genre de patine : la

présence d'or (et/ou d'argent) dans le métal, la présence de cuprite comme composant majoritaire de la patine et la présence d'or dans cette couche de patine.

Quand les analyses sont effectuées par prélèvement de métal sur les objets patinés (méthode non applicable sur les incrustations) l'analyse du métal est fiable mais n'apporte aucun renseignement sur la patine, à moins qu'elle ne soit complétée par une analyse en DRX de la patine ce qui n'est pas toujours le cas.

Mais quand l'analyse est effectuée par XRF, d'une part l'analyse du métal n'est pas quantitative car elle est fortement perturbée par la présence d'une couche de patine, d'autre part l'or, lorsque cet élément est détecté, n'est pas localisé ; nous ne savons pas s'il est présent dans la patine, dans le métal ou bien dans les deux. L'indication de la présence d'or dans le métal et non dans la patine pourrait être cependant un critère pour identifier un objet certainement patiné à l'origine mais dont la patine a été refaite ou modifiée plus récemment comme cela peut arriver (cf. la statuette de Toutankhamon), les recettes de patine modernes n'aboutissant pas au même résultat que les recettes anciennes.

Enfin aucune attention n'a été portée aux éléments légers (S, Cl, P, K...) qui pourraient certainement apporter des informations quant à la nature des recettes utilisées pour produire cette patine.

En dernier lieu aucune mention n'est faite dans la littérature de la possibilité de trouver d'autres patines intentionnelles de couleur autre que le noir, certainement du fait qu'il serait d'autant plus difficile de les distinguer des produits de corrosion. Cependant il n'est pas déraisonnable d'imaginer que maîtrisant une technique évoluée de changement de couleur des métaux par traitement chimique de surface, les artisans antiques n'aient pas essayé d'autres traitements en vue de produire d'autres couleurs.

3.2 Méthodologie expérimentale

Le travail que nous avons effectué s'inscrit dans ce contexte de manque de la littérature scientifique moderne et s'oriente dans trois directions.

Il consiste en premier lieu à trouver et à analyser d'autres objets des collections de nos musées (les collections françaises sont en effet remarquablement absentes des analyses présentes dans la littérature) afin d'avoir une base statistique plus importante pour développer les interprétations concernant l'histoire du bronze noir, son évolution et sa transmission pendant 2 millénaires sur une aire géographique englobant tout le pourtour méditerranéen.

En deuxième lieu nous chercherons à affiner l'analyse de ces objets en utilisant et en améliorant les techniques d'analyses non destructives présentes au C2RMF afin de pallier les manques que nous relevions dans les analyses de la littérature :

- en effectuant une analyse séparée de la patine et du métal ou tout du moins en ayant une description de la répartition des éléments en profondeur ;
- en analysant également les éléments légers afin d'essayer d'obtenir des indications sur les recettes ;
- en accordant une grande importance à la structure même de cette patine afin de comprendre ses particularités physico-chimiques (couleur, adhérence, effet protecteur).

Notre étude essaiera également d'identifier d'éventuelles patines chimiques antiques ayant été utilisées pour produire des couleurs autres que le noir tout en se focalisant sur les civilisations où la pratique de la patine intentionnelle des métaux est avérée.

Enfin un certain nombre d'expérimentations sur des alliages synthétiques ont été effectuées (§ 3.5) dans le double but de tester les résultats des recettes de patines de la littérature et de disposer d'échantillons susceptibles d'être soumis aux analyses destructives.

Nous présentons dans le paragraphe suivant les méthodes analytiques spécifiques à l'étude des patines. Les méthodes que nous avons utilisées dans cette partie mais qui ont déjà été présentées ne feront pas l'objet d'un nouveau paragraphe.

3.2.1 Méthodes non destructives

L'analyse des objets du patrimoine culturel, en particulier de ceux qui nous concernent, qui sont de très belles et rares pièces, doit absolument privilégier les analyses non-destructives.

3.2.1.1 *L'examen optique*

Lorsque l'on a affaire à un objet archéologique, le premier geste consiste en un examen visuel. Celui-ci se fait sous loupe binoculaire, en éclairage normal, mais également en lumière ultra violette (pour mettre en évidence les cires et vernis présents sur l'objet). Il permet de définir les zones à analyser en évitant le plus possible les zones abîmées, trop corrodées, restaurées. Il permet également d'obtenir des renseignements sur la technique de fabrication. L'examen visuel est souvent complété par une campagne de photographies et de

radiographies de l'objet à la fois dans un souci de documentation et également, pour ce qui est de la radiographie, afin d'obtenir des renseignements sur les techniques de fabrication (technique de fonte, de mise en forme, d'incrustation).

3.2.1.2 *Les IBA*

Les principales méthodes d'analyses par faisceau d'ions que nous avons utilisées sont le PIXE et la RBS en faisceau extrait (cf. Chapitre 1). L'analyse des objets étant soumise à leur venue au laboratoire, le nouveau protocole d'analyse mis au point pour l'étude des patines (cf. § 1.8, PIXE et RBS combinés avec un faisceau de $^4\text{He}^{2+}$ de 6 MeV) n'a pas pu être utilisé pour tous les objets. Nous avons donc, pour certains objets, utilisé le précédent protocole à savoir une analyse PIXE et RBS avec un faisceau de protons de 3 MeV et une analyse RBS avec un faisceau d' $^4\text{He}^{2+}$ de 3 MeV.

3.2.1.3 *Diffraction des Rayons X*

Nous avons déjà présenté la diffraction des rayons X dans le paragraphe 2.2.1.4. Le diffractomètre du laboratoire du C2RMF nous permet d'appliquer cette technique d'analyse directement sur les objets. Le montage du diffractomètre étant un montage $\theta/2\theta$ (le tube est fixe, les parties mobiles sont l'échantillon et le détecteur), lorsqu'on analyse un objet, nous devons démonter le porte échantillon (cf. Figure 51), l'analyse se fait donc à angle d'incidence fixe, seul le détecteur reste mobile dans cette configuration. Le diffractomètre du laboratoire est équipé d'un miroir de Gobel, qui rend le faisceau incident parallèle et qui autorise donc cette configuration.

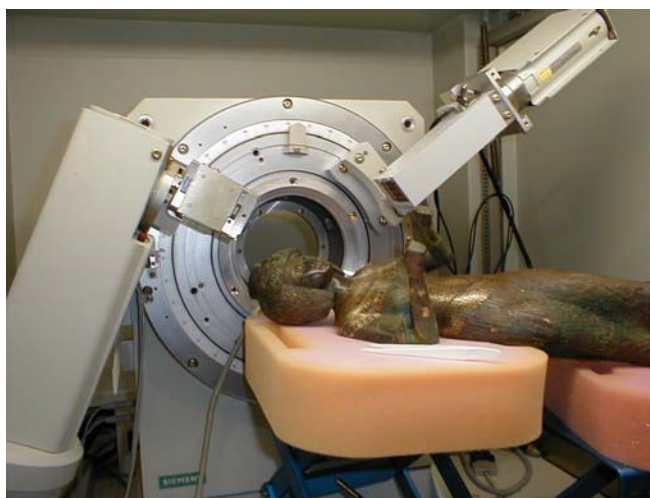


Figure 51 : Photographie de la statue de Karomama, Musée du Louvre (Inv N500), lors de son analyse par DRX

3.2.1.4 Le RAMAN

La spectroscopie Raman exploite l'interaction entre l'échantillon à analyser et une onde électromagnétique. Lors de cette irradiation, la majorité de la lumière est transmise ou réfléchiée par le matériau de l'échantillon tandis qu'une faible partie est diffusée.

C'est la lumière diffusée qui est analysée en spectroscopie Raman. Le champ électromagnétique $\vec{E} = \vec{E}_0 \cos(2\pi\omega t)$ crée dans la molécule un dipôle induit \vec{p} tel que $\vec{p} = \vec{\alpha} \vec{E}$, où $\vec{\alpha}$ est le tenseur de polarisabilité de la molécule. Une vibration est active en diffusion Raman s'il y a une variation de la polarisabilité de la molécule au cours de la transition vibrationnelle. Les molécules du matériau sont portées à un niveau d'énergie virtuel par absorption des photons incidents et émettent une radiation en revenant à un état stable. Deux groupes de photons sont émis. Le premier correspond à une diffusion élastique de la lumière, la diffusion Rayleigh ; les photons sont réémis à la même longueur d'onde que les photons incidents. Le second groupe de photons correspond à la diffusion Raman, diffusion inélastique de la lumière, les molécules absorbant ou émettant de l'énergie. Les molécules réémettent des photons d'énergie inférieure à celle des photons incidents, c'est la diffusion Raman Stokes, et d'une énergie supérieure, c'est la diffusion Raman anti-Stokes (cf. Figure 52).

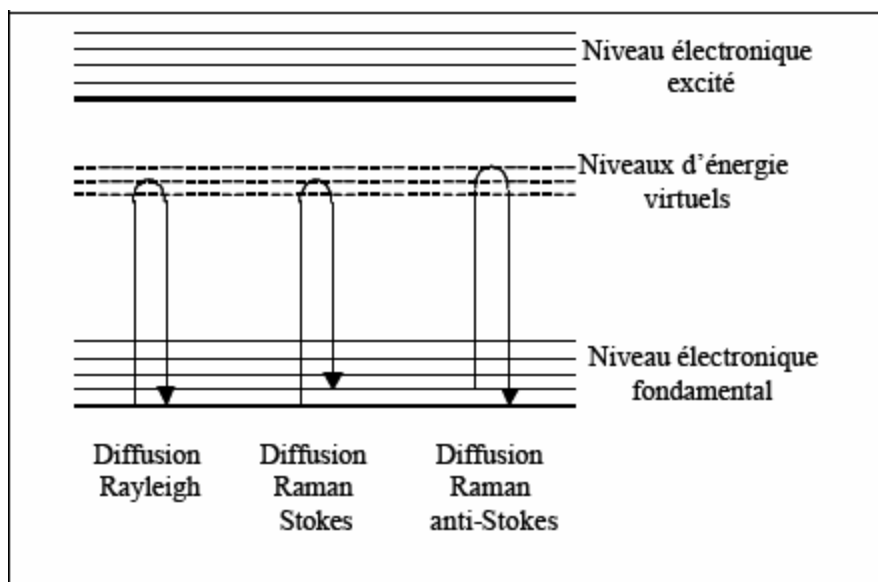


Figure 52 : Diagramme de relaxation de l'énergie photonique : diffusions Rayleigh et Raman

Le spectre Raman se présente comme un ensemble de bandes, d'intensité variable, dont les décalages par rapport à la longueur d'onde d'excitation correspondent aux fréquences de vibration des molécules. Les bandes Stokes et anti-Stokes sont symétriques par rapport à celle

de la diffusion Rayleigh, et beaucoup moins intenses. Les transitions Stokes étant de plus forte intensité que les anti-Stokes, seul leur spectre est enregistré.

La spectroscopie Raman est une technique d'analyse totalement non-destructive, elle ne demande aucune préparation de l'échantillon et n'implique pas de contact avec l'objet lors de l'analyse. Elle est facile à mettre en oeuvre puisque aucune mise en forme particulière de l'échantillon n'est demandée. N'importe quel type d'objet peut être analysé, quels que soient sa forme, son état, amorphe ou cristallin, sa nature, minérale ou organique.

Les informations extraites des spectres Raman renseignent tant sur la composition chimique que sur la structure et les interactions moléculaires dans le matériau. Il est ainsi possible de caractériser un matériau mais aussi d'identifier les composés dont il est constitué.

La spectrométrie Raman est une analyse locale, un objectif de microscope permet de focaliser le laser excitateur, on analyse ainsi une zone de l'ordre de quelques microns de diamètre. On peut donc contrairement à la diffraction des rayons X analyser seulement un grain de patine. Par ailleurs l'excitation se faisant dans le domaine du visible c'est une analyse de surface, l'onde excitatrice pénètre très peu dans la matière. Dans le cas des analyses de patines nous sommes ainsi sûrs d'analyser le composant responsable de l'aspect et de la couleur de la couche.

Le signal Raman est de faible intensité, de l'ordre de 10^{-9} à 10^{-12} fois seulement l'intensité de la lumière incidente. On peut l'augmenter en utilisant une puissance de laser plus grande mais au risque de détériorer l'échantillon par échauffement et/ou photo décomposition.

La limitation principale de cette spectroscopie est que le signal Raman se superpose au signal de fluorescence (émission de photons du niveau électronique excité). Ce phénomène est beaucoup plus intense que la diffusion Raman et peut complètement la masquer. Il se produit lorsque l'énergie des photons incidents permet d'atteindre un niveau électronique excité.

Les analyses RAMAN ont été effectuées au moyen d'un spectromètre Jobin Yvon Infinity équipé d'un détecteur CCD, de filtres Notch et d'une sortie horizontale permettant l'analyse d'objets (cf. Figure 53). Le faisceau incident est produit soit par un laser hélium néon (HeNe de longueur d'onde excitatrice 633 nm) soit par un laser Nd-YAG (grenat d'aluminium et d'yttrium dopé au néodyme) doublé fournissant une raie excitatrice de 532 nm avec une résolution spatiale de l'ordre de 2 μm . La puissance du laser est comprise entre 5 et 12 μW .



Figure 53 : Analyse de la patine d'une statuette égyptienne par micro spectrométrie RAMAN

3.2.1.5 La Micro topographie

Il est intéressant lorsqu'on se préoccupe des états de surface d'un objet de pouvoir cartographier et mesurer les reliefs de la surface. Ceux-ci peuvent en effet nous renseigner sur les outils et les protocoles utilisés. Le C2RMF possède une station de mesure topographique qui permet, sans contact avec l'œuvre, de mesurer ces reliefs.

Le principe de cette station est illustré sur la Figure 54.

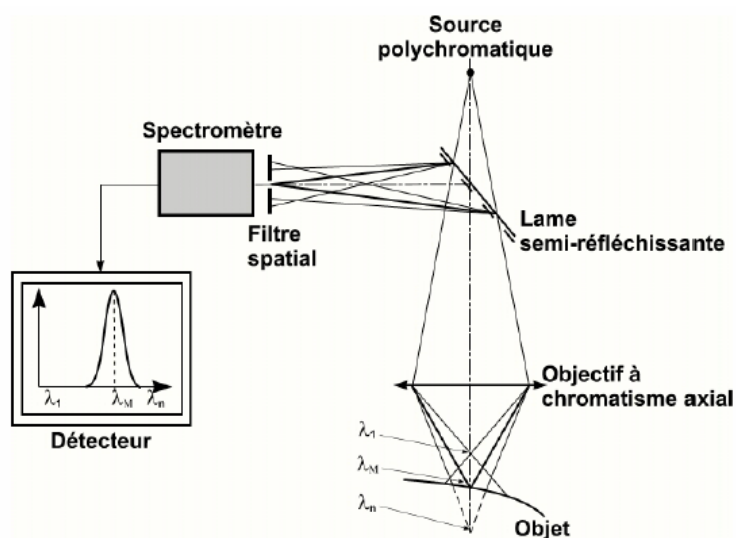


Figure 54 : Schéma de principe de la station de micro-mesure STIL

Un faisceau de lumière blanche, focalisé par une lentille à forte aberration chromatique (la distance focale est fonction de la longueur d'onde) est envoyé sur la surface à étudier. La lumière réfléchi est analysée par un spectromètre, la longueur d'onde majoritairement

réfléchi est celle qui se focalise à la surface de l'objet. On peut donc déduire la distance à laquelle se trouve le point analysé.

L'objet est placé sur une table de translation qui permet de balayer une certaine surface (définie par l'utilisateur) et d'enregistrer point par point les différentes altitudes. Les performances de la machine dépendent du crayon optique choisi comme le montre le Tableau 11.

Tableau 11: Caractéristiques des crayons optiques de la station de micromesure STIL

| Plage de mesure | 0 – 300 μm | 0 – 3 mm |
|------------------------------|---|-------------------|
| Distance de travail | 4,5 mm | 38 mm |
| Résolution en profondeur (Z) | 0,01 μm | 0,1 μm |
| Précision | 0,1 μm (100 nm) | 1 μm |
| Diamètre du spot | 4 μm | 10 μm |

Cette station permet de réaliser des cartographies en deux dimensions de la topographie de la surface externe d'un matériau, des images par différence de contraste en luminosité ou en fausses couleurs, et des images en 3 dimensions de la surface étudiée. On peut également à partir du logiciel de traitement des données obtenir des profils (filtrages divers), réaliser des coupes multidirectionnelles, calculer différentes grandeurs (rugosité, inclinaisons, etc.).

3.2.2 Méthodes destructives

3.2.2.1 Les analyses de métal

Les analyses du métal de base des objets ont toujours été effectuées sur des prélèvements obtenus par micro-forage en utilisant des forets de 1 mm de diamètre. La composition de ces prélèvements a été analysée soit par ICP-AES (Spectrométrie d'émissions atomique) (Bourgarit *et al.* 2003), soit par PIXE sur les copeaux des prélèvements. On ne donnera ici que les analyses nominales sans le cortège d'impuretés. L'analyse du métal des incrustations n'a pu être possible que par PIXE, lorsque ces incrustations étaient patinées le métal n'a pu être analysé que si une zone était dégagée. Il n'y a jamais eu de prélèvement sur les incrustations patinées.

3.3 Le Corpus d'objets

Comme nous l'avons indiqué dans notre introduction, les études consistant à identifier les aspects originaux d'objets antiques nécessitent des connaissances à la fois techniques,

historiques et physico-chimiques. Nous avons donc basé notre travail sur une collaboration étroite entre les conservateurs des collections directement concernés par celui-ci¹⁶, un restaurateur d'objets archéologiques¹⁷ et notre laboratoire.

La sélection des objets destinés à être analysés a été effectuée après discussion avec les conservateurs en fonction des critères stylistiques et chronologiques.

Nous nous sommes volontairement restreints à l'antiquité méditerranéenne et en particulier aux civilisations où la technique du bronze noir était avérée. Il est en effet très probable que la problématique de pratique de patine intentionnelle soit également présente dans d'autres civilisations (Chine antique) mais cela aurait nécessité une étude beaucoup plus complète dépassant largement le cadre de ce travail.

Nous avons donc sélectionné un corpus d'objets constitué de quatre objets égyptiens et huit objets romains. La description que nous donnons ici des objets a pour principal but de situer l'objet dans son contexte culturel et historique, d'identifier la technique de fabrication et les zones susceptibles d'être patinées. On se référera à l'annexe 6 pour connaître les résultats complets des analyses pratiquées sur les objets, en particulier les analyses des incrustations d'éléments précieux or ou argent.

3.3.1 La civilisation Egyptienne¹⁸

3.3.1.1 *La statuette féminine*

Le premier objet présenté est une statuette de femme des collections des Antiquités Egyptienne du Musée du Louvre (E27430), en alliage cuivreux, d'une hauteur de 12,7 cm, à laquelle il manque la tête, les bras et la partie inférieure des jambes. Cette statuette est décorée d'incrustations d'or, figurant une robe en résille et un collier. La surface de la statuette au moins dans la partie qui figure la robe est uniformément noire. La patine du décolleté et des épaules est d'une couleur noire moins accentuée avec des nuances de vert.

¹⁶ Sophie Descamps, Conservateur en Chef au Département des Antiquités Grecques, Etrusques et Romaines du musée du Louvre, Elisabeth Delange, Conservateur en chef au Département des Antiquités Egyptiennes du musée du Louvre et Hélène Chew, conservateur en Chef au Musée des Antiquités Nationales de St Germain en Laye

¹⁷ Dominique Robcis, Chef de Travaux d'Art au C2RMF

¹⁸ Nous remercions Elisabeth Delange, Conservateur en chef au Département des Antiquités Egyptiennes du musée du Louvre, de nous avoir prêté ces objets qui, bien qu'exposés, sont restés pour étude relativement longtemps au laboratoire.

La datation de cette statuette n'est pas certaine, elle repose sur des considérations stylistiques. Elle est donnée comme datant soit de la troisième période intermédiaire (1075-664 avant J.-C.) soit du Moyen Empire (1994-1650 avant J.-C.)



Figure 55 : Photographies et radiographies de la statuette de femme égyptienne, Musée du Louvre (E27430), © C2RMF, D. Bagault, T.Borel.

Cette statuette est constituée d'un bronze au plomb (88% Cu, 2% As, 5% Sn, 5% Pb) et a été réalisée en fonte pleine comme le montre l'examen radiographique (Figure 55).

Si on regarde de manière attentive les incrustations d'or, on remarque qu'elles ne sont pas composées de fils d'or continus mais que chaque côté des carrés de la résille est formé d'une pièce en forme de feston de couleur jaune et chaque intersection par un disque de couleur plus rouge. Quant aux pétales du collier ils sont d'une couleur plus blanche. L'analyse de ces différentes incrustations par PIXE est donnée dans l'annexe 6. Ce travail très complexe d'incrustations n'est compréhensible que si la statuette était patinée dès l'origine ; le contraste entre la couleur de l'or et la couleur naturelle de l'alliage de base étant très faible.

Cette statuette a été restaurée, la documentation sur la restauration précise que la patine a été refaite au niveau du bas de la robe au moyen d'une solution à base de sulfure de potassium.

3.3.1.2 *L'Harpocrate*

Le deuxième objet est une statuette d'Harpocrate (enfant-roi) assis, nu, arborant la mèche de l'enfance, appartenant également aux collections du Musée du Louvre (E 7735). Cette statuette est datée soit de la troisième période intermédiaire (1075-664 avant J.-C.) soit plus probablement en raison du style de la fin de la XVIIIe dynastie (1550-1291 avant J.-C.). Le corps est entièrement recouvert d'une patine vert-noire, des incrustations d'or figurent les ongles des orteils. La mèche est incrustée d'or et présente une patine noire. L'alliage qui compose le corps de la statuette est un alliage cuivre-or (75% Cu, 25% Au) extrêmement pur ce qui est assez inhabituel.

Comme le montre la radiographie (Figure 57) la statuette est une fonte pleine à l'exception faite d'un petit noyau au niveau de la tête. La coulée n'est pas de très bonne qualité avec un nombre de bulles important. La mèche est une pièce rapportée.

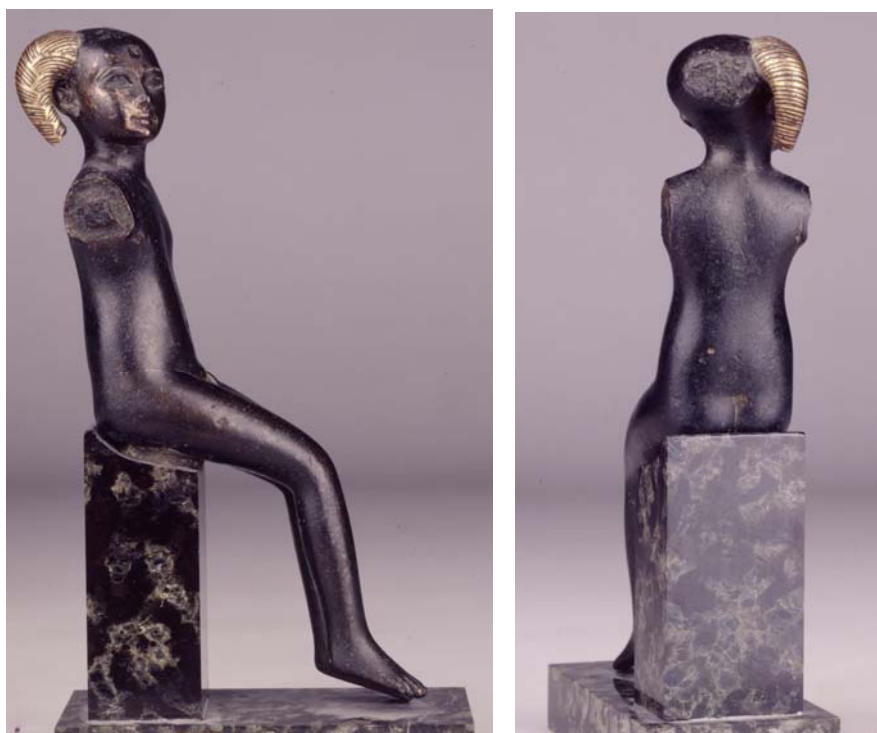


Figure 56 : Photographies de l'Harpocrate du Musée du Louvre (E7735), © C2RMF, D. Bagault.

Les incrustations de la mèche sont en or, l'alliage dont elle est composée n'a pas pu être analysé. Les incrustations d'or des ongles des orteils n'ont pas pu être analysées pour des raisons de géométrie.

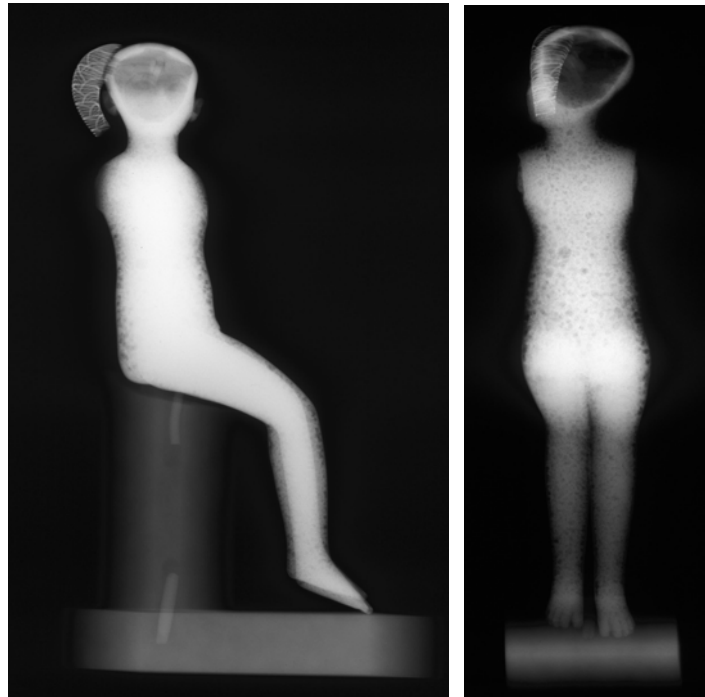


Figure 57 : Radiographies de l'Harpocrate du Musée du Louvre (E7735), © C2RMF, T. Borel.

3.3.1.3 *Le sebek*

Le troisième objet est une égide et son contrepoids de collier appartenant aux collections du Musée du Louvre (E11520). Cet objet est richement incrusté d'or sur le contrepoids où on peut remarquer une barque divine ainsi que Sebek Re (dieu à tête de crocodile) debout tenant un sceptre entouré d'une frise géométrique, et également sur la tête de crocodile pour figurer les dents, la coiffe et le collier (Figure 58). L'objet est entièrement recouvert d'une patine noire. Cet objet est daté de la troisième période intermédiaire (1075-664 avant J.-C.) ou plus probablement du Nouvel Empire (1550-1075 avant J.-C.)



Figure 58 : Photographies de l'égide Sebek du Musée du Louvre (E11520), © C2RMF, D. Bagault.



Figure 59 : Radiographies de l'égide Sebek du Musée du Louvre (E11520), © C2RMF, T. Borel.

On voit sur la radiographie que l'objet est composé de deux parties assemblées : la tête de crocodile et le contrepoids. On remarque également une fracture restaurée. Le rapport de restauration mentionne un objet qui a subi d'importantes interventions.

Le contrepoids est composé d'un alliage de bronze contenant de l'or et de l'argent : Cu 87%, As 1%, Ag 3%, Sn 2%, Au 7%.

Les incrustations d'or ont été analysées en PIXE leurs compositions sont données dans l'annexe 6. La présence de trois alliages différents donne un contraste supplémentaire à ces incrustations.

3.3.1.4 La double égide

Le dernier objet égyptien de notre corpus est une double égide et son contrepoids de collier datant du Nouvel Empire et appartenant aux collections du Musée du Louvre (N 4302). L'égide A est plutôt féminine, elle est incrustée d'or de la même couleur que le reste de l'objet, tandis que l'égide B est plutôt masculine et est incrustée d'or plus clair. Les yeux de l'égide A sont également incrustés d'or.

Le contrepoids est incrusté d'or et on peut distinguer deux faucons, encadrant un symbole hatorique, sistre, debout sur le signe *Neb*, et au deuxième registre le papyrus encadré des deux piliers *Djeb*, symbole d'Osiris, sur le signe *Neb*. Il est entièrement recouvert d'une belle patine noire, brillante et compacte tandis que la patine des égides semble être de moins bonne qualité.



Figure 60 : Photographies de la double égide du musée du Louvre (N4302), © C2RMF, D. Bagault.

Une inscription hiéroglyphique est présente sur le revers du contrepoids. La radiographie (Figure 61) nous révèle un contrepoids fabriqué d'une seule pièce sur lequel les deux égides sont fixées mécaniquement.

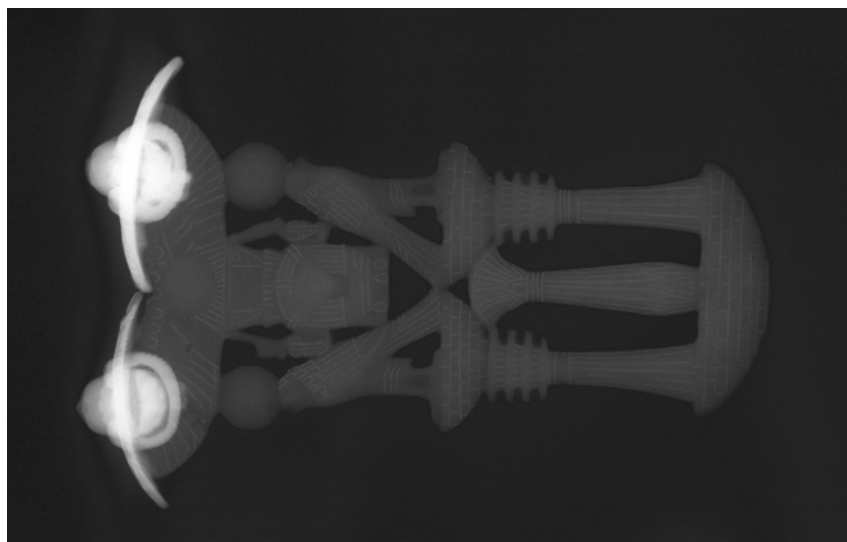


Figure 61 : Radiographie de la double égide du musée du Louvre (N4302), © C2RMF, T. Borel.

Le contrepoids est constitué d'un bronze contenant de l'or et de l'argent (Cu 86%, As 2%, Sn 6%, Ag 3%, Au 1%). Les analyses PIXE des dorures sont présentées dans l'annexe 6.

3.3.2 La civilisation romaine

3.3.2.1 *L'encrier*

L'encrier de Vaison-la-Romaine (Musée du Louvre Bj 1950) est un des objets les plus remarquables que nous ayons analysés. Les encriers de ce type, à la fois fonctionnels et précieux, sont très peu nombreux. Outre quelques disques supérieurs isolés qui signalent l'existence probable d'encriers comparables (castrum de Mayence, Cologne, forum de Volubilis), trois encriers complets sont connus. Deux, qui formaient sans doute une paire, ont été acquis en 1853 par le British Museum, sans provenance assurée. Le troisième a été découvert dans une tombe à Lambèse (musée d'Alger).

On se référera pour une description détaillée et une analyse stylistique poussée de l'encrier de Vaison-La-Romaine à l'étude de Sophie Descamps (Descamps 2005). On y trouvera également l'analyse historique qui permet de proposer pour cet objet une date dans la deuxième moitié voire dans le troisième quart du I^{er} siècle de notre ère.

L'encrier de Vaison-La-Romaine est de petite taille (hauteur 4,4 cm). Il est constitué de trois parties : la panse décorée par des incrustations d'argent, d'or et également par des incrustations noires d'une scène représentant Vénus, Adonis et des Amours (Figure 62). Les incrustations noires (*himation* de Vénus, d'Adonis, ailes des Amours) sont visiblement patinées, sur certains points où la couche de surface est abîmée, on peut voir la couleur de l'alliage de ces incrustations sous-jacent qui est rouge comme du cuivre. Le fond est rapporté et soudé à l'étain, il était doté de trois petits pieds en argent, en forme de pelte, dont deux sont conservés. Le disque supérieur, à l'origine soudé également à la panse se présente actuellement sous forme d'une rondelle, incrustée d'or et d'argent. Le trou au centre de ce disque indique l'emplacement du couvercle d'origine, aujourd'hui disparu, qui pivotait autour d'une charnière conservée.



Figure 62 : Photographies de l'encrier de Vaison-La-Romaine (Bj1950), © C2RMF, D. Bagault.



Figure 63 : Radiographies de L'encrier de Vaison-La-Romaine (Bj 1950) : à gauche le dessus, à droite un déroulé de la panse, © C2RMF, T. Borel.

La plupart des résultats d'analyses ont été présentés en conférence (Mathis *et al.* 2004b) ou sont publiés (Descamps 2005) et sont rappelés dans l'annexe 6.

La panse de l'encrier a été réalisée en laiton (Cu 85%, Zn 15%) tandis que l'alliage du disque supérieur est un bronze au plomb (Cu 69%, Sn 6%, Pb 25%). Les analyses ont révélé la présence de quatre alliages d'argent différents, choisis certainement pour leurs propriétés mécaniques en fonction de l'usage auquel ils étaient destinés : un argent très pur pour les figures, un argent plus chargé en cuivre (5%) pour les fils de postes de la paroi, un pour les pieds en forme de pelté et un autre pour les fils de postes du disque supérieur. Deux alliages d'or ont également été reconnus, un pour les fils qui soulignent les incrustations noires de la

panse et un pour les incrustations du disque supérieur. La différence entre les alliages d'incrustation de la panse et du disque supérieur, qui ne peuvent pas s'expliquer par des raisons de tenue mécanique, s'ajoute à la différence des alliages de base pour étayer l'hypothèse d'une fabrication séparée de ces deux éléments. Les disques supérieurs étant plus courants étaient peut être fabriqués par lots tandis que la panse est à l'évidence un modèle unique.

L'analyse d'incrustations, révélées par la radiographie car la corrosion identique à celle du fond empêchait de les distinguer, a montré qu'elles étaient réalisées en cuivre pur, rajoutant ainsi une quatrième couleur à la palette de cet objet exceptionnel : jaune du laiton et de l'or, noir des incrustations patinées, argent des fils de poste et des personnages, rouge des incrustations de cuivre.

3.3.2.2 *Le scalpel*

Le deuxième objet romain présenté est un manche de scalpel (longueur 9,25 cm) des collections du Musée du Louvre (Br 2516). Il est daté du I^{er} ou du II^e siècle de notre ère. Le manche est en alliage quaternaire à base cuivre (Cu 87%, Zn 6%, Sn 4%, Pb 3%) décoré par des incrustations visiblement patinées en noir (Figure 64 et Figure 65) et elles-mêmes gravées. Des produits de corrosion du fer présents à l'extrémité du manche témoignent de l'emplacement qu'occupait la lame du scalpel.



Figure 64 : Photographies du manche de scalpel du Musée du Louvre (Br2516), © C2RMF, D. Bagault.



Figure 65 : Détail des incrustations du manche de scalpel, © C2RMF.

3.3.2.3 *Le fulcrum*

Nous avons également analysé un élément d'une paire de décors de lit romain provenant des collections du Musée des Antiquités Nationales de St Germain en Laye (Inv 86465) qui appartient à un ensemble d'objets en bronzes découverts fortuitement dans la région de Vienne aux Roches de Condrieu en 1861 (Chew 1996). Ces objets sont datés du début du I^{er} siècle de notre ère.

Cet objet a été réalisé dans un bronze au plomb (Cu 82%, Sn 9%, Pb 9%) qui apparemment serait une réutilisation d'une plaque portant une inscription funéraire. Le décor incrusté (Figure 66) représente deux rameaux végétaux opposés qui se rejoignent au centre de part et d'autre d'un point incrusté d'argent, flanqué de deux feuilles de lierre en cuivre rouge (Cu > 99%). Chaque rameau est formé de trois bouquets superposés. Chaque bouquet, lié à sa base par un nœud simplifié incrusté en noir, comporte trois feuilles de laurier ou d'olivier en argent (Ag 95%, Cu 4%) et deux fruits au bout d'une longue tige incrustés en noir, le bouquet supérieur comporte en plus deux vrilles affrontées, noires également.



Figure 66 : Élément de fulchrum romain du musée des Antiquités Nationales (Inv 86465),
© C2RMF, D. Bagault.

3.3.2.4 *La statuette d'homme noir drapé*

La statuette romaine d'homme noir drapé appartenant aux collections du musée des Antiquités Nationales de St Germain en Laye¹⁹ (Inv 32542) offre l'intérêt de présenter en premier examen deux parties distinctes : le bas, drapé dans un himation à l'aspect du bronze corrodé ; le haut (torse, tête et bras) est visiblement d'une facture et d'un alliage différents, patiné sans doute volontairement en noir. Cette statuette est à rapprocher d'un objet presque identique de la *Colonia Raurica*, une statuette de noir drapé également, conservé au Römermuseum Augst et décrit dans une publication récente²⁰ (Kaufmann-Heinimann *et al.* 1994).

La statuette du MAN serait le deuxième témoignage dans l'époque romaine de l'utilisation des techniques de patines intentionnelles sur une œuvre en ronde-bosse de petites dimensions.

La statuette, de petite taille (hauteur 6,1 cm) est donc constituée de deux parties pour ce qui concerne l'objet actuellement préservé (les jambes sont manquantes) : le bas enveloppé dans un himation et le haut (torse, tête et bras). Le torse est encastré dans le bas au niveau des plis de la toge. On peut signaler une fissure importante du bras, qui rend l'objet très fragile à ce niveau. La différence d'aspect entre les deux parties est clairement observable : le haut est recouvert d'une patine noire alors que le bas ne semble pas avoir été spécialement traité. La

¹⁹ Nous remercions Hélène Chew, Conservatrice en Chef au musée des Antiquités Nationales d'avoir bien voulu nous prêter cet objet pour étude.

²⁰ Ce rapprochement est à porter au crédit de Sophie Descamps qui a également eu l'amabilité de me donner cette référence.

base a été visiblement préparée, par coulée de plomb ou d'étain, pour recevoir la tige de soclage. Les yeux paraissent manquants ; ils étaient sans doute en argent si l'on poursuit l'analogie avec la statuette de Augst.



Figure 67 : Photographies de la statuette d'homme noir drapé du Musée des Antiquités Nationales (Inv 32542), © C2RMF, D. Bagault.

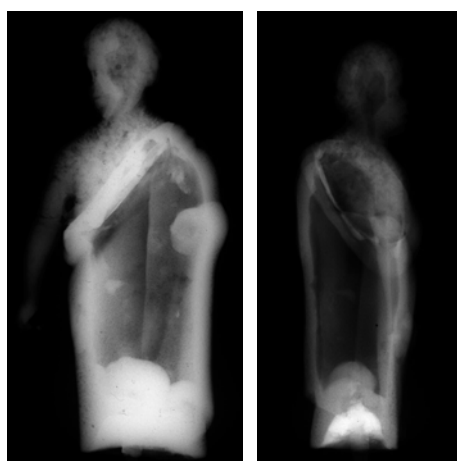


Figure 68 : Radiographies de la statuette d'homme noir drapé du Musée des Antiquités Nationales (Inv 32542), © C2RMF, T. Borel.

L'examen radiographique confirme bien la présence de deux pièces différentes, une formant le buste ainsi que le bras droit et l'autre formant la toge de la figurine. Cette deuxième pièce est fermée en bas et la cavité restante est remplie par un alliage lourd (plomb ?) dans lequel est vissée la pièce de fixation.

La toge est une fonte creuse, l'alliage est un bronze au plomb chargé en étain (Cu 82%, Sn 14,5%, Pb 3,5%), la coulée est de bonne qualité, la régularité de l'épaisseur du bronze manifeste une coulée indirecte à la cire perdue avec noyau, extrêmement soignée pour un si petit objet. Le buste serait une fonte pleine si l'on attribue la cavité dans la tête à une bulle

provenant de la coulée plutôt qu'au reste d'un noyau comme cela semble être le cas. On peut remarquer le grand nombre de bulles présentes dans la partie supérieure qui peuvent indiquer un alliage plus difficile à couler.

3.3.2.5 *La coupe de Césarée de Palestine*

Nous avons également analysé la coupe de Césarée de Palestine, objet prestigieux des collections du Musée du Louvre (Br 4391). Cette coupe a été acquise en 1962 par le musée du Louvre, les circonstances de la découverte en sont complètement inconnues. L'iconographie du décor incrusté de la coupe se rapporte sans ambiguïté à la colonie romaine de Césarée de Palestine et l'on suppose donc que sa fabrication se situe dans la partie orientale de l'Empire romain (Will 1983). Cette coupe (diamètre 20 cm, hauteur 8,2cm) est datée du IV^e siècle de notre ère. Elle est réalisée en bronze (Cu 92%, Sn 8%) et est richement incrustée d'argent, de laiton, de cuivre pur²¹ mais également d'incrustations noires, brunes, beiges. En cela elle est à rapprocher plutôt de la draperie de Volubilis citée précédemment (cf. § 3.1.3).



**Figure 69 : Photographies d'ensemble de la coupe de Césarée de Palestine du Musée du Louvre (Br 4391),
© C2RMF, D. Bagault.**

²¹ Les résultats des analyses de ces incrustations sont présentés dans l'annexe 6.

La scène représentée est divisée en deux tableaux : d'un côté une série de tableaux encadrés par deux divinités, Apollon dans son sanctuaire à l'extrémité gauche, Asclépios flanqué d'Hygie à droite, de l'autre côté une scène d'offrande à une troisième figure divine. Cette divinité est identifiée comme étant la Tyché de Césarée (Will 1983).

L'examen radiographique a été d'une grande aide pour préciser l'emplacement des incrustations abîmées ou perdues ainsi que les techniques d'incrustations comme on peut le voir sur les détails présentés en Figure 70.

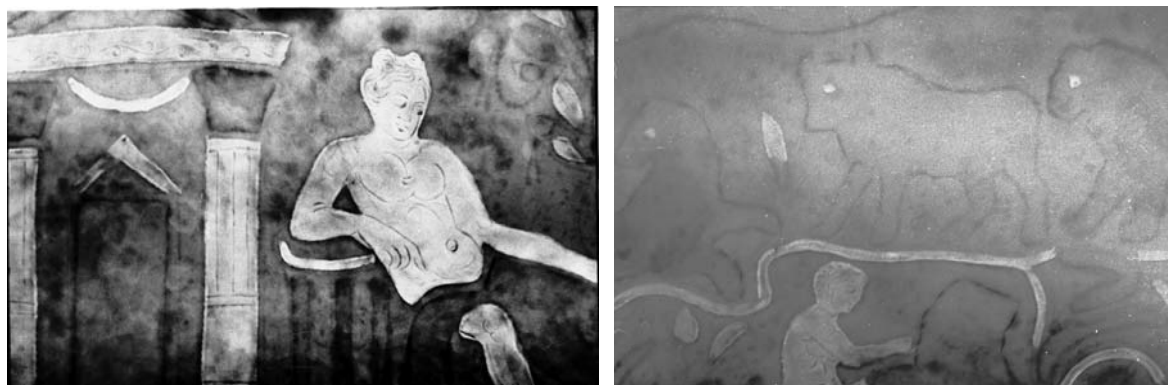


Figure 70 : Détail des radiographies de la coupe de Césarée. A gauche Apollon, à droite le taureau patiné noir, © C2RMF, T. Borel.

Tous les objets romains que nous avons présentés jusqu'à présent ont été soumis à l'analyse car nous supposons sur chacun d'entre eux la présence de bronzes noirs. Les objets qui suivent ne rentrent pas dans le même cadre d'étude. Ils ont été choisis pour leurs patines particulières susceptibles d'être intentionnelles mais qui à l'examen visuel ne semblaient pas appartenir à la catégorie des bronzes noirs.

3.3.2.6 *Le fragment de balustrade*

Le premier de ces objets est un fragment de balustrade (longueur 27 cm) appartenant aux collections du musée du Louvre (Br 4648.3) en bronze (Cu 80%, Sn 10%, Pb 10%)²² incrusté de cuivre rouge (Cu > 98%, Sn et Pb < 1%) et présentant sur le reste de la surface une patine noire peut-être intentionnelle.

Cet objet date de l'époque impériale romaine sans plus de précision.

²² Analyse réalisée par PIXE sur une zone dégagée de patine.



Figure 71 : Photographie du fragment de balustrade du musée du Louvre (Br 4648.3),
© C2RMF, D. Bagault.

3.3.2.7 *L'œnochoe*

Le deuxième objet de ce groupe est une œnochoe des collections du musée du Louvre (Br 4448) en forme de tête humaine, provenant de Bania (Syrie), datée du I^{er} siècle av. J.-C.. La tête est ceinte d'un bandeau présentant une patine noire (rouge aux endroits où la patine a disparu), l'amorce des épaules forme le pied, le col et le bec sont situés sur le sommet de la tête. L'alliage est en bronze (Cu, Sn 5,5%, Pb 4,1%), les lèvres sont en cuivre rouge (Cu > 98%) et les yeux en argent (Ag 90%, Cu 8%, traces de plomb et d'or).



Figure 72 : Photographie de l'œnochoe du Musée du Louvre (Br 4448), © C2RMF, D. Bagault.

3.3.2.8 *Le strigile*

Le dernier objet de notre corpus est un strigile romain (I^{er} siècle après J.C.) des collections du musée du Louvre (Br 1582). Cet objet a été trouvé dans la nécropole de la colonie romaine de Sicca Vénéria, actuellement le Kef en Tunisie. Le lieutenant français qui dirigeait les fouilles l'a donné au musée du Louvre en 1895. Un second strigile de la même tombe a été donné au musée de Carthage. Les deux ont été produits dans le même atelier, comme le montre le cachet de trois lettres (pour ANTHUS ?) sur le manche. La forme de ce strigile est typiquement romaine : le manche coulé avec la lame se termine par une boucle quadrangulaire, ainsi l'objet pouvait être porté suspendu à un anneau avec d'autres ustensiles comme l'*ampulla*, la petite bouteille qui contenait l'huile.



Figure 73 : Photographies du strigile du Musée du Louvre (Br 1582), © C2RMF, D. Bagault.

La radiographie (Figure 74) révèle que l'objet a été réalisé d'une seule pièce, il a certainement été élaboré à partir de la coulée d'une pré-forme, qui a ensuite été martelée à froid afin d'obtenir la forme et la courbe de la lame. Les marques longitudinales observées sur la radiographie sont typiques du travail à froid. L'analyse du métal révèle un laiton classique contenant 20% de Zinc et très peu d'impuretés (analyse effectuée sur prélèvement par ICP-AES).

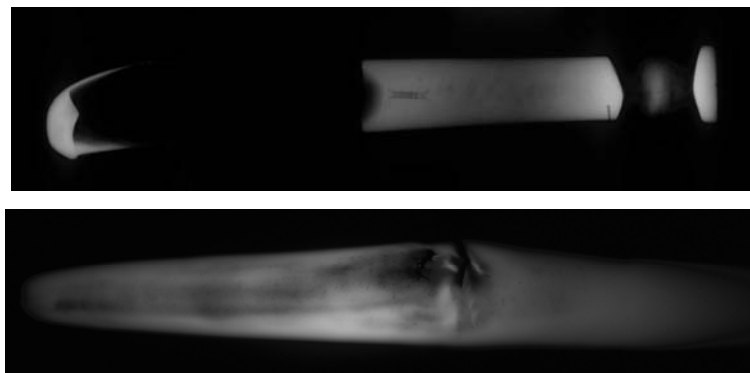


Figure 74 : Radiographies du strigile du musée du Louvre (Br 1582): Au dessus, vue d'ensemble ; en dessous mise en évidence des marques de déformation à froid, © C2RMF, T. Borel.

Mais la partie la plus intéressante de ce strigile est la décoration du manche. Sur une face est représenté un athlète courant vers la droite, sur l'autre sont représentées des tiges et des feuilles de lierre dessinées par des marques de poinçon (cf. Figure 75).



Figure 75 : Détail du manche du strigile, © C2RMF.

Lorsqu'on observe avec attention les feuilles de lierre on remarque qu'elles ne sont pas seulement dessinées par des poinçons mais qu'elles montrent également une différence d'état de surface : elles sont beaucoup plus lisses et de couleur rouge-orange par rapport au reste de l'objet dont la couleur est plus proche des produits de corrosion habituels. On remarque également aux deux extrémités du manche deux décorations, en forme de damier, dont les lignes croisées forment des carrés inclinés, différenciées uniquement par leur état de surface. La conclusion immédiate est que les feuilles de lierre ainsi que les damiers ont été patinés intentionnellement et c'est cette patine que nous avons étudiée (Mathis *et al.* 2004c).

3.4 Analyses et résultats

3.4.1 Les bronzes noirs

Nous avons rassemblé ici tous les objets analysés lors de ce travail dont la patine ou les incrustations patinées semblaient être des bronzes noirs. Certaines de ces analyses ont déjà été publiées (Mathis *et al.* 2004a, Mathis *et al.* 2004b). La comparaison sur un corpus aussi étendu est unique.

3.4.1.1 Composition de la couche/Composition de l'alliage

Comme nous l'évoquions dans l'étude bibliographique, l'analyse du métal patiné n'est pas évidente, en particulier lorsque ce sont des incrustations qui sont patinées, le métal n'est alors accessible que si la patine est en partie manquante, sinon l'analyse du métal est perturbée par la présence de la patine et ne peut donc pas être quantitative.

Les analyses de métal présentées dans le Tableau 12 ont été réalisées sur prélèvement lorsque que c'était possible et par PIXE sur des zones sans patine dans le cas contraire.

Tableau 12 : Analyse du métal patiné lorsque c'était possible sur les objets susceptibles de présenter du « bronze noir »

| Objet | Composition en % massique | | | | | | | |
|------------------------|---------------------------|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|
| | Cu | Sn | Zn | Pb | As | Au | Ag | Fe |
| Statuette féminine | 87,5 | 5 | - | 5 | 2 | - | 0,2 | - |
| Double Egide | 86 | 6 | - | 0,3 | 2 | 0,8 | 3 | 1,3 |
| Egide Sébek | 86 | 2 | - | - | 1 | 6 | 3 | 0,3 |
| Manche de scalpel | 98 | 0,5 | - | 0,5 | 0,5 | - | 0,3 | - |
| Statuette d'homme noir | 92 | 1,8 | 1,7 | 0,9 | 0,7 | 0,7 | 2 | 0,2 |
| Fulcrum | 93.5 | - | - | - | 0,8 | 0,9 | 3,7 | 0,4 |

Il est nécessaire de préciser que même lorsque l'analyse a pu être menée sur une zone dégagée de la surface du métal patiné, la composition peut avoir été modifiée d'une part, en raison du traitement chimique effectué pour faire la patine et d'autre part en raison de la corrosion qui a pu se produire, le métal n'étant plus protégé par la patine.

On peut cependant faire quelques remarques sur ces premiers résultats : en premier lieu nous remarquons que la teneur en or (et en argent) qui est une des caractéristiques du bronze noir est très variable. La statuette féminine ainsi que le manche de scalpel par exemple ne contiennent pas d'or et la teneur en argent est si faible qu'on peut le considérer comme une impureté naturelle.

La teneur en étain est, elle aussi, très variable comme on avait pu le constater dans les analyses de la littérature.

L'analyse du métal ne permet cependant pas de faire une comparaison exhaustive car elle n'est pas possible sur tous les objets et les différentes méthodes employées (prélèvement ou non) donnent des incertitudes très différentes.

L'analyse élémentaire des patines de type bronze noir a été réalisée par PIXE, soit avec un faisceau d' ${}^4\text{He}^{2+}$ de 6 MeV, soit avec un faisceau d' H^+ de 3 MeV ce qui implique une différence marquée dans l'influence du substrat sur les résultats présentés dans le Tableau 13.

Tableau 13 : Analyses PIXE des patines noires (valeurs moyennes en % massiques) : * sous faisceau de protons de 3 MeV ; ** sous faisceau d'alpha de 6 MeV

| Objets | Cu | Sn | Zn | Pb | As | Fe | Au | Ag | Cl | S |
|--|-------|-------|-----|------|-----|------|-----|-----|-----|-----|
| Harpocrate : mèche* | 79 | 7 | - | 4 | 2 | - | 6.7 | - | 2.9 | 2.6 |
| Sebek : contrepoids** | 80 | 3 | - | 1.2 | 1 | 0.5 | 7.4 | 3.7 | 2 | 2 |
| Statuette féminine : robe* | 70 | 12 | - | 15 | 3 | 0.6 | - | - | 10 | 4 |
| Double égide : contrepoids** | 40-70 | 10-19 | - | 4-12 | 3-5 | 5-25 | 2-3 | 2-4 | 2-5 | 1 |
| Encrier : <i>himation</i> de Vénus** | 90 | - | - | 0.9 | 3 | - | 1 | 3 | 1 | 1 |
| Scalpel : incrustation manche* | 95 | 1.5 | - | 0.9 | 0.8 | 1.7 | - | 1 | 1 | 1 |
| Fulcrum : baies** | 88 | - | - | 0.5 | 0.5 | 0.2 | 1 | 3.5 | 0.7 | 1.3 |
| Statuette d'homme noir** | 88 | - | 0.2 | 0.3 | 0.3 | 0.1 | 1 | 3 | 2 | 0.5 |
| Coupe de Césarée : taureau** (cf. § 3.4.1.3) | 82 | - | - | - | 0.4 | - | 2 | 8 | 0.3 | 4.5 |

Les valeurs données sont des moyennes effectuées sur plusieurs points d'analyse, avec une dispersion parfois assez importante. Ceci explique pourquoi pour certains objets la somme des pourcentages ne boucle pas à 100. Nous nous sommes focalisés en ce qui concerne les éléments légers sur le soufre et le chlore qui semblent être les éléments les plus significatifs. D'autres éléments légers (Al, Si, Ca) sont souvent présents dans les analyses mais avec des teneurs et une dispersion telles qu'ils semblent plus correspondre à une pollution provenant par exemple de l'environnement d'enfouissement que faire partie de la patine.

Même si on tient compte des différences de substrat qui sont importantes, la dispersion des résultats est très importante. La plupart des patines contiennent de l'or et peuvent donc bien être qualifiées de « bronze noir » dans l'acceptation commune du terme. Cependant les concentrations d'or et d'argent sont très variables allant de 0,8% à 7,4% pour l'or et de 0 à 8% pour l'argent comme l'illustre la Figure 76.

On remarque que la composition des objets égyptiens est beaucoup plus dispersée que celle des objets romains. Ceux-ci, sont très proches : pas d'étain, plus d'argent que d'or, très peu de chlore et de soufre. Le scalpel se distingue cependant par son absence totale d'or, de même que les patines noires de la coupe de Césarée qui ont une plus forte teneur en argent et en soufre mais qui sont plus tardives.

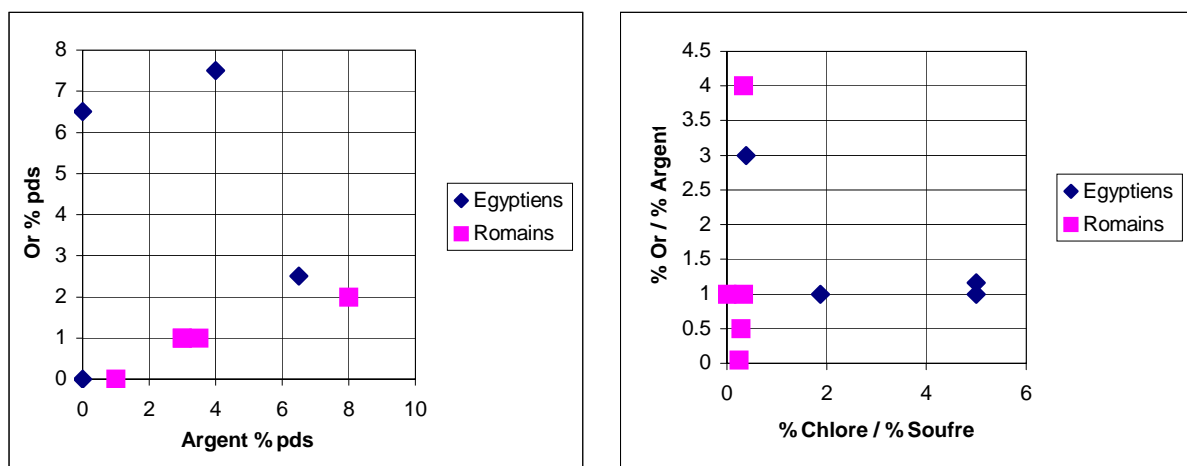


Figure 76 : Représentation graphique des compositions des patines noires : à droite %Au vs %Ag ; à gauche %Au / %Ag vs %Cl / %S

Les objets égyptiens présentent quant à eux une dispersion des compositions ; on remarque que les alliages utilisés contiennent toujours de l'étain, contrairement aux objets

romains. La concentration en or est souvent plus importante que celle en argent. Ces résultats sont conformes à ceux qu'on trouve dans la littérature.

3.4.1.2 Structure de la couche

La nature de la couche de surface est décrite dans le Tableau 14. Les résultats d'analyses pour chaque objet sont présentés dans l'annexe 6.

Tableau 14 : Synthèse des analyses en XRD, micro-Raman, profils RBS, sur les patines de type « bronzes noirs »

| <i>Objets</i> | Nature de la couche de surface | Epaisseur (at.cm ⁻²) | Epaisseur estimée (µm) |
|------------------------------------|---|----------------------------------|------------------------|
| Harpocrate : mèche | cuprite + clinoatacamite (traces) + Au, Ag | > 10 ²⁰ | > 20 |
| Sebek : contrepoids | cuprite + Au, Ag | >10 ²⁰ | >20 |
| Statuette féminine : robe | cuprite + chlorures (surtout clinoatacamite) + sulfures +Pb | 70 10 ¹⁸ | 9 |
| Double égide : contrepoids | cuprite + Au, Ag | >10 ²⁰ | >20 |
| Encrier : <i>himation</i> de Vénus | cuprite + Au, Ag + malachite (corrosion) | > 10 ²⁰ | > 20 |
| Scalpel : incrustation manche | cuprite + Ag + malachite (corrosion) | > 10 ²⁰ | > 20 |
| Fulcrum : baies | cuprite + Au, Ag + malachite (corrosion) | 40.10 ¹⁸ | 5,2 |
| Statuette d'homme noir | cuprite + Au, Ag + chloragyrite (AgCl) | 40.10 ¹⁸ | 5,2 |
| Coupe de Césarée : taureau | cuprite + Ag, Au | 120 10 ¹⁸ | 15 |

Si on se réfère aux trois critères que nous évoquons pour authentifier les bronzes noirs, définis par rapport à la nature des patines Shakudo, à savoir présence d'or et/ou d'argent dans la patine et dans l'alliage, patine formée de cuprite, tous les objets présentés sont des bronzes noirs à l'exception de la statuette féminine.

En effet ils contiennent tous de l'or et/ou de l'argent en proportions variables dans l'alliage et dans la patine et celle-ci est composée majoritairement de cuprite. Son épaisseur est variable, plus épaisse que ce qu'on connaît pour les shakudo (épaisseur de l'ordre de 2 à 3 µm). La statuette égyptienne présente une patine noire composée de cuprite sans toutefois contenir ni or ni argent. En cela elle se rapproche de la statuette d'Horus analysée par Shearman (Shearman 1988). Elle pose de plus un problème physico-chimique car s'il est admis que ce sont les éléments précieux qui sont responsables de la couleur de la cuprite, cette explication est ici remise en cause à moins d'admettre que le plomb que l'on trouve dans la couche de patine puisse jouer le même rôle.

Le chlorure d'argent retrouvé sur la patine de la statuette d'homme noir est également une énigme. En effet s'il était le produit d'une attaque du métal par une solution contenant du chlore (soit pendant la fabrication de la patine, soit pendant l'enfouissement) on s'attendrait à retrouver également des chlorures de cuivre. On peut donc penser que le chlorure d'argent

s'est déposé sur la patine ou s'y est incorporé, soit pendant la fabrication, soit pendant le traitement.

3.4.1.3 La coupe de Césarée : une évolution tardive du « bronze noir »

Il est nécessaire de revenir en détail sur la coupe de Césarée. Celle-ci comme nous le mentionnions dans la présentation ne comporte pas seulement des incrustations noires mais également des incrustations brunes et beiges. Celles-ci semblent également, d'un point de vue esthétique et stylistique, être intentionnelles. En effet les incrustations brunes sont utilisées pour représenter les objets en bois ou en cuir (mats de bateau, *clavi* de l'habit du *Straton* de la scène de l'oracle) et le beige est utilisé pour le tronc d'arbre.

Les incrustations étant nombreuses, une petite analyse statistique a pu être faite. Les résultats sont présentés dans le Tableau 15²³.

Tableau 15: Tableau récapitulatif des analyses PIXE réalisées sur les incrustations patinées de la coupe de Césarée (composition en % massiques)

| désignation | Al | Si | S | Cl | Cu | As | Ag | Sn | Au | Pb | Au/Cu | Ag/Cu |
|--|----------|----------|---------------------|----------|---------------------|---------------------|-------------------|----------------|-------------------|------------|-------|-------|
| Patines noires | | | | | | | | | | | | |
| Taureau (10 analyses) | 0,05-0,3 | 0,2-1 | 4,6 (2,16-5,57) | 0,3 | 81,8 (77,8-84,4) | 0,45 (0,22-0,62) | 7,2 (6,1-10,2) | < 0,30- 1,6 | 1,7 (1,5-2,05) | < 0,10-0,3 | 0,02 | 0,09 |
| Serpent | na | na | oui | na | 90,2 | 0,62 | 6,5 | < 0,40 | 1,5 | 0,20 | 0,02 | 0,07 |
| baie de l'arbre (2 analyses) | 0,33 | 1,1 | 3,53 | 0,3 8 | 84,1 | 0,3 | 6,2 | 0,00 | 2,24 | 0,1 | 0,03 | 0,07 |
| Patine sur "parenthèse" château AR du bateau en mer (2 analyses) | 0,28 | 1,32 | 4,56 | 0,4 4 | 78,88 | 0,33 | 11,12 | 0,00 | 1,49 | 0,00 | 0,02 | 0,14 |
| | 0,2 | 0,7 | 2,3 | 0,2 | 82,3 | 0,28 | 10,0 | 0,00 | 1,96 | 0,19 | 0,02 | 0,12 |
| Patines brunes | | | | | | | | | | | | |
| Montant vertical au – dessus de l'oracle (marron) | na | na | na | na | 92,4 | 0,50 | 5,4 | < 0,30 | 1,0 | 0,13 | 0,01 | 0,06 |
| Mât du bateau à quai (marron) | na | na | na | na | 92,1 | 0,58 | 5,4 | < 0,30 | 1,2 | 0,13 | 0,01 | 0,06 |
| rubans toge de <i>Straton</i> (<i>clavi</i>) (5 analyses) | 0,1-0,3 | 0,2-0,85 | 0,9 (0,65-1,1) | 0,3 | 88,3 | 0,6 | 6,4 | 0,1 | 1,2 | 0,2 | 0,01 | 0,07 |
| mât (2analyses) | 0,2 | 0,6 | 2,9 (0,7-5,1) | 0,1 | 86,0 | 0,5 | 7,3 | 0,5 | 1,3 | 0,2 | 0,015 | 0,08 |
| feuille (3 analyses) | 0,18 | 0,66 | 0,96 (0,25-1,37) | 0,1 | 90,9 (89,2-93,7) | 0,55 | 5,5 | 0,2 | 1,1 | 0,15 | 0,01 | 0,06 |
| Patine brune fine | | | | | | | | | | | | |
| Tronc de l'arbre (5 analyses) | <0,1 | 0,3 | 1,2 (0,6-1,9) | 0,1 | 93,9 (92,2-95,6) | 1,02 | 1,6 | 0,5 | < 0,10 | 0,3 | 0 | 0,02 |

²³ On notera qu'il faut nécessairement évaluer l'épaisseur de la couche pour pouvoir comparer les analyses en termes de composition de patine ou de composition d'alliage (cf. discussion p. 46)

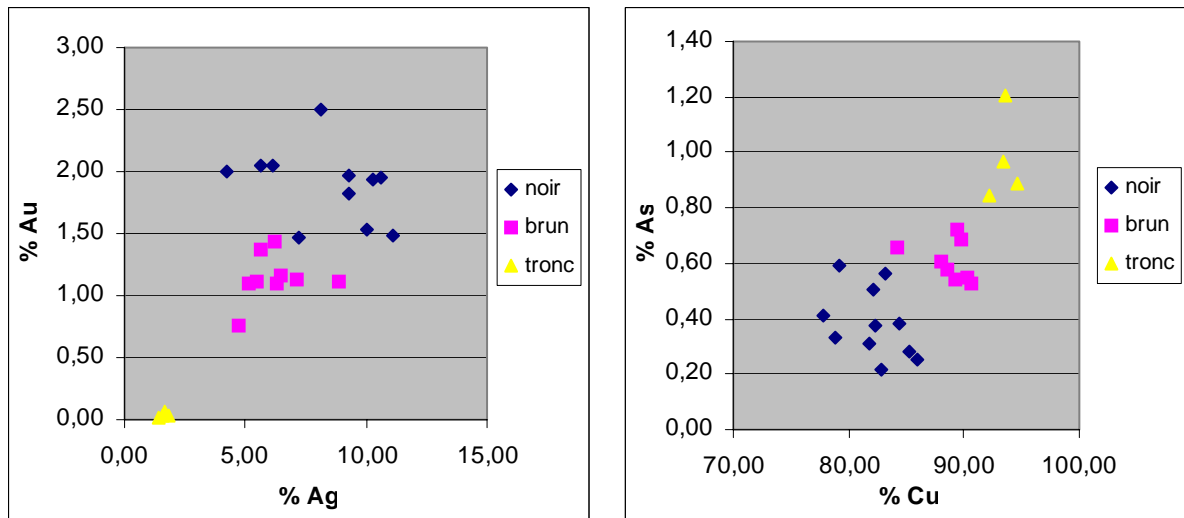


Figure 77 : Comparaison de la composition en éléments métalliques des différentes patines de la coupe de Césarée

On remarque que les différentes couleurs correspondent bien à des alliages différents, un premier cuivre argent-or patiné noir, un second cuivre argent-or patiné brun et un cuivre argent patiné beige. La teneur en arsenic semble bien confirmer que l’alliage utilisé pour la patine noire est différent de celui utilisé pour la patine brune.

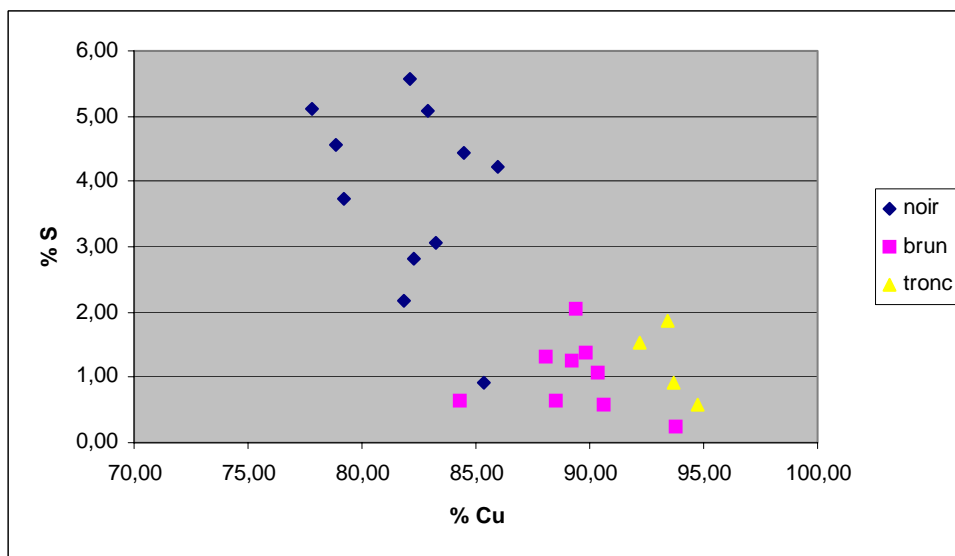


Figure 78: Comparaison de teneurs en soufre des différentes patines de la coupe de Césarée

La teneur en soufre de la patine semble pouvoir être une indication de la recette employée. C’est en effet le seul élément léger dont la teneur semble être corrélée à la nature des différentes patines, avec une teneur non négligeable pour les patines noires.

Les analyses XRD réalisées sur ces incrustations indiquent que la cuprite est le composant majoritaire de ces trois patines. Sur les diffractogrammes des patines noires

(taureau) on distingue également la présence d'argent ou d'or (indiscernables à cette résolution) métallique à l'intérieur de la couche de patine ainsi que peut-être quelques traces de sulfate de cuivre brochantite et/ou sulfure de cuivre chalcocite, ce qui confirme la présence de soufre.

Les analyses RBS (cf. annexe 6) indiquent par contre une forte différence entre les patines : les patines noires sont très épaisses (~15 μm) alors que les patines brunes et beiges sont beaucoup plus fines (~0,4 μm). Les analyses RBS confirment bien la présence des éléments précieux or et argent dans la couche de patine.

Ces résultats nous obligent à nuancer l'interprétation des résultats du PIXE ; en effet l'influence du substrat n'étant pas du même ordre de grandeur, on ne peut pas affirmer sans réserve que les alliages utilisés pour la patine brune et noire soient différents. Les différences constatées peuvent sans doute être expliquées par le fait que les analyses de la patine noire ne prennent en compte pratiquement que la patine alors que celles réalisées sur la patine brune prennent en compte surtout l'alliage.

Il semble donc que l'artisan ait utilisé pour cette coupe deux ou trois alliages destinés à être patinés et trois recettes différentes pour obtenir trois couleurs supplémentaires à sa palette qui en contient donc pour cet objet pas moins de sept : bronze rosé, argent blanc, laiton jaune, cuivre pur rouge, cuivre argent-or brun et noir, cuivre argent beige.

3.4.2 Les autres types de patines

3.4.2.1 Patine au chlore : L'Harpocrate

L'Harpocrate présente sur tout le corps une patine inhabituelle. Sa couleur noire tirant sur le vert et son aspect très lisse la rendent différente des bronzes noirs classiques. De plus l'alliage dans lequel est réalisée la statue est très inhabituel : c'est un alliage cuivre-or, contenant 25% d'or. Cette teneur ne rentre pas dans les compositions classiques des alliages type shakudo même si Untracht mentionne des shakudo pouvant contenir jusqu'à 20% d'or (Untracht 1982). On peut également le rapprocher des incrustations des rémiges de la jambe de la statue de Karomama dont certains indices tendent à indiquer qu'elles auraient été patinées à l'origine (Delange *et al.* 2005).

3.4.2.1.1 Nature et structure de la couche

L'analyse PIXE de la patine nous donne également une composition inhabituelle : Cu 62%, Au 16% , Cl 20%, S 2%.

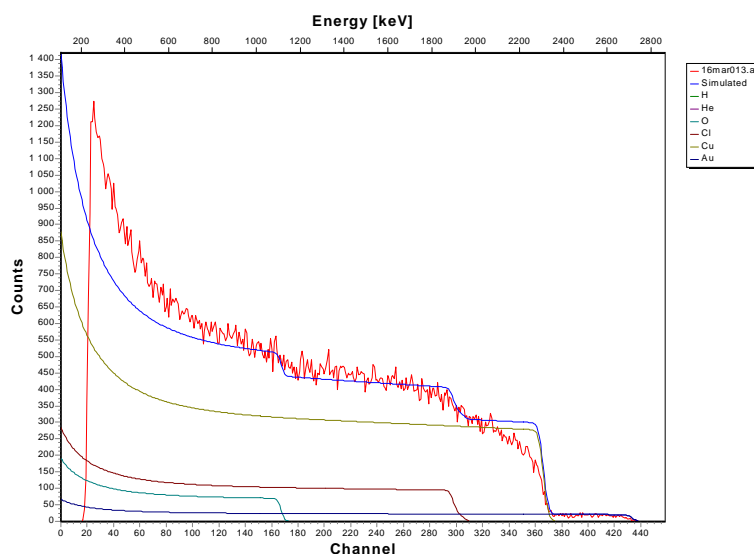


Figure 79 : Spectre RBS de la patine du corps de l'harpocrate.

L'analyse RBS (Figure 79) indique que la patine d'épaisseur 5 μm ne contient pratiquement pas d'or ; l'or présent dans l'analyse PIXE provient uniquement du substrat.

L'analyse en diffraction X indique que la patine est pratiquement uniquement composée de chlorure, nantokite CuCl , et clinoatacamite, or la nantokite est un chlorure de cuivre rarement retrouvé dans les produits de corrosion, contrairement à la clinoatacamite, ce qui indiquerait bien un traitement intentionnel.

3.4.2.1.2 Authenticité ?

Des considérations esthétiques, comme le fait que le contraste entre la dorure des ongles des orteils et la couleur naturelle de l'alliage du corps (rouge) n'était pas très fort, peuvent indiquer que la statue était à l'origine patinée. De plus l'intérêt de mettre autant d'or dans un alliage de cuivre n'est pas évident, en effet cet ajout modifie peu la couleur, il augmente fortement le prix, et n'améliore pas les propriétés de coulabilité comme peuvent en témoigner les nombreuses bulles présentes dans la statue. Cet ajout n'est alors explicable que s'il permettait la fabrication d'une patine ou pour des raisons symboliques provenant de la volonté de réaliser un objet précieux. La nature de la patine (chlorure de cuivre ne contenant pas d'or) ne permet pas d'affirmer que l'or est indispensable pour la réaliser.

Il est donc possible que cette statue ait été à l'origine patinée, mais malheureusement rien ne peut nous permettre d'affirmer que la patine actuellement présente soit une patine antique.

Il est en effet connu que les bronzes égyptiens ont été (re)patinés afin de plaire aux collectionneurs surtout pendant le 19^e siècle, mais d'un autre côté un traitement à base de chlore (solution saline par exemple) ne semble pas hors de porté d'artisans qui maîtrisent la technique des bronzes noirs.

3.4.2.2 Patine rouge : le strigile (Mathis et al. 2004c)

Le strigile est un objet qui se place en dehors de la problématique des bronzes noirs. Cependant lorsqu'on regarde les décorations présente sur le manche (Figure 80) il est pratiquement évident qu'il a été soumis intentionnellement à un traitement chimique de surface.

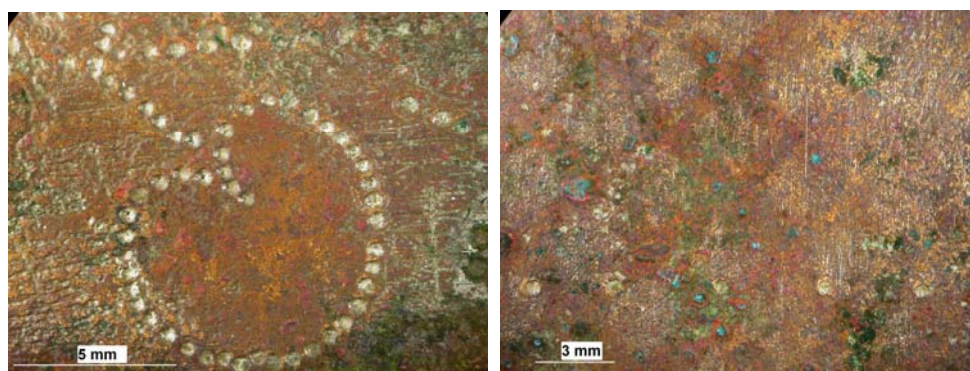


Figure 80 : Observations à la loupe binoculaire: à gauche une feuille de lierre ; à droite la décoration en damier.

3.4.2.2.1 Nature et structure de la couche

Les résultats de l'analyse élémentaire par PIXE de cette couche sont résumés dans Tableau 16 .

Tableau 16 : Résultat des analyses PIXE sur le manche du Strigile (compositions en % massiques)

| | Cu | Zn | Fe | Cl | Al | Si | S | K | Ca | Cr |
|------------------------------------|----|----|-----|-----|-----|----|---|-----|-----|-----|
| Patine feuille de lierre | 87 | 11 | 0,3 | 7 | 0,5 | 2 | 1 | 0.2 | 0.6 | 0.2 |
| Patine des droites du damier | 92 | 7 | 0.3 | 0.9 | 0,3 | 5 | - | 0.2 | 0.1 | - |
| métal non patiné(proche du lierre) | 86 | 11 | 0.5 | 4 | 1 | 19 | 6 | 1 | 3 | 0.5 |
| métal non patiné(damier) | 83 | 16 | 0,3 | 8.6 | 2 | 4 | 1 | 0.2 | 0,2 | 0.4 |

Les éléments mineurs (Al, Si, S, K, Ca, Cr) montrent des concentrations très dispersées, indiquant qu'ils ne sont que des résidus de l'environnement d'enfouissement ou des processus de restauration. La patine ne semble pas très différente des produits de corrosion voisins du point de vue de l'analyse élémentaire.

L'analyse RBS nous indique une patine a priori composée principalement de cuivre (peut-être de zinc, on ne sépare pas les deux éléments) et d'oxygène, d'épaisseur comprise entre 5 et 6 μm .

L'analyse en XRD confirme ces résultats en identifiant principalement de la cuprite et une faible quantité de nantokite. Ces résultats sont confirmés par les analyses en micro-spectrométrie RAMAN.

3.4.2.2.2 *Méthode de fabrication*

L'observation microscopique de la surface montre que la surface des zones patinées est lisse, tandis que les zones non patinées sont finement grattées. Cela semble indiquer le processus de fabrication : l'artisan aurait patiné entièrement le manche et ensuite nettoyé par abrasion les surfaces en préservant uniquement les feuilles de lierre et les droites du damier.

Les mesures topographiques révèlent trois types de rayures différentes par leur épaisseur et leurs périodicités : autour des feuilles de lierre ; pour le damier le plus large ; pour le damier le plus fin à l'autre extrémité du manche. Ceci pourrait indiquer l'utilisation de trois outils différents, des premiers essais d'expérimentation indiquent qu'il pourrait s'agir d'outils en pierre.

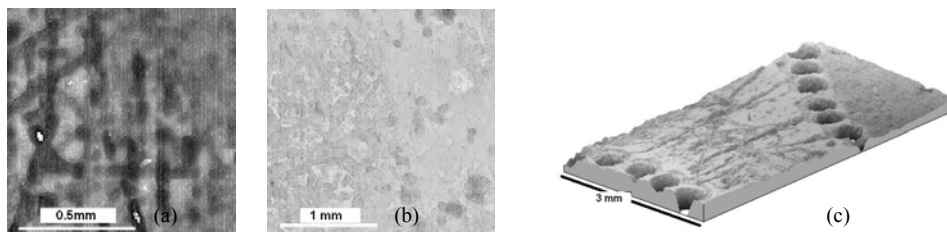


Figure 81: Images simulées de la rugosité par micro topographie

(le noir indique les points les plus bas, le blanc les points les plus hauts)

(a) : rayures fines des carrés du damier ; (b) rayures plus grosses de l'autre damier ;

(c) zone voisine des feuilles de lierre

Les mesures topographiques prouvent également que l'athlète de l'autre face du manche a également été patiné. Cette patine n'existe plus actuellement, car la surface a été nettoyée mais l'état particulier de la surface est resté, conservant les traces de fabrication observées sur la face patinée.

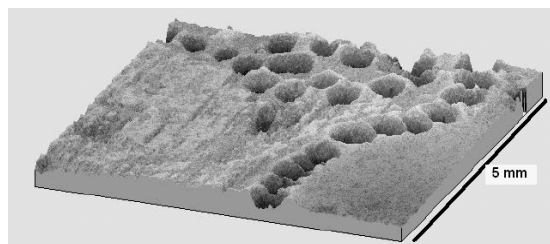


Figure 82: image simulée de la rugosité par microtopographie: athlète du revers

Cet objet a donc été traité chimiquement pour obtenir une patine rouge-orangée (jamais rapportée dans la littérature) et a ensuite été abrasé avec de petits outils afin de limiter la coloration aux motifs pour renforcer les décors obtenus par poinçonnage. Ce processus est jusqu'à présent unique par rapport aux techniques connues de décoration des objets métalliques antiques.

On peut, bien que le processus de fabrication de la patine soit inconnu, s'interroger sur certains points marquants. Si la patine a été obtenue par immersion dans une solution chimique, il aurait été plus facile de faire des réserves, en masquant au moyen d'une cire ou d'un vernis les zones destinées à rester sans patine. C'est du moins la manière de procéder couramment employée de nos jours. Cela aurait été impossible par contre si la patine a été obtenue par chauffage. Cependant ce type de laiton n'obtient pas ce genre de couleur par simple oxydation. Le traitement employé est certainement un processus plus complexe, employant peut-être successivement ou simultanément les deux méthodes.

3.4.2.3 L'œnochoe : une « patine » au soufre

L'œnochoe présente encore un autre type de patine. Le bandeau noir qui ceint la tête laisse voir aux endroits où la patine est manquante la couleur du cuivre rouge. Il semble donc bien que la couche noire ait été obtenue par traitement du métal et ne soit pas rapportée sinon il n'y aurait eu aucun intérêt à incruster un bandeau de cuivre pour le recouvrir d'un composé étranger. L'épaisseur de cette patine semble pourtant considérable : de l'ordre du 1/10 de millimètre.

L'analyse PIXE n'indique la présence que de soufre et de cuivre (Cu 80%, S 20%). Ces concentrations rapportées en fraction atomique donnent Cu 66%, S 33% qui est la stœchiométrie du Cu_2S .

Les analyses en DRX confirment ce résultat. Nous sommes donc en présence d'une patine au soufre telle qu'elle a pu être observée sur les bronzes de l'épave de Mahdia (Willer 1994).

3.4.2.4 *La balustrade : un exemple d'incendie ?*

L'élément de balustrade romaine que nous avons analysé présente une patine noire sur la majeure partie de la surface avec des zones tendant vers le rouge. Nous suspectons cette patine d'être intentionnelle pour des raisons de contraste avec décors réalisés par incrustation de cuivre rouge. Ces incrustations ont visiblement été nettoyées, il ne reste pas de traces de produits de corrosion.

Tableau 17 : Résultats de l'analyse PIXE de la patine de l'élément de balustrade (composition en % massiques).

| | Al | Si | P | Cl | Ca | Fe | Cu | Zn | Sn | Pb |
|--------|------|------|------|------|------|------|--------------|------|--------------|--------------|
| patine | 0,55 | 4,46 | 1,71 | 0,59 | 2,13 | 0,40 | 63,49 | 0,73 | 8,86 | 16,34 |
| patine | 0,25 | 2,03 | 0,24 | 0,35 | 3,32 | 0,22 | 59,19 | 0,82 | 11,01 | 21,48 |

L'analyse PIXE (cf. Tableau 17) ne révèle aucun élément léger qui pourrait être constitutif d'une patine, en particulier l'absence de soufre, ce qui infirme notre hypothèse première de la présence d'une patine intentionnelle au soufre semblable à celle présente sur l'œnochoe.

L'analyse RBS est très difficile à exploiter car la couche est très perturbée et elle est de plus recouverte d'une épaisse couche de cire de protection qui dégrade fortement les spectres. Elle indique cependant une forte concentration d'oxygène dans la couche, la division de la couche de patine en deux couches, une couche externe sans étain mais contenant du cuivre, du plomb et de l'oxygène et une couche interne contenant également du cuivre, du plomb et de l'oxygène mais aussi de l'étain.

Les résultats de l'analyse en XRD (Figure 83) montrent la présence de ténorite CuO, de cuprite Cu₂O, et de cassitérite SnO₂.

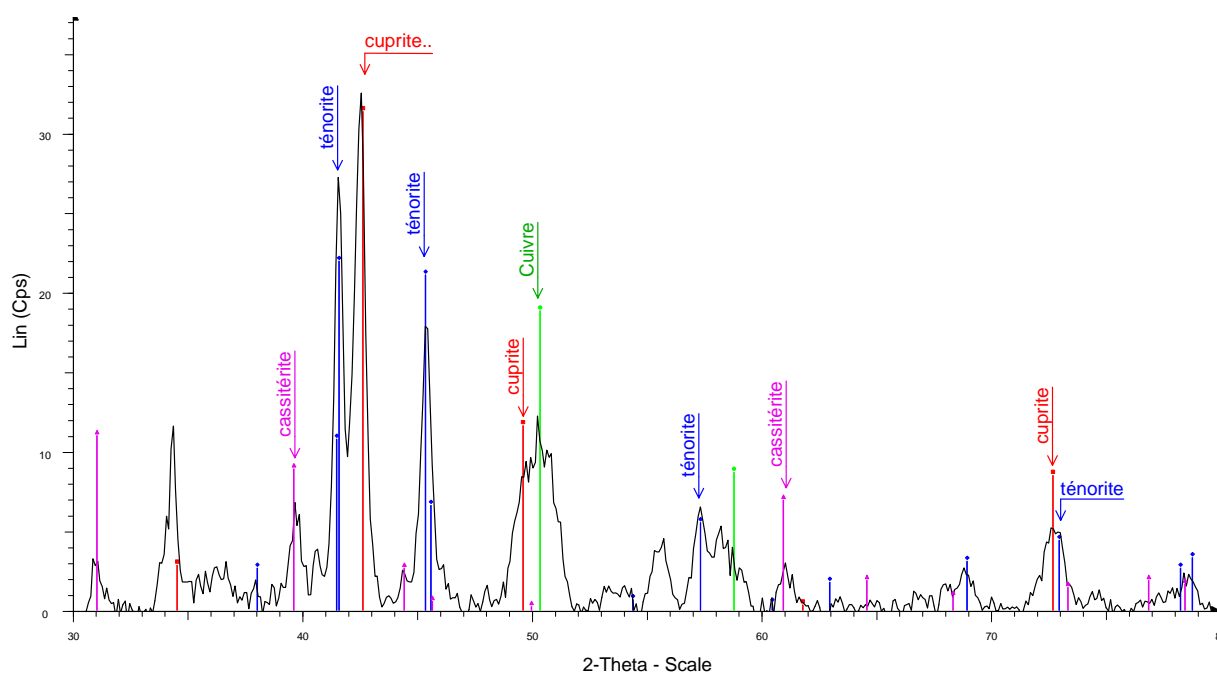


Figure 83 : Analyse XRD de la patine du fragment de balustrade

Un tel mélange d'oxydes, en particulier la présence de ténorite, ainsi que l'absence d'étain dans la couche externe fait immédiatement penser aux couches formées sur les bronzes pendant une oxydation à haute température (cf. Chapitre 2). La présence des zones rouges pourrait également s'expliquer par une disparition de la couche externe d'oxydation composée de ténorite laissant apparaître la couche de cuprite contenant de la cassitérite, nos expérimentations sur l'oxydation de bronzes à haute température ayant montré à plusieurs reprises que l'interface entre les deux couches d'oxydes était une zone de fragilité.

La présence de plomb dans la couche externe est peut-être normale, nous n'avons pas réalisé d'études sur l'oxydation à haute température des alliages ternaires cuivre-étain-plomb.

Il est donc extrêmement probable que cette balustrade ait été soumise à une élévation de température, que celle-ci ait été intentionnelle (désir d'oxyder et de noircir l'objet) ou bien accidentelle (incendie). Il serait cependant étonnant d'avoir choisi ce moyen de noircir un bronze, en particulier un élément de construction, alors que l'on sait que la couche d'oxyde formée à haute température est assez fragile et que ses propriétés d'adhésion ne sont pas très bonnes.

3.5 La simulation expérimentale

La principale difficulté lorsqu'on étudie les objets de musée est l'obligation de n'utiliser que des méthodes d'analyses non destructives. Or malgré notre effort pour développer de

telles méthodes et pour tirer le plus d'informations possibles de nos résultats, certaines questions sont restées sans réponses, en particulier les questions que nous nous posons concernant la structure fine de la patine des bronzes noirs : à quoi est due la couleur, sous quelles formes se présentent les éléments précieux dans la cuprite...

Nous avons donc décidé de créer des patines noires²⁴ afin de pouvoir les étudier par d'autres méthodes analytiques et également afin de tester les différentes recettes existantes dans la littérature.

3.5.1 Choix des alliages

Nous avons fabriqué différents alliages semblables à ceux présents sur les objets antiques étudiés.

Ces alliages ont été élaborés au SRMP (CEA Saclay) au moyen d'un four à lévitation²⁵. Nous n'avons pas pu respecter les teneurs en arsenic des alliages anciens pour des raisons de sécurité.

Le Tableau 18 résume les compositions des différents alliages élaborés.

Tableau 18: Composition des alliages élaborés en vue des essais de fabrication de bronzes noirs

| Dénomination | Cu | Sn | Pb | Au | Ag |
|--------------|----|----|----|----|----|
| A I | 75 | | | 25 | |
| A II | 96 | | | 3 | 1 |
| A III | 96 | | | 4 | |
| A IV | 96 | | | 1 | 3 |
| A V | 90 | 6 | | 1 | 3 |
| A VI | 89 | 3 | | 6 | 2 |
| A VII | 90 | 5 | 5 | | |

Les lingots ont ensuite été coupés, laminés de manière à obtenir des coupons d'épaisseur 1 à 2 mm, de largeur 1 cm et de longueur 2 à 3 cm. Ils ont ensuite été recuits à 600°C pendant deux heures sous atmosphère d'argon dans un but d'homogénéisation.

3.5.2 Les recettes utilisées

Nous avons utilisé deux types de recettes : les recettes nikomi-chakushoku dont on sait qu'elles sont utilisées encore à l'heure actuelle pour patiner des alliages shakudo et donc

²⁴ Nous tenons ici à remercier tout particulièrement Dominique Robcis, Chef de Travaux d'Arts au C2RMF, qui en plus de ses conseils tout au long de cette étude, nous a été d'une aide indispensable pour ces expérimentations

²⁵ Nous tenons à remercier Pierre Barbieri pour avoir consacré une partie de son temps à l'élaboration de ces alliages.

qu'elles sont efficaces pour développer une patine noire à base de cuprite et la recette de l'alchimiste Zosimos (Hunter 2001) telle qu'elle est transcrite dans un texte syrien du 15^e siècle appartenant à la bibliothèque de Cambridge. Ces recettes ont déjà été utilisées pour faire des expérimentations sur les bronzes noirs (Giulia-Mair *et al.* 2001, Pacini 2004), mais les résultats n'ont pas fait l'objet d'analyses physico-chimiques approfondies.

3.5.2.1 *Les shakudo*

Plusieurs recettes nikomi-chakushoku sont connues et utilisées. Nous en avons sélectionné deux : La recette rapportée par Murakami (Murakami 1993) et la recette dénommée Rokusho 4 (Giulia-Mair *et al.* 2001).

La recette rapportée par Murakami consiste à préparer une solution d'1 l d'eau contenant 1,9 g d'acétate de cuivre, 1,2 g de sulfate de cuivre et 0,1 g d'alun (sulfate d'aluminium et de potassium). Il suffit pour patiner les alliages de les tremper une fois polis et dégraissés dans la solution portée à ébullition, pendant 30 minutes à une heure.

La recette Rokusho 4 consiste à préparer une solution d'1 l de vinaigre dans lequel on dilue 30 g d'acétate de cuivre et 30 g de sulfate de cuivre. La solution est portée à une température d'environ 40°C, on trempe les alliages à patiner pendant 10 minutes, on les sort, normalement on les recouvre de radis japonais rapé (apparemment ce radis étant plutôt basique nous avons rincé les échantillons dans une solution de soude diluée) puis on les rince à l'eau et on les replonge dans la solution. Après plusieurs allers et retours on les laisse dans la solution que l'on porte à ébullition.

3.5.2.2 *Zosimos*

La recette de *Corinthium aes* apparaît dans un manuscrit syrien du XV^e siècle qui reproduit la transposition effectuée en syriaque, au IX^e siècle, de textes grecs disparus, parmi lesquels douze des vingt-huit volumes de l'encyclopédie alchimique de Zosimos de Panopolis en Egypte (III^e siècle). Ce manuscrit est conservé à la bibliothèque de Cambridge (Giulia-Mair 2001, Hunter 2001). Cette recette est basée sur un principe différent des recettes japonaises. Une solution de vinaigre d'un litre contenant 10g de vert-de-gris (acétate de cuivre) est préparée, dans laquelle on trempe l'alliage précédemment chauffé au rouge. Cette recette rappelle dans son principe la description de Pausanias de la fabrication des bronzes noirs où il est indiqué que les artisans trempaient dans l'eau de la fontaine Pirene leurs alliages précédemment chauffés au rouge.

Nos expérimentations basées sur l'exploitation de cette recette n'ont pas été couronnées de succès. Nous avons utilisé un foyer de charbon pour chauffer l'alliage, au cours du chauffage une couche d'oxyde s'est formée sur l'alliage (la température était peut-être insuffisante ?) qui s'est détachée sous l'effet du changement brutal de température lors de la trempe.

Pacini (Pacini 2004) essaye également la recette de Zosimos telle qu'elle est traduite par M. Berthelot au 19^e siècle (Berthelot 1888, 1893) en traduisant le vitriol noir comme de l'oxyde de cuivre CuO et en ajoutant un chlorure d'ammoniac. Les résultats qu'il obtient sont apparemment également très décevants.

Nous n'avons donc pas pu réaliser de patines noires par cette recette, il est certain qu'il doit y avoir besoin d'un « tour de main » pour réaliser cette recette cependant le principe même reste flou : quel est l'intérêt de chauffer l'alliage au rouge pour le plonger dans une solution dont la température (même si elle n'est pas mentionnée) est très inférieure et donc refroidit très vite l'alliage ? La réaction chimique se fait alors à la température de la solution. De plus faut-il former ou non une couche d'oxyde au cours du chauffage ? Est-ce que cette couche d'oxyde qui sautera pendant la trempe peut servir à préparer la surface pour la « vraie » réaction chimique qui se fera en solution ?

Les résultats d'analyses pour chaque alliage patiné par les recettes japonaises sont présentés en Annexe 7 nous nous contenterons ici de les commenter et de les interpréter.

3.5.3 Les résultats qualitatifs (cf. annexe 7 : figures et résultats)

La recette de Murakami a dans l'ensemble donné de moins bons résultats : sur les alliages ne contenant pas d'étain il n'y a pas eu véritablement de développement de patine excepté pour du cuivre pur sur lequel se forme une patine rouge.

Sur les alliages contenant à la fois de l'étain et des éléments précieux (or et argent) se forme une patine, a priori assez fine de couleur bleutée tandis que sur le bronze au plomb se développe une patine rouge.

La recette Rokusho 4 a donné de bons résultats dans l'ensemble. Sur l'alliage à 25% d'or aucune patine ne s'est formée, sur le bronze au plomb ainsi que sur le cuivre, une patine rouge s'est développée tandis que sur tous les alliages contenant de l'or et/ou de l'argent une patine sombre à reflets bleus s'est formée.

3.5.4 Les analyses et résultats

L'analyse en XRD des coupons patinés nous confirme que quelle que soit la couleur de la patine qui s'est formée, le composé de surface est bien de la cuprite. Ni l'or ni l'argent métalliques n'ont jamais été détectés contrairement à ce que l'on voit parfois sur les objets.

L'analyse RBS nous indique, dans le cas de la patine obtenue en utilisant la recette Rokusho 4, que l'épaisseur de la couche de surface est semblable pour tous les alliages et de l'ordre de $1,5 \cdot 10^{18}$ at/cm², soit presque 2 μm . La patine développée par la recette de Murakami est un peu plus fine, environ $1,1 \cdot 10^{18}$ at/cm², soit 1,4 μm .

Pour les patines obtenues par la recette Rokusho 4 on observe deux sous couches d'épaisseurs comparables, la couche externe est poreuse et contient moins d'or et d'argent que la couche interne, voire en est dépourvue lorsque les alliages contiennent de l'étain.

On remarque le même phénomène avec l'autre recette où la couche externe ne contient ni or ni argent.

L'étain, sauf dans le cas du bronze au plomb n'est pas présent dans la patine mais n'empêche pas la formation de celle-ci ce qui correspond bien à ce qui a été observé sur les objets antiques.

Nous avons également effectué des essais d'analyse en XPS (X-ray Photoelectron Spectroscopy) afin d'obtenir des renseignements sur l'état d'oxydation des différents éléments métalliques en présence. Pour l'alliage à 4% d'or, l'or a été détecté dans son état métallique. Pour les autres alliages, ni l'or ni l'argent n'ont pu être détectés à cause de cette couche de surface appauvrie, trop épaisse pour être abrasée dans des temps raisonnables.

Enfin nous avons effectué des analyses RAMAN pour essayer de mettre en évidence des différences de structure qui pourraient nous donner quelques indices sur la cause des différences de couleur.

Les spectres RAMAN obtenus sur les patines réalisées par la recette de Murakami sont extrêmement semblables entre eux, quelle que soit la couleur, et ressemblent au spectre que l'on obtient sur de la cuprite synthétique, avec une bande principale à 220 cm⁻¹ très accentuée.

Les spectres obtenus sur les patines de la recette Rokusho 4 sont par contre assez différents avec une atténuation très forte de cette bande à 220 cm⁻¹ au profit des bandes à plus basse fréquence comme nous avons pu souvent le remarquer sur les objets. Ces spectres sont extrêmement semblables entre eux et ne semblent pas corrélés à la couleur de la patine.

3.5.5 Interprétation et discussion

Il est intéressant de noter les différences que l'on observe entre les patines de type bronze noir observées sur les objets et les expérimentations réalisées avec des recettes japonaises afin de juger de la pertinence de l'analogie entre les deux.

En effet si on se réfère à la seule recette relativement ancienne (Zosimos), le principe de traitement n'est pas le même mais les réactifs chimiques se ressemblent (solution acide – vinaigre – contenant des sels de cuivre acétates et/ou sulfates).

Le fait que nous n'ayons pas réussi à produire une patine en suivant le protocole de Zosimos n'implique pas que cette recette soit fautive, mais seulement qu'il y a soit des problèmes de traduction et de compréhension soit des problèmes de mise en œuvre de notre part.

Les recettes japonaises permettent d'obtenir une couche de cuprite bleu-noire contenant de l'or et/ou de l'argent sur des alliages de cuivre contenant également ces éléments. Elles ne permettent pas de créer cette couche de cuprite noire sur un alliage dépourvu de ces éléments comme cela a été observé sur la statuette féminine égyptienne. Il semble donc que la présence d'argent et/ou d'or soit absolument nécessaire, du moins avec les recettes japonaises, pour créer à la surface d'alliages cuivreux une couche de cuprite noire.

Une des différences importantes constatées entre les patines anciennes et les patines obtenues expérimentalement, réside dans leur épaisseur. Bien qu'on ait essayé de faire des traitements relativement longs nous n'avons obtenu que des patines d'environ 2 μm d'épaisseur, alors qu'on observe souvent des patines de plus de 15 μm sur les objets antiques, ce qui pourrait indiquer une différence fondamentale dans le principe du traitement. En effet on imagine mal comment, une fois que la couche est formée, et qu'on connaît son rôle passivant, elle peut continuer à croître sur des épaisseurs importantes à des températures modérées à moins de faire des traitements sur de très longues durées (plusieurs jours ou même plusieurs semaines). Cette différence d'épaisseur a non seulement des implications en terme de traitement mais peut expliquer en partie la différence de couleur que l'on observe sur les patines expérimentales qui tirent beaucoup plus vers le bleu que les patines antiques.

L'analogie faite entre les recettes japonaises et les patines antiques de type bronze noir est donc pertinente en ce qui concerne la formation d'une couche de cuprite noire mais ne permet pas d'extrapoler totalement le processus de fabrication au monde antique. On peut donc se servir de ces recettes pour étudier la physico-chimie de cette couche en particulier ses

propriétés de couleur et de protection mais on peut espérer des découvertes de textes antiques qui nous permettent de retrouver des traces de recettes anciennes.

Du point de vue physico-chimique l'étude n'est pas assez avancée pour expliquer la provenance de la couleur. Elle ne semble pas provenir de la structure même de la cuprite du moins pas aux échelles où elle a été examinée, car ni la diffraction des rayons X, ni la spectroscopie RAMAN n'ont pu mettre en évidence des différences entre une cuprite rouge et une cuprite noire formées par la même recette.

3.6 Discussion

3.6.1 Mécanismes

3.6.1.1 Recettes, formation

Il est à peu près certain que l'obtention du bronze noir ne peut être le résultat d'un traitement thermique uniquement. En effet un alliage cuivre-or soumis à une haute température s'oxyde mais l'or n'est jamais présent dans la couche d'oxyde et la cuprite qui se forme est toujours rouge. Lorsqu'il se forme une couche noire c'est que la température a été suffisante pour permettre le développement d'une couche de ténorite épaisse.

Il est donc très probable que les artisans patinaient leurs objets au moyen d'un traitement chimique peut-être associé à un traitement thermique comme le laissent supposer les rares recettes anciennes dont nous disposons. La présence de soufre souvent détectée à des concentrations non négligeables (de l'ordre de plusieurs %) laisse également penser que cet élément intervient dans certaines recettes probablement sous la forme de sulfates de cuivre si on poursuit l'analogie avec les recettes *nikomi-chakushoku*. Enfin rien ne nous permet de dire si les objets que nous avons étudiés ont été patinés avec la même recette ou s'il existait différentes recettes permettant d'obtenir le même résultat.

Les études d'objets ont permis de préciser les techniques employées lors de la fabrication d'objets arborant des incrustations patinées. Il apparaît que les artisans ont certainement commencé par incruster les différents alliages, le traitement permettant la fabrication de la patine devant être l'étape finale de l'élaboration de l'objet. Ceci est déduit du fait qu'il est pratiquement impossible d'incruster une plaque de métal déjà patinée ni d'incruster des décors dans ce métal à son tour, sans dégrader ou détruire la couche superficielle.

De plus les artisans ont dû tirer parti du fait que les métaux précieux incrustés (or et argent) n'étaient pas attaqués par les solutions chimiques usuelles. Quant aux alliages cuivreux pouvant être juxtaposés aux incrustations patinées, ils devaient être facilement nettoyés, la couche formée sur ces alliages étant moins adhérente que sur les alliages cuivre-or-argent. Un simple polissage fin devait permettre d'éliminer la couche d'oxyde sur ces zones non incrustées.

Si cette méthode de fabrication est admise, cela pose à nouveau la question de la faisabilité de la recette de Zosimos, que nous avons expérimentée sans succès. En effet on n'imagine pas comment un objet de la taille de la coupe de Césarée et a fortiori de la taille de la draperie de la statue de Volubilis a pu être chauffé au rouge avant d'être plongé dans une solution d'attaque. Il apparaît difficile de chauffer au rouge un objet incrusté de façon si riche et si diversifiée ; la différence des coefficients de dilatation risquerait certainement de faire sauter les incrustations.

Les expérimentations effectuées sur les alliages que nous avons élaborés ont permis :

- de valider les recettes japonaises que nous avons utilisées du moins en ce qui concerne leur propension à fabriquer une cuprite noire sur les alliages contenant de l'or et/ou de l'argent ;
- de vérifier que la présence d'étain n'était pas un facteur défavorable à la formation de cette couche même s'il semble que cela la modifie quelque peu (formation d'une couche dépourvue en or et argent en surface) ce que l'on n'avait pas observé sur les objets ;
- de réévaluer la pertinence de l'analogie faite entre ces recettes et les recettes anciennes en observant en particulier les fortes différences d'épaisseur entre les couches obtenues lors de nos expérimentations et les couches observées sur les objets antiques ;
- enfin d'obtenir des patines noires dont la méthode de fabrication était parfaitement établie (recette et alliage), permettant l'utilisation de méthodes d'analyse destructives pour poursuivre l'étude de la physico-chimie de ces couches et sur lesquelles nous n'avions pas à nous préoccuper des problèmes de corrosion ou d'interventions postérieures à la fabrication comme c'est toujours le cas sur les objets antiques.

3.6.1.2 La couleur

Il semble à la suite de cette étude que la création d'une patine noire à base de cuprite sur des alliages cuivreux, quelle que soit la recette utilisée, soit liée à l'incorporation, au moment de la réaction, d'impuretés dans la couche d'oxyde. Ces impuretés sont en général des éléments précieux mais on s'aperçoit que dans certaines conditions le plomb pourrait jouer le

même rôle. Cet élément est en effet présent dans la couche de cuprite détectée sur la statuette féminine égyptienne, dont la couleur est noire bien qu'elle ne contienne ni or ni argent. Le rôle de ces impuretés sur la couleur n'a pas pu être déterminé. Deux explications sont actuellement proposées :

- ces impuretés précipitent sous la forme de particules métalliques de très petites tailles (nano-particules) induisant un effet d'absorption de la lumière par réflexions multiples sur ces particules qui provoquent la couleur noire de cette cuprite. Cette explication est confortée par le fait que l'on détecte parfois de l'or métallique en diffraction des rayons X sur les patines des objets et également par la détection d'or métallique en spectrométrie de photoélectrons sur les patines obtenues par les recettes japonaises ;

- ces impuretés s'incorporent dans la structure de la cuprite qui est un semi-conducteur à faible bande interdite (2,2 eV), créant par leur présence des niveaux d'énergie dans la bande interdite qui autorisent des absorptions impossibles dans une cuprite pure. Ces niveaux supplémentaires permettraient l'absorption de photons de plus grande longueur d'onde, c'est-à-dire les longueurs d'ondes allant vers le rouge. Cette hypothèse est envisageable surtout pour les bronzes noirs ne contenant pas d'or ; en effet l'oxydabilité de l'argent, même si elle est faible, rend difficile à concevoir une précipitation métallique dans une couche d'oxyde au cours d'une réaction en milieu oxydant.

Les résultats obtenus jusqu'à présent ne nous permettent pas de confirmer ou d'invalider l'une ou l'autre de ces hypothèses. Une étude systématique en MET (en cours actuellement) et en EXAFS des couches noires obtenues sur différents alliages paraît nécessaire pour apporter une réponse à la question de la couleur noire de cette cuprite.

3.6.1.3 Le rôle passivant

Une autre propriété surprenante de cette cuprite noire formée artificiellement est son rôle protecteur. On remarque en effet sur tous les objets que nous avons analysés l'état de conservation particulièrement bon des zones patinées. Cela est particulièrement visible sur les objets incrustés de différents métaux comme l'encrier de Vaison-La-Romaine ou la coupe de Césarée de Palestine où les incrustations patinées sont les mieux conservées.

Ceci est dû en partie aux propriétés d'adhésion de cette couche de cuprite, remarquées également par Murakami dans son étude des shakudo (Murakami 1993). La couche forme donc une barrière continue entre le métal et le milieu extérieur. Ces propriétés d'adhésion se retrouvent également dans la couche de cuprite rouge artificielle des décors du strigile du Musée du Louvre. En effet il faut se rappeler qu'à cette époque les strigiles n'avaient pas

d'usage décoratif mais étaient des objets utilisés quotidiennement en contact avec la peau, la sueur, et que cependant la patine est restée intacte pendant la période d'utilisation ainsi que pendant les presque deux mille ans d'enfouissement.

Ce rôle protecteur n'est cependant certainement pas uniquement dû aux bonnes propriétés d'adhésion mais également au fait que cette couche doit limiter les diffusions des espèces. En effet la cuprite qui se forme dans un processus de corrosion classique n'empêche pas, même lorsque la couche reste en place, la poursuite du processus de corrosion comme le fait apparemment la cuprite obtenue par traitement chimique volontaire.

Ces propriétés de structure sont dues si on en croît Murakami au mode de croissance de la cuprite sur des alliages contenant de l'or, croissance plus isotrope que sur du cuivre pur. Cette croissance différente n'est pas expliquée. L'ajout d'or dans le cuivre ne modifie pas la structure du métal, les alliages cuivre-or formant une solution solide dans toute la gamme de concentration, ce n'est donc pas l'alliage qui modifie les propriétés de croissance. Il apparaît donc que la croissance de la cuprite est modifiée par l'or incorporé dans la couche, que ce soit dans la structure même de l'oxyde ou sous forme de précipité.

3.6.2 Autres patines

On constate à partir du III^e siècle après Jésus Christ l'apparition de variations sur le thème du bronze noir. Il s'agit des incrustations brunes et beiges de la Coupe de Césarée de Palestine et des incrustations oranges et vertes de la draperie de Volubilis. Ces patines sont également réalisées sur des alliages contenant de l'argent et parfois de l'or, elles sont constituées d'une couche de cuprite (du moins celles de la coupe de Césarée). Nous n'avons aucune indication sur le principe de coloration de la cuprite ou sur la manière de les fabriquer. La nature de l'alliage laisse penser qu'elles ont été élaborées à partir des recettes existantes pour le bronze noir en les adaptant pour obtenir des résultats différents.

La patine au soufre qui est attestée avant la fin du II^e siècle avant Jésus Christ repose sur un principe complètement différent qui permet par la réaction du cuivre pur avec un réactif fortement chargé en soufre (soufre pur, œuf...) de créer un sulfure de cuivre noir en surface de l'objet. L'épaisseur très importante de la patine retrouvée sur l'œnochoe fait cependant naître quelques doutes sur la validité de ce mode de fabrication. En effet une fois qu'un sulfure s'est formé sur l'alliage, on peut se demander quels sont les mécanismes qui permettent à la couche de continuer à croître pour atteindre des épaisseurs de l'ordre de la centaine de microns. La diffusion solide des espèces est un phénomène trop lent pour

permettre la formation de couches si épaisses. Il apparaît que pour ce sujet des expérimentations sont également nécessaires.

L'autre patine intentionnelle antique, complètement inconnue jusqu'à ce jour, que nous avons mis en évidence est celle du strigile romain. Cette patine n'est pas a priori, à la différence des patines brunes et beiges de la coupe de Césarée, directement issue d'une évolution de la technique des bronzes noirs. En effet elle est formée sur du laiton, sans apport volontaire d'éléments précieux dans l'alliage, sa couleur rouge fait penser à la couleur naturelle de la cuprite. Cependant sa nature (cuprite) et ses propriétés d'adhérence et passivantes rappellent les propriétés des couches de cuprite noire.

La technique de fabrication que nous avons mise en évidence (création d'une patine sur tout le manche et abrasion des zones destinées à rester métalliques) est elle aussi, à notre connaissance, unique.

Il serait donc extrêmement intéressant de pouvoir trouver d'autres objets comparables afin de pouvoir préciser nos conclusions en terme de technique de fabrication ainsi qu'en terme d'histoire des techniques.

3.6.3 Détection et futures études

Il importe pour poursuivre une étude de ces techniques de décoration antiques de pouvoir respecter un protocole analytique qui permet la comparaison des différentes données publiées. La littérature s'est concentrée sur l'analyse des éléments métalliques sans toutefois toujours faire la différence entre la patine et le substrat, en particulier lors de l'utilisation de la fluorescence X qui moyenne les concentrations du substrat et de la couche superficielle. De plus, comme aucune indication d'épaisseur n'est accessible, on ne peut même pas corriger les données en modélisant une couche de surface. A notre avis, il est donc important de privilégier les techniques qui apportent une information sur la distribution en profondeur des éléments afin de bien différencier les deux composantes.

De plus il est indispensable de ne pas négliger les informations apportées par l'analyse des éléments légers. De nombreuses fois au cours de notre étude, nous avons pu mettre en évidence que le soufre était un élément que l'on retrouvait en quantité non négligeable dans la patine, indiquant peut-être l'utilisation de sulfates dans la solution d'attaque comme on peut le voir dans certaines recettes japonaises. Il a permis également de supposer l'utilisation de deux recettes différentes pour la fabrication des patines noires et brunes de la coupe de Césarée alors qu'on ne peut pas affirmer avec certitude que l'alliage sous-jacent soit différent.

Quant au critère d'identification des bronzes noirs, il apparaît comme indispensable de toujours coupler une analyse structurale aux analyses élémentaires habituellement réalisées afin de pouvoir identifier la nature de la couche de surface avec certitude et ainsi identifier les patines récentes qu'on a pu réaliser sur certains objets qui n'arboraient pas originellement de patine ou qui l'avaient perdue.

Notre protocole d'analyse met bien en évidence qu'une patine est issue à la fois du choix d'un alliage et du choix d'une recette ou de l'adaptation d'une recette à un alliage particulier (Cf. la discussion sur la différence des alliages de la patine noire et brune de la coupe de Césarée, § 3.4.1.3). Il importe que les analyses des patines n'avantagent pas l'un aux dépens de l'autre comme ont pu le faire certaines analyses publiées dans la littérature.

Enfin la seule présence d'or et d'argent ne permet pas comme on a pu le voir pour la statuette féminine, d'affirmer ou d'infirmer la présence d'une patine intentionnelle antique et ce n'est que par une analyse poussée des objets, couplée à une étude stylistique et historique que l'on pourra identifier les différents types de patines intentionnelles antiques et poursuivre l'étude de ce type de décors encore peu connus.

3.7 Conclusion

Cette étude menée sur les patines intentionnelles antiques s'est révélée très fructueuse. Elle a permis dans un premier temps de proposer des critères d'identification précis et un protocole d'analyse rigoureux de ce type de traitement de surface sur les objets antiques, basé sur l'identification de la composition et de la nature de la couche par des méthodes d'analyses non destructives.

Dans un deuxième temps elle a permis d'analyser douze objets des collections françaises qui étaient jusqu'à présent très peu représentées dans les études de ce type publiées dans la littérature et d'identifier sur ces objets neuf patines de type bronze noir, deux patines représentant une évolution de ce type (les patines brunes et beiges de la coupe de Césarée de Palestine) et au moins une patine intentionnelle d'un type nouveau, jamais évoqué jusqu'à présent dans la littérature (patine rouge sur laiton du strigile).

Cette étude analytique a permis d'envisager de nouvelles hypothèses concernant l'histoire de ces techniques de pratique de la patine intentionnelle dans le monde antique méditerranéen, hypothèses que nous développerons dans le chapitre 4 de discussion générale de cette thèse.

Les expérimentations réalisées sur la fabrication de patines caractéristiques nous ont permis d'avancer sur l'étude de la physico-chimie de ces couches superficielles et également sur la compréhension de la fabrication de ce type de couche même si ce travail demande à être poursuivi et approfondi.

Chapitre 4

Discussion Générale

| | |
|--|------------|
| 4.1 LA DETECTION DES OXYDATIONS A HAUTE TEMPERATURE SUR LES OBJETS DU PATRIMOINE..... | 181 |
| 4.2 LA MISE EN PARALLELE OXYDATION HAUTE TEMPERATURE – CORROSION A LONG TERME | 183 |
| 4.3 ELEMENTS D’HISTOIRE DES TECHNIQUES DES PATINES INTENTIONNELLES..... | 186 |
| 4.3.1 LE BRONZE NOIR EN ÉGYPTÉ : <i>HMTY-KM</i> | 186 |
| 4.3.2 LE BRONZE NOIR DANS L’EMPIRE ROMAIN : <i>CORINTHIUM AES</i> | 188 |
| 4.4 L’AIDE A LA CONSERVATION-RESTAURATION..... | 192 |

4.1 La détection des oxydations à haute température sur les objets du patrimoine

En plus de son intérêt fondamental pour la compréhension des mécanismes réactionnels de l'alliage cuivre-étain face à une agression du milieu environnant dans certaines conditions, l'étude de l'oxydation à haute température avait également un but plus pratique concernant les objets du patrimoine. Il s'agissait de pouvoir définir des critères permettant de détecter sur un objet archéologique une exposition ancienne à une haute température à partir des analyses de surface.

L'étude que nous avons menée a permis de déterminer une structure précise des couches qui se forment au cours de l'oxydation que l'on peut donc comparer aux couches que l'on observe sur les objets.

De plus, le faciès de ces couches évoluant en fonction de la température, cela nous permet d'émettre des hypothèses sur la température à laquelle a été soumis l'objet selon le système suivant, valable pour les bronzes ayant une teneur en étain inférieure à 20% :

- si on ne détecte pas (par des moyens d'études conventionnels : c'est-à-dire couche inférieure au $1/10^e$ de micron) de couche de ténorite sur un bronze, la couche d'oxyde ne s'est pas formée à température élevée ou en tout cas la température était inférieure à 300°C (cf. Figure 84, cas n°1) ;
- si on détecte une couche de ténorite en surface couvrant une couche de cuprite pure, suivie enfin d'une couche de cuprite + cassitérite au contact du métal (cf. Figure 84, cas n°2) on peut affirmer que l'objet a été porté à une température entre 300 et 500°C et que la surface d'origine se situe à l'interface entre la deuxième et la troisième couche ;
- si on ne détecte que deux couches, une couche importante de ténorite surmontant une couche mixte de cuprite + cassitérite (cf. Figure 84, cas n°3) on peut affirmer que l'objet a été porté à une température de plus de 500°C et que la surface d'origine se situe à l'interface des deux couches.

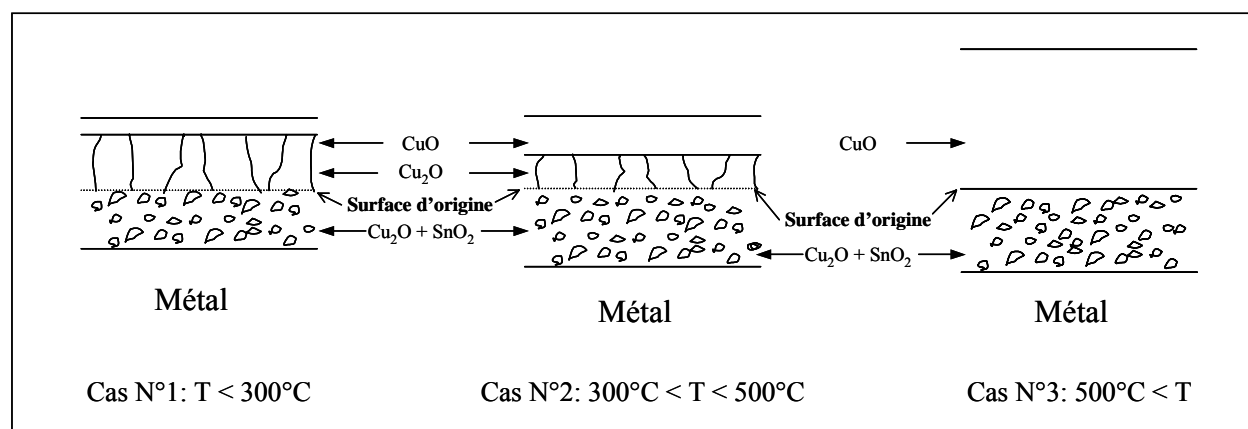


Figure 84 : Représentation schématique de la structure des couches présentes sur les bronzes oxydés à haute température, en fonction de la température

Ce modèle est bien évidemment à nuancer en fonction des résultats précis présentés dans cette thèse, de la variation de pression d'oxygène ambiante au moment de l'oxydation qui peut modifier la structure des couches et bien évidemment de l'état de l'objet et des altérations qu'il aurait pu subir après sa mise en température.

En effet il est possible de former de la ténorite en milieu aqueux à température ambiante, dans des conditions particulières : pH élevé et milieu très oxydant (Scott 2002), mais qu'on retrouve rarement dans les sols.

Un exemple d'étude de ce type nous a été fourni pendant cette thèse avec l'étude du fragment de balustrade romaine (cf. § 3.3.2.6) qui est venu au laboratoire pour une étude de patine, la présence d'une patine intentionnelle étant suspectée. L'analyse de cette couche de surface a mis en évidence la présence successive de deux couches d'oxydes, une couche d'oxyde de cuivre en surface et une couche d'oxyde contenant du cuivre et de l'étain au contact du métal. L'analyse en diffraction X ayant identifié la présence de CuO , de Cu_2O et de SnO_2 (cf. § 3.4.2.4), on peut affirmer que ces couches d'oxydes ont été formées à une température élevée certainement supérieure à 500°C .

La nécessaire collaboration entre le physico-chimiste et l'archéologue ou l'historien d'art est bien illustrée par cet exemple, car ce que ne nous dit pas l'analyse physico-chimique de la couche c'est si cette exposition à une température élevée a été intentionnelle ou accidentelle. Les éléments pour répondre à cette question ne peuvent venir que de la connaissance de l'histoire des techniques et de l'histoire de l'objet.

L'effet du plomb, souvent présent dans les bronzes antiques, sur l'oxydation à haute température n'a pas été traité dans notre étude. C'est un point important qui apporterait certainement des informations précieuses. Dans le cas de l'élément de balustrade par exemple,

on détecte de l'oxyde de plomb mais, faute d'éléments de comparaison, on ne peut pas dire si cela conforte ou non nos conclusions concernant l'exposition de cet objet à une température élevée.

L'étude de l'oxydation à haute température des bronzes avait également été motivée par des considérations techniques sur la mise en forme de ce matériau, à savoir si la mise en température effectuée pendant les recuits de mise en forme provoquait ou non la formation d'une couche d'oxyde importante nécessitant un décapage préliminaire à la poursuite de la mise en forme. Nous avons observé que les couches qui se formaient sur les bronzes à une température de presque 600°C pendant 3h ne dépassaient pas, même pour les bronzes les moins chargés en étain, quelques microns d'épaisseur. La durée de recuit étant bien inférieure et l'atmosphère d'un foyer de charbon bien moins oxydante, les couches d'oxydes formées lors des recuits devaient être tout à fait négligeables, en tout cas pour les bronzes dont la teneur en étain dépasse les 5%.

4.2 La mise en parallèle oxydation haute température – corrosion à long terme

Pendant de nombreuses années la caractérisation des produits de corrosion du bronze n'a été utilisée que pour définir les stratégies de conservation et pour améliorer les procédés de restauration. La modélisation des mécanismes de corrosion des bronzes archéologiques est assez étonnamment un sujet de recherche assez récent (Robbiola 1990). La compréhension des patines de corrosion des bronzes est le plus souvent basée sur un modèle décrivant deux types de structures de corrosion, en fonction de la présence ou de l'absence d'une surface d'origine conservant la forme d'origine de l'objet, dont nous donnons une illustration schématique en Figure 85 tirée des travaux récents sur la corrosion (Piccardo *et al.* 2005).

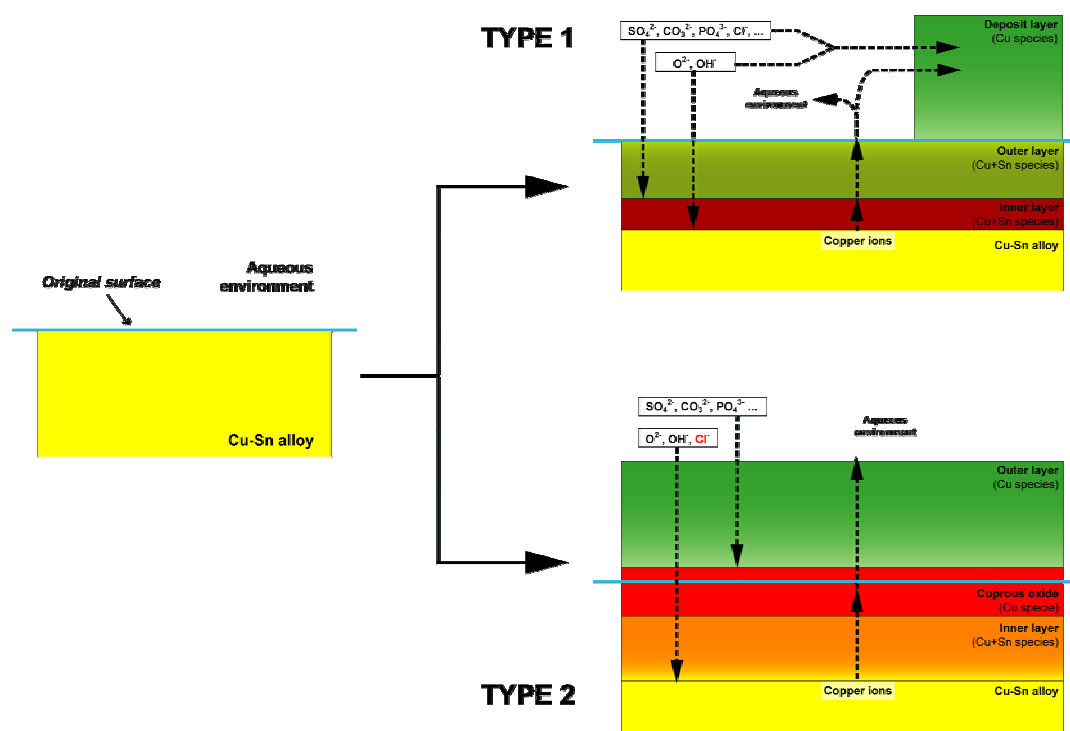


Figure 85: Représentation schématique des deux types principaux de couches de corrosion retrouvés sur des objets archéologiques en bronze, source (Piccardo *et al.* 2005)

La corrosion de « type 2 » est celle qui présente le plus d’analogie avec ce que nous avons pu observer en oxydation à haute température.

Ce type de corrosion, quand la surface d’origine de l’objet a été détruite ou déformée par des attaques corrosives sévères (piqûres, corrosion lamellaire), présente une couche de produits de corrosion complexe et épaisse. Elle peut être décrite par une structure en trois couches : une couche externe contenant des sels de cuivre, une couche intermédiaire de cuprite et une couche interne contenant des oxydes de cuivre et d’étain et qui garde souvent les traces d’une structure métallique.

C’est à ces deux couches internes composées d’oxydes que nous nous intéresserons plus particulièrement.

Des travaux de recherche de la surface d’origine des objets métalliques archéologiques (Bertholon 2000), qui est indispensable pour les archéologues et les restaurateurs pour identifier la taille, la forme, le type de l’objet, ont situé cette surface à la limite supérieure de la couche interne contenant l’étain. Ceci est souvent difficile à affirmer pour les corrosions de type 2 qui sont des corrosions rencontrées sur des objets enfouis dans des sols agressifs et dont la structure des couches est très perturbée. Cette limite a été identifiée en fonction de nombreux critères, entre autres la présence de traces de la structure métallique, la fragilité souvent remarquée de la couche à cette interface, l’hypothèse que l’étain ne bougeait pas lors

du processus de corrosion et que donc la corrosion du bronze s'effectuait par un processus de « décuprification ».

Nous avons pu prouver lors de notre étude de l'oxydation à haute température que l'étain s'oxydait et précipitait à la place qu'il occupait dans le métal, si cela est vrai à haute température, où la mobilité des différentes espèces est favorisée, cela peut en effet être admis à plus basse température et cela vient confirmer un point essentiel de la compréhension de la corrosion de bronzes.

Nous avons pu établir que l'étain était bien un marqueur de la surface d'origine et que donc la cuprite pure, qu'on observe à haute température, se forme à partir de la diffusion des ions cuivre vers l'extérieur, et que la couche interne croît par transport de l'oxygène gazeux vers l'interface métal-oxyde. Il semble que les mécanismes de transport des espèces soient assez semblables à la différence près que le transport de l'oxygène en corrosion en sol doit se faire plutôt sous forme liquide (phase aqueuse) avec également l'intervention des autres espèces (S, Cl, C, P...) qui jouent plutôt, à l'exception du chlore qu'on retrouve souvent à l'interface métal-oxyde, un rôle sur la formation de la couche externe.

Un des points essentiels de notre étude a été également la mise en évidence de l'immiscibilité des oxydes de cuivre et d'étain ; nous avons en effet, toujours observé dans nos couches un mélange d'oxyde mais jamais d'oxyde mixte et ceci malgré les températures relativement élevées.

Des travaux récents (Piccardo *et al.* 2005) ont cherché à caractériser finement, au moyen d'observations en microscopie optique et électronique couplée à une analyse élémentaire, associées à des analyses en micro-spectrométrie Raman et micro-diffraction X, la couche oxydée interne contenant du cuivre et de l'étain. Ces analyses ont pu mettre en évidence qu'il s'agissait d'un mélange d'oxyde cuivreux – Cu_2O – et d'oxyde stannique hydraté – $\text{SnO}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ – et en aucun cas d'un oxyde mixte. Ces analyses se sont révélées extrêmement délicates car l'oxyde stannique précipite sous la forme de nano-particules invisibles par les moyens d'observation utilisés, et qu'il a une propension importante à former des phases mal cristallisées.

La structure de la couche d'oxyde interne observée à haute température tend à confirmer ces résultats, la taille plus importante des particules de SnO_2 observées dans notre cas étant certainement due à l'augmentation des coefficients de diffusion avec la température, de même que la meilleure cristallisation des phases. Nous avons en effet remarqué que la taille des particules de SnO_2 était fonction de la température, les particules observées à 560°C sont

beaucoup plus grosses que les particules formées à 260°C qui sont presque invisibles en microscopie électronique à balayage.

L'hydratation de l'oxyde d'étain observée en corrosion en sol tend à prouver que la principale différence entre l'oxydation en température modérée (200-400°C) et cette corrosion, du moins en ce qui concerne les mécanismes de transport des espèces, se situe dans le mode de transport de l'oxygène vers le métal qui se fait par voie sèche dans notre cas et par voie humide en corrosion.

Nous avons pu également observer que l'interface entre la couche interne ($\text{Cu}_2\text{O} + \text{SnO}_2$) et la couche supérieure (Cu_2O) était une zone de fragilité où se concentrent les fissures. Cela est certainement dû à la précipitation des particules d'oxyde d'étain qui génèrent des fragilités mais qui aident également à la relaxation des contraintes de Pilling et Bedworth. Cette localisation de la principale zone de fragilité des couches à l'interface couche interne contenant de l'étain, couche externe dépourvue d'étain est également remarquée (Bertholon 2000) lors de l'étude des couches de corrosion.

La présence d'étain améliore fortement l'adhésion des couches d'oxydes par rapport à ce qu'on voit sur le cuivre, c'est peut-être une des raisons de la bonne conservation de ces métaux sur des temps archéologiques. La relaxation des contraintes de Pilling et Bedworth par micro-fissuration (mise en évidence par émission acoustique dans le cas de l'oxydation à haute température) est sans doute un facteur important de cette adhérence améliorée.

4.3 Eléments d'histoire des techniques des patines intentionnelles

4.3.1 Le Bronze noir en Egypte : *Hmty-km*

Les plus anciens « bronzes noirs » attestés à ce jour sont égyptiens et datent du Moyen Empire.

On note une prédilection des Egyptiens pour des alliages contenant de l'étain, de l'or, de l'argent avec en général plus d'or que d'argent mais dans des teneurs assez variables. On remarque aussi la présence assez fréquente de plomb ainsi que d'arsenic. Nous n'avons pas réussi à effectuer une corrélation entre les concentrations en éléments d'alliage et la datation des objets. Tout se passe comme si les bronzes noirs étaient obtenus à partir des alliages habituels de coulée des artisans en y rajoutant de l'or et de l'argent dans des proportions qui semblent assez empiriques. L'absence de corrélation est cependant certainement favorisée par la diversité des techniques d'analyses employées dans la littérature, qui ne nous permettent

pas toujours de savoir si nous comparons des compositions de patines, des compositions d'alliages ou une moyenne des deux.

Ces résultats semblent mettre en évidence une technique relativement répandue, maîtrisée d'un point de vue pratique mais pas vraiment codifiée. Il ne semble pas au vu des résultats qu'il existe une recette qui se transmet mais plutôt un principe de fabrication que l'artisan adapte.

Les bronzes noirs égyptiens sont en général, pour les périodes les plus anciennes, des objets entièrement patinés de manière à faire ressortir les incrustations d'or et d'électrum. L'utilisation de cette technique de décoration, du moins dans les débuts, sur les objets de fonderie permet de formuler une hypothèse pour apporter un élément de réponse à la dispersion remarquée des compositions des alliages. Il est vraisemblable que les artisans ne tenaient pas trop à modifier la composition d'un alliage dont ils maîtrisaient la coulée, ils ajoutaient donc simplement de l'or et de l'argent, dont ils connaissaient le rôle essentiel dans la fabrication de la patine, à leur alliage de prédilection.

Les incrustations patinées noires, que l'on peut comparer aux cas des objets mycéniens, sont cependant attestées sur des objets très anciens (XIX^e siècle avant J.-C. pour le cimetière syrien ou Nouvel Empire en Egypte).

Les objets égyptiens présentent cependant un inconvénient majeur, lié à leur popularité ancienne, c'est qu'ils sont souvent des pièces de collections anciennes, acquis à une époque où l'éthique de la restauration n'était pas la même qu'aujourd'hui. Il est donc indispensable d'effectuer des analyses précises afin de pouvoir identifier les patines authentiques, et les différencier des retouches postérieures à leur découverte (exemple des objets de Basse Epoque du British Museum, cf. § 3.1.1).

Les deux objets patinés noirs (statuette féminine du Louvre et statuette d'Horus du British Museum) dont la patine est formée de cuprite noire sans traces ni d'or ni d'argent présentent cependant un problème vis-à-vis de cette question de l'identification. En ce qui concerne la statuette féminine du Musée du Louvre que nous avons analysée, c'est visiblement un objet destiné à être patiné dès l'origine. Le travail complexe d'incrustations de différentes couleurs n'aurait eu que peu d'intérêt sur l'alliage rosé d'origine ; cependant elle ne correspond pas aux critères d'identification du bronze noir que nous avons tenté de définir. C'est un objet de grande valeur, on ne peut pas imaginer que l'absence d'éléments précieux puisse être liée à un souci d'économie. Un autre élément plaide en la faveur de l'authenticité de cette patine, c'est que nous avons été capables de mettre en évidence les zones où la patine

a été imitée par souci esthétique, à la fois la zone où une intervention était mentionnée dans le rapport de restauration, mais également une zone où aucune intervention n'était répertoriée.

Est-ce que ces objets sont les témoins d'une technique de traitement de surface concurrente aux bronzes noirs classiques, qui ne nécessitait pas l'ajout d'éléments précieux ? Non seulement cela nous priverait définitivement d'un de nos plus sûrs critères d'identification, mais c'est également difficile à croire, une telle technique aurait certainement remporté un grand succès, de par l'économie qu'elle aurait permise aux artisans de réaliser. Il nous est donc, dans l'état actuel des connaissances et en l'absence d'autres références, impossible de nous prononcer avec certitude sur l'authenticité de cette patine.

4.3.2 Le bronze noir dans l'empire romain : *Corinthium Aes*

La technique du bronze noir dans l'empire romain semble apparaître, du moins dans l'état actuel des connaissances, au cours du premier siècle de notre ère. Les artisans romains l'ont peut-être obtenue des Grecs comme l'indique le nom qui lui est donné mais nous n'avons pas à l'heure actuelle d'exemple de bronzes noirs grecs d'époque hellénistique. Les Grecs, qui ont apparemment perdu cette technique certainement pendant la période dite des « Ages obscurs » qui a suivi la chute de la civilisation mycénienne (1100-800 av. J.-C.), auraient pu cependant la connaître au contact de l'Égypte où elle est attesté au moins jusqu'à l'époque ptolémaïque (cf. la statuette de Ptah du British Museum § 3.1.1).

Les bronzes noirs romains, du moins ceux fabriqués durant les deux premiers siècles de notre ère, présentent une plus grande homogénéité, dans les alliages utilisés, que les alliages égyptiens. On note déjà une tendance à n'ajouter ni de plomb ni d'étain. Les alliages utilisés sont généralement des alliages cuivre-argent ou cuivre-argent-or. L'importance de l'argent dans les alliages semble dépasser celle de l'or. C'est à cette époque qu'apparaissent les premiers bronzes noirs ne contenant pas d'or. Du point de vue stylistique l'utilisation du bronze noir en tant qu'élément de décor d'un objet au moyen des techniques d'incrustations semble généralisée, si on fait exception de la statuette d'homme noir du Musée des Antiquités Nationales qui reste une exception.

L'étude analytique des objets permet entre autre d'avancer dans l'histoire du goût et la stylistique de l'époque. Un exemple particulièrement frappant est l'encrier de Vaison-La-Romaine.

L'analyse de toutes les incrustations, l'identification de celles qui étaient patinées et de celles qui étaient destinées à conserver leur aspect métallique a permis la « restitution » virtuelle des couleurs d'origines de l'encrier présentée en Figure 86.



Figure 86 : Aquarelle représentant l'encrier de Vaison-La-Romaine avec ses couleurs d'origines telles qu'elles ont pu être déduites des résultats d'analyses. © Catherine Bastien, Musée du Louvre

Cette aquarelle met en évidence les quatre couleurs présentes sur l'encrier : le noir des incrustations patinées, le blanc des incrustations d'argent, le rouge des incrustations de cuivre pur et le jaune du laiton et de l'or.

L'interprétation de cette quadrichromie volontaire comme un « hommage » aux peintres grecs classiques dont les Romains cultivés du début de l'époque impériale pensaient qu'ils basaient leur travail sur ces quatre couleurs est à porter au crédit de Sophie Descamps (Descamps 2005).

La technique dans le choix des alliages semble plus codifiée à l'époque romaine qu'à l'époque égyptienne mais c'est également à ce moment qu'apparaît un début d'évolution de la technique de patine chimique intentionnelle afin de diversifier les résultats et de ne plus se contenter de noir. C'est l'exemple du strigile du Musée du Louvre, de la draperie de Volubilis

et de la coupe de Césarée de Palestine : ces trois objets étant les témoins de l'évolution de ce type de technique sur trois ou quatre siècles.

A l'étude de ces objets, il semble que l'évolution des techniques de patine chimique ait pris deux directions différentes :

- une proche de celle des bronzes noirs, qui garde le principe d'utiliser des alliages contenant des éléments précieux comme l'argent ou l'or tout en essayant de l'adapter pour varier les couleurs, c'est ce qu'on voit sur la draperie de la statue de Volubilis et sur la coupe de Césarée ;

- l'autre plus radicalement éloignée de cette technique d'origine, ne gardant que le principe de base de soumettre un métal à l'action d'un réactif chimique, c'est ce que l'on observe sur le strigile.

Pour comprendre cette évolution il est nécessaire d'approfondir la question de la fabrication des bronzes noirs, en gardant à l'esprit qu'une patine est le résultat de la conjugaison du choix d'un alliage métallique avec une recette de traitement chimique. On sait que différents alliages sont utilisés, on ne sait par contre pas s'il y avait plusieurs recettes. Est-ce que chaque artisan utilisait son alliage et la recette connue par tout le monde ? Est-ce que différentes recettes étaient issues de pratiques d'ateliers particulières et utilisée sur différents alliages ? Dans le premier cas l'évolution de la technique du bronze noir a pu se faire simplement en essayant d'autres recettes de traitements, ce qui peut expliquer la durée relativement importante pendant laquelle la technique n'aurait pas évolué : changer de recette impliquait également de changer de mentalité pour remettre en cause quelque chose de bien établi. Dans le second cas il est probable que d'autres types de patines aient existé plus tôt que celles qu'on observe à partir du troisième siècle : l'habitude d'essayer différents traitements sur différents alliages a dû obligatoirement déboucher sur des résultats intéressants.

Approfondir la question de la fabrication nous oblige également à étudier de façon précise la seule recette issue de l'Antiquité dont nous disposons, à savoir la recette de Zosimos (cf. § 3.5). Cette recette que nous n'avons pas réussi à reproduire, est cependant certainement basée sur un principe de traitement pratiqué à cette époque, dans la mesure où elle est de plus confirmée par la recette qu'évoque Pausanias dans sa description de la Grèce qui dit : « *Un peu plus loin que ces propylées, à droite, vous trouvez, en entrant dans la place, un Héraclès en bronze. Vous arrivez ensuite à l'entrée de la fontaine Pyrène. Elle était femme jadis, et fut, dit-on, changée en fontaine à force de pleurer la mort de Kenchrias, son fils, qu'Artémis avait tué involontairement. Cette fontaine est ornée de marbre blanc, et on y a*

pratiqué des loges en forme de grottes, d'où l'eau coule dans un bassin découvert. Cette eau est très bonne à boire, et l'airain qu'on y trempe, après l'avoir fait rougir au feu, y acquiert cette qualité qui le fait rechercher sous le nom d'airain de Corinthe. Les Corinthiens, en effet, n'ont point de mines de cuivre. » (Gasperazzo 2003)

Le principe de chauffage suivi d'un traitement chimique semble donc être valide. Il est nécessaire de poursuivre les expérimentations pour tenter de valider cette recette, et vérifier si elle permet la fabrication de patines plus proches des patines anciennes, du point de vue de l'épaisseur par exemple, que les recettes japonaises.

Le principe du chauffage au rouge est suspect pour le traitement d'objets de grande taille comme la draperie de la statue de Volubilis, voire même la coupe de Césarée mais on peut envisager, et c'est là encore à vérifier par des expérimentations, par exemple la possibilité de chauffage localisé avec application du réactif chimique par tampon.

L'autre technique de décoration noire des objets métalliques utilisée dans le monde romain est la technique de la patine au soufre. Cette technique est attestée, dans l'état actuel de nos connaissances, sur des objets des deux derniers siècles avant notre ère. Cette technique ne semble plus attestée par la suite. Est-ce que la disparition de cette technique est simultanée à la redécouverte du bronze noir romain ? Est-ce que cette nouvelle technique a été préférée et a supplanté celle de la patine au soufre pour décorer en noir les objets métalliques ? Nous manquons encore cruellement de données pour pouvoir répondre à ces questions.

Si cette hypothèse est correcte et que la disparition de la technique de la patine au soufre coïncide avec la redécouverte par les Romains de la technique du bronze noir cela permet d'échafauder quelques hypothèses concernant le parcours de cette dernière technique.

Si l'on se fie au nom donné à la technique sous l'Empire romain à savoir *Corinthium Aes*, bronze de Corinthe, on peut admettre que ce sont les Grecs qui ont transmis la technique aux Romains, eux-mêmes l'ayant appris des Egyptiens.

En effet les Grecs ont pu retrouver cette technique en Egypte dès l'époque ptolémaïque où les pharaons égyptiens sont des Grecs.

Pourtant si on prend pour point de repère l'histoire du bronze noir telle qu'elle a été rapportée par Pline l'Ancien qui place cette « invention » au moment du sac de Corinthe, cela signifierait que les Grecs auraient « découvert » cette technique à partir de la deuxième moitié du II^e siècle avant J.-C. or les témoignages archéologiques ne vont pas dans ce sens.

De plus les seuls bronzes noirs romains attestés matériellement datent au plus tôt du premier siècle de notre ère.

Il existe donc un « trou » dans les témoignages matériels qui ne permet pas de préciser la chronologie et les déplacements de cette technique dans le monde méditerranéen pendant les deux derniers siècles avant J.-C..

Il apparaît donc nécessaire de poursuivre l'étude des collections à la fois de musées et des réserves archéologiques afin de trouver des exemples permettant de confirmer ou d'infirmer les hypothèses de transmission de cette technique, par exemple des bronzes noirs grecs d'époque hellénistiques ou romains du II^e ou I^{er} siècle avant notre ère.

4.4 L'aide à la Conservation-restauration.

Deux résultats particulièrement importants de cette thèse peuvent avoir des applications pratiques et immédiates concernant les stratégies et les protocoles de conservation-restauration. D'une part le fait d'avoir identifié un certain nombre de patines intentionnelles sur des objets égyptiens et romains d'époques variées va permettre de poursuivre la sensibilisation des archéologues, des conservateurs et des restaurateurs à l'éventualité de la présence de ce type de décor sur les objets qu'ils manipulent quotidiennement. Cette sensibilisation est indispensable à la fois dans un but de préservation de ce type de décor qu'il ne faut pas confondre avec des produits de corrosion, ce qui n'est pas toujours évident, même assisté de techniques d'analyse chimique pointues, mais également dans un but de prospection et de recherche d'objets arborant ce type de décors. Les restaurateurs sont en effet, par leur contact direct et particulier avec les objets, les mieux placés pour aider à faire un relevé « systématique » de la présence éventuelle de patines intentionnelles. D'autre part l'identification de patines intentionnelles totalement différente des patines « habituelles » de type bronze noir ou patine au soufre, comme la patine du strigile, nécessite la plus grande diffusion dans la profession car ce type de patine est pratiquement impossible à distinguer à l'œil de la corrosion à moins d'effectuer un examen dans ce but précis, surtout dans les cas où elle ne serait pas associée à un décor particulier.

Le second résultat important de cette étude est que jusqu'à présent toutes les patines intentionnelles identifiées avec certitude sont composées d'oxyde ou de sulfures. Il est donc extrêmement intéressant d'envisager et d'étudier, comme le fait à l'heure actuelle Dominique Robcis, restaurateur qui nous a conseillés pendant tout ce travail, la possibilité d'utiliser des protocoles de restauration utilisant des produits de dégagement sélectifs, comme les résines échangeuses d'ions, qui dissoudraient les produits de corrosion de type carbonates, sulfates,

etc. et laisseraient intact les oxydes. Parmi ceux-ci, le tri entre oxydes de corrosion et patines intentionnelles serait grandement facilité par ce premier nettoyage sans risque pour les éventuelles patines.

CONCLUSION

GENERALE

Nous avons mis en place cette recherche en profitant du cadre exceptionnel que constitue le Laboratoire du C2RMF, à la fois pour les techniques d'analyses qui y sont disponibles mais également par son accès privilégié aux objets du patrimoine culturel, ainsi que des compétences du SRMP de Saclay en matière de métallurgie et d'analyse, afin d'utiliser et de développer les méthodes d'analyse de surfaces pour améliorer la compréhension de la formation des couches d'oxydes sur les alliages cuivreux, que ce soit pendant l'oxydation à haute température ou lors d'un traitement chimique comme pouvaient le faire les artisans de l'antiquité pour décorer leurs objets.

Notre travail a consisté, dans un premier temps, à étudier l'oxydation à haute température des bronzes, pour compléter les données disponibles très peu nombreuses dans la littérature, mais également pour mettre en place un système de référence qui permette éventuellement de détecter les traces d'une telle réaction sur les objets antiques.

Nous avons pour cela décidé d'innover en utilisant pour cette étude les techniques d'analyse des couches superficielles par faisceaux d'ions. Ceci n'a pu se faire que grâce à l'expérience et la maîtrise du faisceau extrait que possède l'équipe de l'accélérateur AGLAE. Nous avons donc développé un système permettant la mise en température à l'atmosphère, et l'analyse simultanée par RBS d'un échantillon métallique. Ce système est utilisable, et l'a été, pour l'étude de n'importe quelle autre couche superficielle en fonction de la température.

Ce système nous a permis, contrairement aux techniques d'analyses thermogravimétriques utilisées généralement pour ce type d'étude, d'avoir accès en temps réel à la nature, à l'épaisseur et à la cinétique de croissance de chacune des couches qui se développent lorsqu'on soumet un bronze à une élévation de température en présence d'oxygène.

Les résultats obtenus par ce dispositif expérimental ont été associés aux résultats obtenus par des méthodes plus classiques (observation en microscopie électronique, analyse en diffraction des rayons X), mais également aux résultats obtenus par des expériences spécifiques de traçage d'oxygène 18, de marquage de la surface d'origine et d'émission acoustique. Ils ont permis de proposer un modèle réactionnel, décrivant les mécanismes de formation et de croissance des couches d'oxydation à haute température des bronzes, et d'expliquer le rôle modérateur de l'ajout d'étain sur l'oxydation du cuivre.

Ce modèle rend compte des principaux résultats que nous avons obtenus : mise en évidence du ralentissement des cinétiques de croissance des couches en fonction de la teneur

en étain, absence de diffusion de l'étain et croissance de la couche d'oxyde interne par transport d'oxygène vers l'interface métal-oxyde ; mise en évidence d'un seuil de température vers 450°C pour les cinétiques de croissance des couches qui sont protectrices en dessous de ce seuil et qui retrouvent la loi de croissance parabolique, comme pour le cuivre au-dessus de ce seuil, mais avec un taux de croissance bien inférieur à celui du cuivre ; mise en évidence d'un seuil en concentration d'étain vers 7% au delà duquel l'effet protecteur de l'étain est maximal à la fois à cause du renforcement des propriétés d'adhésion de la couche d'oxyde et de l'inhibition de la diffusion du cuivre dans ces mêmes couches.

Ce modèle est cohérent avec les résultats de la littérature et les complète. Il a permis de mettre en place une structure modèle que l'on peut comparer aux couches d'oxydes analysées sur les objets archéologiques afin de déterminer l'éventuelle exposition de ceux-ci à une température élevée, voire même de donner une estimation de cette température comme nous l'avons réalisé pour un objet des collections du Musée du Louvre.

Ce modèle a de plus l'avantage de présenter des similitudes avec ce qu'on peut observer lorsqu'on étudie la corrosion à long terme en milieu humide à température ambiante des bronzes, et par là-même permet d'apporter des éléments de réflexion en ce qui concerne les mécanismes de corrosion en effectuant une conversion temps/température, justifiable puisque les principaux mécanismes responsables de la croissance des couches dans les deux cas sont des mécanismes de diffusion.

Notre travail a porté dans un second temps sur l'étude des patines intentionnelles présentes sur certains objets métalliques égyptiens et romains. Cette étude, la première de cette importance, a été menée dans deux directions en collaboration avec des conservateurs de musées et des restaurateurs. Nous avons tout d'abord, étudié un ensemble d'objets romains et égyptiens provenant des collections de musées nationaux (Musée du Louvre et Musée des Antiquités Nationales). Pour cela nous avons développé un protocole associant différentes méthodes d'analyses non destructives pour caractériser au mieux cette couche superficielle. Ce protocole a été centré sur l'utilisation des analyses par faisceaux d'ions et nous avons pour cela développé un nouveau système d'extraction et de détection qui permet l'utilisation du faisceau d'ions le mieux adapté à l'étude de ces couches. Ce nouveau dispositif permet d'obtenir la composition élémentaire de la couche et la distribution des éléments en profondeur à l'intérieur de celle-ci, en une seule mesure et de façon quantitative. Ce protocole spécifique associé à la constitution d'une équipe pluridisciplinaire associant conservateurs,

restaurateurs et physico-chimistes a permis d'obtenir des résultats très importants et novateurs sur les objets et la restitution de leurs aspects d'origine comme le prouve l'étude de l'encrier de Vaison-La-Romaine.

A ces techniques, nous avons associé des méthodes d'analyse structurale comme la diffraction des rayons X et la micro-spectrométrie Raman qui nous ont conduit à obtenir une caractérisation complète de la couche.

D'un autre coté, nous avons effectué des expérimentations en nous basant sur différents types de recettes susceptibles de fabriquer une patine comparable à celles observées sur les objets antiques, afin d'une part de tester la validité de ces recettes mais également afin de disposer d'échantillons permettant l'utilisation de techniques d'analyse destructives susceptibles de répondre à certaines questions laissées sans réponses par les analyses d'objets.

L'analyse de ce corpus d'objet nous a permis d'une part d'augmenter de manière significative et unique à ce jour les données quantitatives disponibles sur ce type de décoration de manière à pouvoir entamer une étude statistique des alliages utilisés en fonction des époques, mais également, comme notre étude ne se limitait pas à la détection des éléments métalliques, de commencer à essayer de différencier les éléments pouvant provenir des traitements chimiques de fabrication des patines des éléments provenant de l'enfouissement. La comparaison entre les objets a été rendue possible car notre protocole d'analyse, contrairement à celui habituellement appliqué à ce type d'objet, distingue la couche de surface et l'alliage sous-jacent et donc de comparer des données comparables.

Ces analyses ont également apporté beaucoup d'informations concernant l'aspect d'origine des objets ce qui amène des avancées dans l'histoire du style et des goûts esthétiques dans ces périodes.

Nous avons également pu mettre en évidence plusieurs types de patines intentionnelles utilisées dans l'antiquité et jamais évoquées à notre connaissance dans la littérature à ce jour.

Les expérimentations de fabrication de patines de types bronze noir que nous avons réalisées nous ont amené à valider les recettes japonaises qui étaient présentées comme des analogues possibles des recettes antiques, tout en mettant en évidence les différences qui existent tant au niveau des alliages utilisés qu'au niveau de l'épaisseur des couches formées. Les expérimentations ne nous ont par contre pas permis de valider l'unique recette antique disponible. Ces expérimentations nous ont fourni par ailleurs des échantillons permettant l'emploi de méthodes d'analyses destructives pour affiner l'étude de la structure fine de ces

couches de surface, pour essayer de mettre en évidence les causes de leur couleur et de leur adhérence. Cette étude n'en est encore qu'à ses débuts.

Ce travail mérite d'être poursuivi dans les deux principaux domaines que nous avons abordés :

- en ce qui concerne l'oxydation des bronzes il serait nécessaire d'une part d'effectuer des mesures de marquage de la surface d'origine et de traçage d'oxygène 18 sur du cuivre pur afin de disposer de données comparatives de bonne qualité. Puis il faudrait poursuivre l'étude en émission acoustique sur les bronzes afin d'approfondir la compréhension de l'évolution mécanique des couches qui semble être un des aspects fondamentaux de l'explication du rôle inhibiteur de l'étain.

- puis il serait tout à fait intéressant d'élargir cette étude de l'oxydation à haute température aux alliages contenant du plomb, élément souvent présent dans les bronzes antiques et que sa masse élevée rend parfaitement adapté à notre système de mesure des cinétiques par RBS.

En ce qui concerne les patines intentionnelles antiques, les études d'objets de musées ou directement issus de fouilles archéologiques sont à poursuivre dans la mesure du possible dans deux directions principales :

- la première consiste à essayer de découvrir des objets en dehors des périodes déjà étudiées afin de préciser le cheminement géographique et historique de cette technique de décoration ;

- la seconde consiste à essayer d'analyser d'autres objets dans les époques déjà étudiées afin de disposer d'une base statistique suffisamment importante pour comprendre le choix des alliages et des recettes, ce qui permettrait peut-être de lier ces habitudes à des régions, à des époques, ou même à des ateliers. Ceci est valable pour les bronzes noirs comme pour les autres patines intentionnelles qui ont été mises en évidence.

Les expérimentations sont l'une des voies de recherche où la poursuite de ce travail est peut-être la plus importante. L'analyse fine de la structure de ces patines noires formées de cuprite est en cours (observation en microscopie à transmission) mais mérite d'être poursuivie par une étude systématique en fonction des alliages et des recettes à la fois en MET mais également par des techniques comme l'EXAFS-XANES pour mettre en évidence l'état d'oxydation des différents métaux présents dans la couche (Ag, Pb...) ou comme la

spectroscopie UV-Visible en réflexion ou toute méthode d'étude des propriétés optiques des couches qui déboucheraient peut-être sur des informations concernant les mécanismes de coloration et qui pourrait conduire à une modélisation du phénomène.

D'autre part il est indispensable d'essayer de comprendre et de maîtriser la seule recette antique qui nous soit parvenue afin de voir si elle permet de fabriquer des couches plus proches de celles observées sur les objets que celles élaborées par les recettes japonaises. Des variations autour de cette recette pourraient ensuite être testées pour comprendre son application aux objets de grandes tailles incrustés de manière très variée.

Cette thèse a donc permis des avancées significatives dans un domaine assez peu exploré et dans lequel les perspectives sont encore très nombreuses.

BIBLIOGRAPHIE

Taureau Pie Babylonien Département des Antiquités Orientales, Musée du Louvre Inv. AO 2151

Chronologie égyptienne (2004) Institut du Monde Arabe
<http://www.imarabe.org/temp/expo/pharaon/chronologie-egyptienne.html>

Amsel G., Menu M., Moulin J. and Salomon J. (1990) - The 2MV Tandem Pelletron Accelerator of the Louvre Museum, *Nucl. Instr. and Meth. B* 45, 296

Bailly A. (1950) *Dictionnaire Grec - Français*, Hachette, Paris

Bannister C. O. (1929) - *Report of the Sumerian Copper Committee*, in: Proceedings of the British association for the advancement of Science for 1928: 438

Beck L., Bassinot F., Gehlen M., Trouslard P., Pellegrino S. and Levi C. (2002) - Detection limit improvement for Mg in marine foraminiferal calcite by using helium induced X-ray emission, *Nucl. Instr. and Meth. B* 190, 482-487

Ben Abderrazik G., Moulin G. and Huntz A. M. (1990) - Relation between impurities and oxide-scale growth mechanisms on Ni-34Cr and Ni-20Cr alloys. 1. Influence of C, Mn and Si, *Oxidation of Metals* 33, 191-235

Berthelot M. (1888) *Collection des anciens Alchimistes Grecs*, George Stenheil, Paris

Berthelot M. (1893) *La Chimie au Moyen Age*, George Stenheil, Paris

Bertholon R. (2000). La limite de la surface d'origine des objets métalliques archéologiques. Caractérisation, localisation et approche des mécanismes de conservation. Thèse de doctorat de l'Université Paris 1 Panthéon - Sorbonne, UFR d'Art et d'Archéologie, Paris

Bird J. R. and Williams J. S., Eds. (1989). *Ion Beams for Materials Analysis*. Academic Press, Sydney.

Boube-Piccot C. (1966) - Trophée damasquiné sur une statue impériale de Volubilis, *Bulletin d'archéologie Marocaine* 6, 189-278

Boube-Piccot C. (1969) *Les bronzes antiques du Maroc, I La statuaire*, 4 Rabat

Bouquillon A., Dran J.-C., Lagarde G., Martinetto P., Mathis F., Moignard B., Salomon J. and Walter P. (2002) - In situ dynamic analysis of solid or aqueous solutions undergoing chemical reactions by RBS or PIXE with external beam, *Nucl. Instr. and Meth. B* 188, 156-161

Bourgarit D. and Mille B. (2003) - The elemental analysis of ancient copper-based artefacts by inductively-coupled-plasma atomic-emission-spectrometry: an optimized methodology reveals some secret of the Vix crater, *Measurement Science and Technology* 14, 1538-1555

Bray W. (1993) - *Techniques of gilding and surface-enrichment in pré-Hispanic American metallurgy*, in: Metal Plating and Patination, **La Niece S. and P. Craddock**. Butterworth-Heinemann Ltd, London: 182-192

Breese M. B. H., Jamieson D. N. and King P. J. C. (1996) *Materials analysis using a nuclear microprobe*, John Wiley & Sons, Inc., New York

Calligaro T., Dran J.-C., Ioannidou E., Moignard B., Pichon L. and Salomon J. (2000) - Development of an external beam nuclear microprobe on the AGLAE facility of the Louvre museum, *Nucl. Instr. and Meth. B* 161-163, 328-333

Calvarin G., Molins R. and Huntz A. M. (2000) - Oxidation Mechanism of Ni-20Cr Foils and Its Relation to the Oxide-Scales Microstructure, *Oxidation of Metals* 50, 25-48

Chew H. (1996) - Objets en Bronze d'époque romaine provenant des Roches-de-Condrieu (Isère), *Revue du Louvre* 5/6,

Chu W. K., Mayer J. M. and Nicolet M. A. (1978) *Backscattering Spectrometry*, Academic Press, New York

Cooney J. D. (1966) - On the meaning of "Hsmn-Km", *Zeitschrift für Ägyptische Sprache und Altertumskunde* 93, 43-47

Craddock P. and Giunlia-Mair A. (1993a) - *Beauty is skin deep: evidence for the original appearance of classical statuary*, in: Metal Plating and Patination, **La Niece S. and P. Craddock**. Butterworth-Heinemann Ltd, London: 30-38

Craddock P. and Giunlia-Mair A. (1993b) - *Hsmn-Km, Corinthian bronze, shakudo: black-patinated bronze in the ancient world*, in: Metal Plating and Patination, **La Niece S. and P. Craddock**. Butterworth-Heinemann Ltd, London: 101-127

De Asmundis C., Gesmundo F. and Nanni P. (1983) - Scaling behaviour of a Cu 27.6% Sn alloy at 550-725°C under 1 atm oxygen, *Werk. u. Korros.* 34, 95-101

Delange E., Meyohas M.-E. and Aucouturier M. (2005) - The Statue of Karomama, a testimony of the skill of Egyptian metallurgists in polychrome bronze statuary, *Journal of cultural heritage* 6, 99-113

Demakopoulou K., Mangou E., Jones R. E. and Photos-Jones E. (1995) - Mycenaean black inlaid metalware in the national archaeological museum, Athens: a technical examination, *The annual of the british school of Athens* 90, 137-153

Descamps S. (2005) - L'encrier de Vaison-La-Romaine et la patine volontaire des bronzes antiques, *Monument Piot (à paraître)*

Doyle B. (1983) - Non-vacuum Rutherford Backscattering Spectrometry, *Nucl. Instr. and Meth. B* 218, 29-32

Dran J.-C. (1997) - Des accélérateurs en archéométrie : des homologues européens d'AGLAE, *Techné* 6, 117-122

Eluère C. (1990) *Les secrets de l'or antique*, Franz Stadelman, Guin (Suisse)

Fishman B. and Flemming S. J. (1980) - A bronze figure of Tutankhamun, *Archaeometry* 22, 81-86

Fogelson R. L., Ugay Y. A. and Akimova I. A. (1974) - *Physics of metals and metallography* 37, 201 tiré de **Mehrer H., Ed. (1990)**. *Diffusion in Solid Metals and Alloys*. Landolt-Börnstein: Numerical Data and Functional Relationships in Science and Technology **Martienssen W., Ed.** III/26. Springer.

Gasperazzo G. Pausanias - Livre 2 - La Corinthie. *Traduction de Clavier, Perseus et Stoa revues par Gasperazzo Gabriel* (2003) <http://www.mythes.net/textes/pausan02.htm>

- Gesmundo F., Asmundis C. D. and Merlo S. (1979)** - The high temperature corrosion resistance of α -bronzes, *Werk. u. Korros.* 30, 114-123
- Giumlia-Mair A. (1996a)** - Das Krokodil und Amenemhat III. aus el-Faiyum, *Antike Welt* 27, 313-321
- Giumlia-Mair A. (1996b)** - Das Sichelschwert von Bälata-Sichem, *Antike Welt* 27, 337
- Giumlia-Mair A. (2001)**. Zosimos the Alchemist - Manuscript 6.29, Cambridge, Metallurgical interpretation. in: *I Bronzi Antichi: Produzione e tecnologia*, Università di Udine.
- Giumlia-Mair A. and Craddock P. (1993)** - *Corinthium aes*, das schwarze Gold der Alchimisten, *Antike Welt* 22,
- Giumlia-Mair A. and Lehr M. (2001)**. Experimental reproduction of artificially patinated alloys, identified in ancient egypt, palestinian, mycenaean and roman objects. in: *Archeologie sperimentali - Metodologie ed esperienze fra verifica, riproduzione, comunicazione e simulazione*, Cormano Terme - Fiavè (Trento, Italy).
- Giumlia-Mair A. and Quirke S. (1997)** - Black copper in bronze age Egypt, *Revue d'Egyptologie* 48,
- Haugsrud R. and Kofstad P. (1998)** - On the High-Temperature Oxidation of Cu-Rich Cu-Ni Alloys, *Oxidation of Metals* 50, 189-213
- Hughes R. (1993)** - *Artificial Patination*, in: *Metal Plating and Patination*, **La Niece S. and P. Craddock**. Butterworth-Heinemann Ltd, London: 1-18
- Hughes R. and Rowe M. (1982)** *The Colouring, Bronzing and Patination of Metals*, Crafts Council, London
- Hunter E. C. D. (2001)**. Beautiful black bronzes : Zosimo's treatises in Cam. Mm.6.29. in: *I Bronzi Antichi: Produzione e tecnologia*, Università di Udine.
- Ioannidou E. (1999)**. Developpement d'une méthode d'analyse par faisceau d'ions extraits: application à l'analyse des patines des objets en alliage de cuivre du patrimoine Thèse de doctorat de l'Université Denis Diderot - Paris 7, UFR de Physique, Paris
- Jacobson D. M. (2000)** - Corinthian Braonze and the Gold of the Alchemists, *Gold Bulletin* 33, 60-66
- Johansson T. B., Akselsson R. and Johansson S. A. E. (1970)** - X-Ray analysis: elemental trace analysis at the 10^{-12} g level, *Nucl. Instr. and Meth. B* 84, 141-143
- Kapteijn J., Couperus S. A. and Meijering J. L. (1969)** - High-temperature oxidation of copper with up to 4.1 wt.% Si, *Acta Metallurgica* 17, 1311-1315
- Kaufmann-Heinimann A. and Liebel D. (1994)** - Legierungen figürlicher Bronzen aus der Colonia Raurica, *Jahresberichte aus Augst und Kaiseraugst* 15, 225-238
- Kofstad P. (1988)** *High Temperature corrosion*, Elsevier Applied Science,
- La Niece S. (1983)** - Niello: An historical and technical survey, *The Antiquaries Journal* 58, 279-297

- La Niece S., Sherman F., Taylor J. and Simpson A. (2002)** - Polychromy and Egyptian Bronze: New Evidence For Artificial Coloration, *Studies in Conservation* 47, 95-108
- Lindner R. (1955)** - Selbstdiffusion in Oxydsystemen, *Z. Naturforschung* 10a, 1027-1028
- Liu J. R., Li Y. P., Chen Q. Y., Cui X. T., Christoffersen R., Jacobson A. and W.K.Chu (1998)** - Depth resolution and dynamic range of $^{18}\text{O}(p,\alpha)^{15}\text{N}$ depth profiling, *Nucl. Instr. and Meth. B* 136-138, 1306-1311
- Martinetto P., Dran J.-C., Moignard B., Salomon J. and Walter P. (2001)** - In situ RBS study of the kinetics of galena thermal oxidation by means of ^4He external micro-beam, *Nucl. Instr. and Meth. B* 181, 703-706
- Mathis F., Descamps S., Delange E., Salomon J., Pagès-Camagna S., Dubus M., Robcis D. and Aucouturier M. (2004a)**. Corrosion patina or voluntary patina? Contribution of non-destructive analyses to the surface study of copper based archaeological objects. in: Eurocorr 2004, Nice (France).
- Mathis F., Descamps S., Robcis D. and Aucouturier M. (2004b)**. Laboratory investigation of inlays and surface treatments for the decoration of copper based alloy objects from the imperial roman period. in: Archaeometry 2004, Zaragoza (Spain).
- Mathis F., Descamps S., Robcis D. and Aucouturier M. (2004c)**. An original surface treatment of copper alloy in ancient Roman Empire: chemical patination on a Roman strigil. in: SMT 18, Dijon (France).
- Mathis F., Moignard B., Pichon L., Dubreuil O. and Salomon J. (2004d)**. PIXE and RBS coupled with 6MeV $^4\text{He}^{2+}$ in external beam mode: a new experimental device for particle detection and dose monitoring. in: ECAART 8, Paris (France).
- Mathis F., Salomon J., Moignard B., Pichon L., Aucouturier M. and Dran J.-C. (2004e)** - Real time RBS study of Cu-Sn alloy thermal oxidation by means of a $^4\text{He}^{2+}$ external micro-beam, *Nucl. Instr. and Meth. B* 226, 147-152
- Mattusch C. C., Ed. (1996)**. *The Fire of Hephaistos*. Harvard University Art Museums, Cambridge.
- Maxwell J. A., Campbell J. L. and Teesdale W. J. (1989)** - The Guelph PIXE software package, *Nucl. Instr. and Meth. B* 43, 218-230
- Mayer M. (1997-1998)** - SIMNRA ©, v5.0, Max-Planck-Institut für Metallphysik, www.rzg.mpg.de/~mam/
- Menu M., Calligaro T., Salomon J., Amsel G. and Moulin J. (1990)** - The dedicated accelerator-based IBA facility AGLAE at the Louvre, *Nucl. Instr. and Meth. B* 45, 610-614
- Middleton J. H. (1887)** - Comments on a figure exhibited March 10, 1887., *Proceedings of the Society of antiquaries of London* 11, 1-3 (cité par Craddock dans Craddock *et al.* 1993)
- Moretto P. and Beck L. (2003)** - Emission X induite par particules chargées (PIXE), *Techniques de l'Ingénieur* P2 557,
- Murakami R. (1993)** - *Japanese traditional alloys*, in: Metal Plating and Patination, **La Niece S. and P. Craddock**. Butterworth-Heinemann Ltd, London: 85-94
- Oddy W. A., Bimson M. and La Niece S. (1983)** - The composition of niello decoration on gold, silver and bronze in the antic and medieval periods, *Studies in Conservation* 28, 29-35

- Ogden J. (1993)** - *Aesthetic and technical considerations regarding the colour and texture of ancient goldwork*, in: Metal Plating and Patination, **La Niece S. and P. Craddock**. Butterworth-Heinemann Ltd, London: 39-49
- Oudar J. (1964)** - *Le cuivre*, in: L'oxydation des métaux, **Benard J.** Gauthier Villars, Paris 2: 345-361
- Pacini A. (2004)** *Studi ed esperimenti su preziosi policromi antichi*,
- Park J.-H. and Natesan K. (1993)** - Oxidation of Copper and Electronic Transport in Copper Oxide, *Oxidation of Metals* 39, 411-435
- Perinet F., Barbezat S. and Monty C. (1980a)** - New investigation of oxygen self-diffusion in Cu_2O , *J. Physique Colloq.* 41, C6-315
- Perinet F., Barbezat S. and Philibert J. (1980b)**. Mechanism of oxygen self-diffusion in Cu_2O . in: Reactivity of solids, Cracovie, Materials Science Monographs.
- Piccardo P., Mille B. and Bourgarit D. (2005)** - *Tin and copper oxides in corroded archaeological bronzes*, in: Corrosion of heritage artefacts, **DILLMANN P., P. PICCARDO, H. MATTHIESEN and G. BERANGER**. European Federation of Corrosion Publications (sous presse)
- Rebane J. A., Yakovlev N. V., Chicherin D. S., Tretyakov Y. D., Leonyuk L. I. and Yakunin V. G. (1997)** - An experimental study of copper self-diffusion in CuO , $\text{Y}_2\text{Cu}_2\text{O}_5$ and $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-x}$ by secondary neutral mass spectrometry, *Journal of materials chemistry* 7, 2085-2089
- Robbiola L. (1990)**. Caractérisation de l'altération de bronzes archéologiques enfouis à partir d'un corpus d'objets de l'âge du Bronze. Mécanismes de corrosion. Thèse de doctorat de l'Université Paris 6 - Pierre et Marie Curie, Paris
- Scott D. A. (2002)** *Copper and Bronze in Art, corrosion, colorants, conservation*, Getty Publication, Los Angeles
- Shearman F. (1988)** - *An original decorated surface on an Egyptian bronze statuette*, in: Conservation of Ancient Egyptian Materials, **Watkins S. C. and C. E. Brown**. IAP, London: 29-34
- Sugimori E. (2004)** *Japanese Patina*, **Sugimori A.** Brynmorgen Press, Portland
- Trocellier P. and Trouslard P. (2001)** - Spectrométrie de collisions élastiques et de réactions nucléaires, *Techniques de l'Ingénieur* P 2 562,
- Untracht O. (1982)** *Jewelry Concepts and Technology*, Robert Hale, London
- Will E. (1983)** - La coupe de Césarée de Palestine au musée du Louvre, *Maonument Piot* 65,
- Willer F. (1994)** - *Fragen zur intentionellen Swartzpatina an den Madhiabronzen*, in: cat. expo. Das Wrack. Der antike Schiffsfand von Madhia Rheinland-Verlag GMBH, Bonn
- Zhu Y., Mimura K. and Isshiki M. (2002)** - Oxidation Mechanism of Copper at 623-1073 K, *Material Transaction JIM* 43-9, 2173-2176
- Zhu Y., Mimura K. and Isshiki M. (2003)** - Influence of Small Amounts of Impurities on Copper Oxidation at 600-1050°C, *Oxidation of Metals* 59, 575-590

Ziegler J. F., Biersack J. P. and Littmark U. (1985) *The Stopping and Range of Ions in Solids*, Vol. 1
Pergamon Press, New York