



HAL
open science

Corrosion atmosphérique des bronzes et Spectroscopie Mössbauer.

Moulay Tahar Sougrati

► **To cite this version:**

Moulay Tahar Sougrati. Corrosion atmosphérique des bronzes et Spectroscopie Mössbauer.. Mécanique [physics.med-ph]. Université de Rouen, 2008. Français. NNT: . tel-00347816v2

HAL Id: tel-00347816

<https://theses.hal.science/tel-00347816v2>

Submitted on 18 Dec 2008

HAL is a multi-disciplinary open access archive for the deposit and dissemination of scientific research documents, whether they are published or not. The documents may come from teaching and research institutions in France or abroad, or from public or private research centers.

L'archive ouverte pluridisciplinaire **HAL**, est destinée au dépôt et à la diffusion de documents scientifiques de niveau recherche, publiés ou non, émanant des établissements d'enseignement et de recherche français ou étrangers, des laboratoires publics ou privés.

UNIVERSITE DE ROUEN

Ecole Doctorale Sciences Physiques, Mathématiques et de l'Information pour l'Ingénieur
Institut des Matériaux de Rouen
Groupe de Physique des Matériaux

Corrosion atmosphérique des bronzes et Spectroscopie Mössbauer

Thèse présentée par :

Moulay Tahar SOUGRATI

Pour l'obtention du grade de Docteur en Physique
Spécialité : Sciences des Matériaux

Dirigée par : **Pr. Béatrice HANNOYER et Dr. Samuel JOUEN**

Soutenue le : **2 octobre 2008**

Devant :

Pr. François VARRET	(Président)
Professeur à l'Université de Versailles	
Dr. Jean-Claude JUMAS	(Rapporteur)
Directeur de Recherche au CNRS à l'Université Montpellier 2	
Dr. Luc ROBIOLA	(Rapporteur)
Ingénieur de Recherche à l'Ecole Nationale Supérieure de Chimie de Paris	
M. Roland Bailly	(Invité)
Directeur Qualité, GRISET SA - DIEHL METALL	
Pr. Béatrice HANNOYER	(Directrice)
Professeur à l'Université de Rouen	
Dr. Samuel JOUEN	(Co-Directeur)
Maître de Conférences à l'Université de Rouen	

Corrosion atmosphérique des bronzes
et
Spectroscopie Mössbauer

Remerciements

Mes remerciements vont à toutes les personnes qui ont contribué à l'aboutissement de ce travail par une aide, un conseil, une critique ou simplement un sourire dans un moment difficile.

J'aimerais d'abord exprimer ma gratitude à Messieurs Luc Robbiola, Jean-Claude Jumas, Roland Bailly et François Varret pour m'avoir accordé l'honneur de lire ma thèse et d'assister à ma soutenance. Je tiens également à remercier le Professeur François Varret pour les précieuses discussions que nous avons eues concernant la spectroscopie Mössbauer.

Si ce travail a pu voir le jour, c'est grâce à la volonté de Béatrice, à qui je suis très reconnaissant de m'avoir accueilli dans son équipe et d'avoir accepté de diriger mes travaux de DEA et de thèse. Merci, pour tout ce que vous avez fait pour me rendre la tâche facile pendant ces longues années en étant disponible et accessible.

Mes remerciements les plus profonds vont à toi, Samuel. Toi qui m'as permis d'avancer grâce à ton soutien qui ne m'a jamais fait défaut. Ta rigueur, ton intuition, ta constance mais aussi ta patience et ta compréhension ont été pour moi une chance inestimable. Merci encore !

J'ai également de la reconnaissance envers toi Malick, pour ta participation remarquable à l'élaboration du détecteur pour analyse à basse température mais pas seulement, j'ai beaucoup apprécié tes encouragements et ta sympathie.

Je tiens à vous dire merci infiniment Benoît, Arnaud, Christian et Charly, vous avez été précieux pour m'avoir beaucoup aidé, chacun dans son domaine,

Je pense à Virginie, François, Raphaëlle, Thomas et Peter, à vous tous je dis merci pour avoir, par votre sympathie, rendu agréable mon long séjour au laboratoire.

Mille mercis à toi Béatrice (Foulon) pour ta gentillesse et ta générosité, merci aussi pour ton aide et ta patience.

Enfin, j'adresse mes remerciements les plus tendres à ma chère épouse, à ma famille et à mes amis pour m'avoir supporté, épaulé et avoir cru en moi tout au long de ces années.

Merci à tous.

Sommaire

Remerciements	<i>i</i>
Sommaire	<i>ii</i>
Introduction générale	<i>iii</i>

Chapitre 1 : Caractérisation de produits de corrosion de l'étain et des alliages Cu-Sn-Zn

SOMMAIRE DU CHAPITRE.....	1
INTRODUCTION.....	3
I. ETAT DES CONNAISSANCES EN SPECTROSCOPIE MÖSSBAUER.....	4
II. TECHNIQUES ET MATERIAUX.....	24
III. RESULTATS ET DISCUSSIONS.....	35
CONCLUSIONS	62

Chapitre 2 : Détecteur à gaz pour spectroscopie Mössbauer à basse température en mode de réflexion

SOMMAIRE DU CHAPITRE.....	72
INTRODUCTION.....	74
I. ETAT DES CONNAISSANCES.....	75
II. ELABORATION DU COMPTEUR	87
III. CONTROLES PRELIMINAIRES.....	91
IV. INFLUENCE DES PARAMETRES DE FONCTIONNEMENT DU DETECTEUR.....	96
V. APPLICATION.....	112
CONCLUSIONS	114

Chapitre 3 : Corrosion atmosphérique des alliages CuSn9, CuSn3Zn9 et CuZn33

SOMMAIRE DU CHAPITRE.....	121
INTRODUCTION.....	123
I. ETAT DES CONNAISSANCES.....	124
II. CONDITIONS EXPERIMENTALES.....	134
III. RESULTATS ET DISCUSSIONS.....	136
CONCLUSIONS	164

Conclusion générale	175
-------------------------------	-----

Annexe : Articles publiés dans le cadre de ce travail	177
---	-----

Introduction Générale

Les études menées au laboratoire ces dernières années sur la corrosion atmosphérique des matériaux, ont permis d'avancer dans la compréhension des mécanismes de corrosion et dans la caractérisation des couches de corrosion de plusieurs métaux et alliages, notamment le cuivre, le zinc, le nickel et l'acier. Plus récemment, des travaux portant sur la corrosion de l'étain, matériau peu étudié, ont montré que la spectroscopie Mössbauer était un outil indispensable dans la caractérisation des couches de corrosion de ce métal et de ses alliages.

L'un des objectifs de ce travail est d'approfondir la connaissance des produits de corrosion atmosphérique de l'étain et d'améliorer les dispositifs techniques du laboratoire utilisés à cette fin. Ainsi, il a été initié la construction d'une base de données rassemblant les paramètres hyperfins ainsi que les facteurs Lamb-Mössbauer dans une large gamme de température de plusieurs composés de l'étain susceptibles de se former en corrosion atmosphérique. Ces données sont primordiales pour la caractérisation des couches de corrosion de l'étain, tant du point de vue qualitatif que quantitatif. Tous les composés nous intéressant n'étant pas commercialisés, nous avons été amenés à entreprendre la synthèse de plusieurs d'entre eux. C'est le cas notamment de l'oxyde stannique hydraté $\text{SnO}_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$, phase majoritairement détectée dans les couches de corrosion de l'étain, de l'oxy-hydroxychlorure $\text{Sn}_{21}\text{Cl}_{16}(\text{OH})_{14}\text{O}_6$ susceptible de se former dans des atmosphères marines et de l'oxy-hydroxysulphate $\text{Sn}_3\text{O}(\text{OH})_2\text{SO}_4$. Dans le but de déceler une éventuelle corrosion sélective des alliages Cu-Sn, nous nous sommes intéressés également à la caractérisation des substrats réalisés à partir d'alliages Cu-Sn à différentes teneurs en étain ainsi que de deux intermétalliques Cu_3Sn et Cu_6Sn_5 . Cette première partie constitue le chapitre 1 de ce mémoire.

Comme nous le verrons, il est très utile d'effectuer des études à basse température sur ce type de matériaux. Or jusqu'à présent, le dispositif d'analyse à basse température fonctionnant en transmission, la détermination des différents paramètres Mössbauer à basse température nécessitait la destruction des échantillons. Dans l'optique d'exploiter l'aspect non destructif de cette technique, un deuxième

objectif de ce travail a été de construire un dispositif d'analyse de surface fonctionnant à basse température et s'adaptant facilement sur le système cryogénique existant au laboratoire. Si le fait d'adapter ce dispositif dans le cryostat existant est intéressant du point de vue des coûts de fonctionnement en fluides, le système fonctionnant en circuit fermé d'hélium, cela impose néanmoins des contraintes techniques, dont la principale est le peu de place disponible au sein du cryostat. Nous présenterons au chapitre 2 les deux différentes configurations testées avant d'aboutir au dispositif adéquat. La stabilité du fonctionnement de ce type de compteur étant difficile à obtenir à basse température, nous avons entrepris d'étudier l'influence de certains paramètres comme la haute tension appliquée, la nature et la pression de gaz sur la réponse du compteur proportionnel et sur la stabilité du signal. L'ensemble de ces tests a permis d'établir les conditions de fonctionnement sur un large domaine de température.

La troisième partie de ce travail concerne une étude de corrosion atmosphérique en site urbain de deux bronzes CuSn9, CuSn3Zn9 et le laiton CuZn33. Afin de pouvoir procéder à des comparaisons, les métaux purs correspondants, c'est à dire le cuivre, l'étain et le zinc ont également été exposés dans les mêmes conditions. La cinétique de corrosion a été suivie par mesure de variation de masse des échantillons et les couches de corrosion ont fait l'objet d'une caractérisation par différentes techniques d'analyses non destructives, principalement la diffraction des rayons X, la spectroscopie infrarouge et la spectroscopie Mössbauer. L'exposition de ces matériaux métalliques aux précipitations conduit à la dissolution d'une partie de la couche de corrosion et donc à des rejets de métaux lourds dans l'environnement. L'impact de ces rejets sur l'écosystème est à nos jours peu connu, mais devient de plus en plus une préoccupation de premier plan dans les politiques environnementales. C'est donc dans ce cadre que nous avons entrepris une étude de quantification des rejets de Cu, Sn et Zn dus à la corrosion des matériaux exposés. Sur les métaux purs, les quantités de cuivre et de zinc libérées du fait des précipitations sont maintenant connues, mais peu d'études ont été entreprises à ce jour concernant les alliages. L'objectif de cette partie sera donc d'une part d'acquérir des données concernant les quantités solubilisées et d'autre part de comparer la dissolution des métaux en temps qu'éléments d'alliage avec celles des métaux purs. L'étude de la corrosion atmosphérique de ces bronzes et des métaux purs est présentée au dernier chapitre de ce mémoire.

Chapitre 1 :

**« Caractérisation de produits de corrosion de
l'étain et des alliages Cu-Sn-Zn »**

Sommaire du chapitre 1

INTRODUCTION	3
I. ETAT DES CONNAISSANCES EN SPECTROSCOPIE MÖSSBAUER	4
I-1. INTERACTIONS HYPERFINES	4
I-1-1. Déplacement isomérique	4
I-1-2. Séparation quadripolaire.....	7
I-2. PARAMETRES HYPERFINS DES PRODUITS DE CORROSION DE L'ETAIN ET DE SES ALLIAGES.....	9
I-2-1. Etain et alliages Cu-Sn-Zn.....	9
I-2-2. Oxydes d'étain	13
I-2-3. Sels d'étain.....	14
I-2-4. Discussions	16
I-3. FACTEUR LAMB-MÖSSBAUER	17
I-3-1. Définition du facteur Lamb-Mössbauer.....	17
I-3-2. Détermination du facteur Lamb-Mössbauer.....	18
I-3-3. Paramètres affectant le facteur Lamb-Mössbauer.....	21
I-3-4. Facteurs <i>f</i> des produits de corrosion de l'étain et des alliages Cu-Sn-Zn	21
II. TECHNIQUES ET MATERIAUX	24
II-1. TECHNIQUES D'ANALYSES	24
II-1-1. Spectroscopie Mössbauer	24
II-1-2. Spectroscopie infrarouge.....	25
II-1-3. Diffraction de rayons X.....	26
II-1-4. Microscopie électronique a balayage.....	26
II-1-5. Polarographie.....	26
II-2. MATERIAUX ETUDIES.....	27
II-2-1. Métaux et alliages.....	27
II-2-2. Oxydes d'étain	29
II-2-3. Sels d'étain.....	32
III. RESULTATS ET DISCUSSIONS	35
III-1. ETAIN ET ALLIAGES	35
III-1-1. Paramètres hyperfins	36
III-1-2. Facteur Lamb-Mössbauer	40
III-2. OXYDES D'ETAIN	46

III-2-1. Paramètres hyperfins	46
III-2-2. Facteur Lamb-Mössbauer	50
III-3. SELS D'ETAIN.....	52
III-3-1. Paramètres hyperfins	52
III-3-2. Facteur Lamb-Mössbauer	56
III-4. DISCUSSIONS	58
III-4-1. Paramètres hyperfins	58
III-4-2. Profil des raies Mössbauer	59
III-4-3. Facteur Lamb-Mössbauer	61
CONCLUSIONS DU CHAPITRE	62
REFERENCES	63

INTRODUCTION

L'utilisation de la spectroscopie Mössbauer pour l'étude des propriétés physiques de l'étain ^{119}Sn a commencé peu de temps après la découverte de l'effet Mössbauer [1, 2]. L'intérêt porté aux différents aspects de la physico-chimie de l'étain s'est rapidement traduit par un nombre grandissant d'études Mössbauer à la fin des années 60 et au début des années 70. Cependant, un manque de cohérence et de fiabilité de certains des premiers résultats a été relevé par plusieurs auteurs [3-5]. Le composé $\text{SnCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ en est une bonne illustration puisque certains auteurs rapportent une séparation quadripolaire de $1,25 \text{ mm} \cdot \text{s}^{-1}$ [4] alors que d'autres affirment que celle-ci est nulle [5].

Pour l'étude de la corrosion atmosphérique de l'étain, les travaux menés au laboratoire ont montré l'importance de l'apport de la spectroscopie Mössbauer associée à d'autres techniques d'analyse comme la diffraction des rayons X et la spectroscopie Infrarouge. Ces trois techniques sont non-destructives et complémentaires, elles permettent l'identification des composés d'étain quelque soit leur état cristallin, amorphe, hydraté ou anhydre [6, 7].

Dans la première partie de ce chapitre, un point sera fait sur les données spectroscopiques des composés inorganiques de l'étain dans la littérature. Les données relatives aux paramètres hyperfins et aux facteurs Lamb-Mössbauer des composés d'étain susceptibles de se former lors de la corrosion atmosphérique de l'étain et ses alliages à base de cuivre seront rapportées et discutées.

Dans une seconde partie, seront présentées les techniques d'analyse utilisées dans ce travail. Nous y donnerons également une description des matériaux étudiés par spectroscopie Mössbauer ainsi que ceux qui font l'objet de l'étude de corrosion présentée au chapitre 3.

La dernière partie de ce chapitre présentera les résultats de l'étude de plusieurs composés d'étain par spectroscopie Mössbauer entre 15 et 300 K. L'évolution avec la température des paramètres Mössbauer nécessaire à l'analyse qualitative et quantitative sera présentée et commentée.

I. ETAT DES CONNAISSANCES EN SPECTROSCOPIE MÖSSBAUER

L'étain métallique a pour structure électronique de valence $4d^{10}5s^25p^2$. C'est un métal qui montre une préférence pour les liaisons covalentes. Il prend les deux états d'oxydation (II) et (IV). L'état (II) est thermodynamiquement moins stable que l'état (IV) mais donne néanmoins un grand nombre de composés stables à l'état solide dans les conditions ambiantes. Cette stabilité serait due à la passivation par une couche mince d'oxyde d'étain (IV), qui réduit l'exposition des atomes d'étain (II) à l'oxygène de l'atmosphère [8].

Dans la formation des composés stanneux avec des non-métaux petits et fortement électronégatifs (F, Cl, O) les liaisons sont, sauf exception tel SnCl_2 , toujours covalentes et les orbitales de l'étain hybridées. La paire électronique de l'étain occupe l'une des orbitales hybrides pour former des arrangements en accord avec la théorie VSEPR*. Dans le cas de non-métaux plus volumineux et faiblement électronégatifs (I, Se, Te) les liaisons sont fortement ioniques, les orbitales de l'étain ne sont pas hybridées et la paire électronique $5s^2$ n'est pas stéréo-active. Des formes intermédiaires entre ces deux liaisons extrêmes peuvent être rencontrées. L'intérêt de la spectroscopie Mössbauer réside dans sa sensibilité à ces différentes structures électroniques de l'atome de l'étain.

I-1. INTERACTIONS HYPERFINES

La spectroscopie Mössbauer est une technique nucléaire basée sur l'émission et l'absorption sans recul de rayons gamma par un noyau lié dans un réseau solide. Les énergies des rayons mis en jeu reflètent les interactions électriques et magnétiques du noyau avec son cortège électronique d'une part et d'autre part avec le réseau dans lequel il est engagé. L'étude de ces interactions offre une sérieuse opportunité d'accès à de nombreuses propriétés physiques et chimiques des matériaux contenant un isotope Mössbauer. Une présentation complète et détaillée a été présentée par Janot [9] et plusieurs autres auteurs [3, 10-14]. La mesure de ces interactions se fait par le biais de paramètres hyperfins qui seront décrits aux paragraphes suivants.

I-1-1. Déplacement isomérique

Le déplacement isomérique peut s'écrire comme étant le produit de deux termes, le premier reflétant la distribution des charges nucléaires et le second lié à la densité électronique au noyau :

* VSEPR : Valence Shell Electronic Pairs Repulsion

$$\delta = \left[\frac{Ze^2}{6\epsilon_0} (\langle R_e^2 \rangle - \langle R_f^2 \rangle) \right] [|\Psi_a(0)|^2 - |\Psi_s(0)|^2] \quad (\text{i-1})$$

où R_e et R_f sont les rayons des distributions des charges nucléaires respectivement à l'état excité et à l'état fondamental considérés constants pour chaque isotope Mössbauer ; $|\Psi_a(0)|^2$ et $|\Psi_s(0)|^2$ les densités électroniques aux noyaux respectivement de l'absorbant et de la source ; Z le nombre d'électrons de l'atome en question et ϵ_0 la permittivité du vide.

La valeur de δ est donc une mesure de la densité électronique aux noyaux de l'absorbant par rapport à la densité électronique aux noyaux de la source. Les liaisons chimiques de l'atome avec ses voisins peuvent affecter la valeur de cette densité électronique, ce qui se traduit : soit par un changement de population des orbitales s , soit par une modification de l'effet d'écran des orbitales de valence p et d sur les électrons s .

L'interprétation des déplacements isomériques des composés de l'étain a été rendue difficile par de sérieuses disparités entre les résultats de différents auteurs sur des matériaux de désignation identique. Dans la période de mise en place de la technique et en dehors du problème de calibration d'appareillage ou de qualité et d'ajustement de spectres, il faut également tenir compte des difficultés de préparation de matériaux suffisamment purs [15, 16]. Si pour beaucoup de composés il existe suffisamment de données dans la littérature pour trouver raisonnablement un accord, les résultats pour d'autres composés restent à confirmer. On se trouve par ailleurs confrontés à une autre source d'erreur qui résulte de l'utilisation de sources et de matériaux de références variés, ou de températures de source pas toujours mentionnées notamment dans d'anciennes publications. La comparaison des données nécessite tout d'abord de référencer les conditions expérimentales. Pour une comparaison des résultats il est nécessaire de se référer à un même absorbant standard pour exprimer les déplacements isomériques, mais également d'effectuer les corrections nécessaires lorsque la source est placée à basse température. En effet la matrice des sources actuelles a un rendement d'émission Mössbauer suffisant à température ambiante, ce qui n'était pas le cas auparavant. Dans le cas de l'étain, les standards les plus utilisés sont SnO_2 , BaSnO_3 et CaSnO_3 , parmi lesquels les 2 derniers sont préférés pour la maîtrise de leur stoechiométrie [9, 17].

Avec une bonne approximation, le déplacement isomérique dépend directement de la population s de la couche de valence et indirectement de la population p , par écrantage. Des expressions générales ont été proposées pour l'étain (II) par Parish [12] et Flinn [14]. Nous nous restreindrons à celle proposée par Flinn :

$$\frac{\delta}{(\text{BaSnO}_3)} \approx [-0,38 + 3,01n_s - 0,20n_s^2 - 0,17n_s n_p] \quad (\text{mm.s}^{-1}) \quad (\text{i-2})$$

En ce qui concerne les composés d'étain (IV), de nombreuses études ont semblé montrer une corrélation entre le déplacement isomérique et l'électronégativité des atomes environnants [14]. Néanmoins, la démarche n'est pas si évidente, ne serait-ce tout d'abord qu'en raison même de cette notion assez empirique d'électronégativité, ensuite de celle d'ionicté d'une liaison et enfin de l'existence de différentes classes de composés dans lesquels l'étain se trouve lié de façon complexe. L'interprétation du déplacement isomérique en terme d'électronégativité des atomes voisins s'avère globalement satisfaisante moyennant un certain nombre de considérations comme l'a présenté Flinn [14]. δ est le plus souvent une fonction décroissante de l'électronégativité de ses ligands, la régularité de cette variation est alors expliquée par le fait que l'augmentation de l'électronégativité des éléments liés à l'atome d'étain conduit à une baisse de la densité électronique au noyau [18]. Pour les composés d'étain (II), aucune corrélation entre le déplacement isomérique et l'électronégativité n'apparaît satisfaisante.

Au regard de la variation avec la température, le déplacement isomérique se décompose en deux contributions et s'exprime sous la forme [19] :

$$\delta = \delta_1 + \delta_{sod} \quad (\text{mm.s}^{-1}) \quad (\text{i-3})$$

avec δ_1 le déplacement chimique généralement peu sensible à la température, et δ_{sod} la contribution de l'effet Doppler de 2nd ordre qui, quant à elle, est fonction de la température. Cette variation thermique du déplacement isomérique est directement associée à la vitesse quadratique moyenne des vibrations atomiques $\langle v^2 \rangle$ donnée par [19]:

$$\delta_{sod} = \frac{-\langle v^2 \rangle}{2c^2} \quad (\text{i-4})$$

où c est la vitesse de la lumière dans le vide.

Dans le cas particulier du réseau de Debye, cette dernière contribution décroît avec la température et sa décroissance est linéaire dans l'approximation des hautes températures, on montre que [19-22]:

$$S = \frac{d\delta}{dT} = \frac{-3k_B}{c.M_{eff}} \quad (\text{mm.s}^{-1}.\text{K}^{-1}) \quad (\text{i-5})$$

où encore pour l'étain $M_{eff} = \frac{-4,1602 \cdot 10^{-2}}{S} \quad (\text{u})$

avec M_{eff} la "masse effective" introduite pour tenir compte du fait que, dans certains matériaux, l'atome actif ne constitue pas l'unité vibrante, soit l'oscillateur harmonique à la base

du modèle de Debye [11]. Une masse effective élevée indique que l'atome d'étain est fortement lié à ses voisins (liaisons covalentes).

Comme l'illustre la figure 1-1, le déplacement isomérique observé pour les trois valences de l'étain s'étend sur un large domaine allant de $-0,5 \text{ mm.s}^{-1}$ à $4,5 \text{ mm.s}^{-1}$ par rapport à BaSnO_3 . Les trois zones de délimitation correspondent aux états de valence possibles pour l'atome de l'étain, à savoir l'étain (IV), (0) et (II).

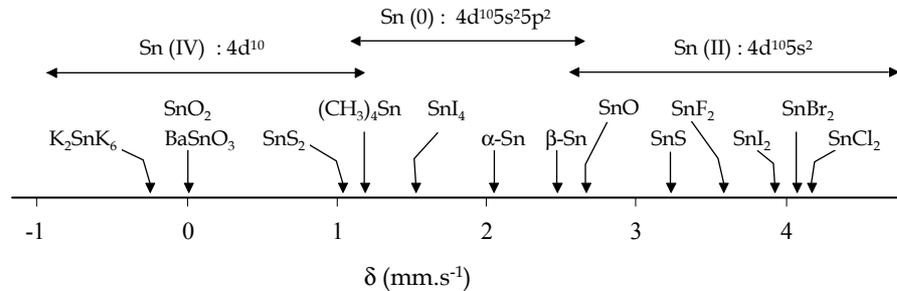


Figure 1-1 : Gamme des déplacements isomériques observés pour les composés de l'étain.

I-1-2. Séparation quadripolaire

La séparation quadripolaire est le résultat de l'interaction entre, d'une part, le moment quadripolaire Q qui est nul pour une distribution sphérique des charges nucléaires et d'autre part du gradient de champ électrique (GCE) existant au niveau du noyau. La séparation quadripolaire s'exprime par la relation :

$$\Delta = \frac{1}{2} e^2 q Q \left(1 + \frac{\eta^2}{3}\right)^{\frac{1}{2}} \quad (\text{i-6})$$

où eq est la composante du champ électrique (des électrons) le long de l'axe principal, η est le paramètre d'asymétrie. En ce qui concerne le GCE, il résulte d'une distribution asymétrique des charges électriques autour du noyau, c'est-à-dire une distribution qui s'écarte de la symétrie cubique. Les deux contributions essentielles du gradient du champ électrique sont :

- La contribution de valence provenant des électrons de valence de l'atome étudié ainsi que les électrons des liaisons qu'il forme avec les ligands.
- La contribution de réseau due à la distribution asymétrique des charges des atomes voisins.

La densité électronique des atomes d'étain apporte une contribution plus importante que celle des liaisons Sn-ligand, elle-même plus importante que celle des charges des atomes voisins. On retiendra donc que le gradient de champ électrique dans les composés covalents résulte presque entièrement du déséquilibre dans la population des orbitales atomiques p , la densité électronique des atomes et ions du voisinage pourrait être négligée. La séparation électrique quadripolaire Δ a ainsi été approximée par Parish selon l'expression suivante [12] :

$$\Delta = 4[n_z - 0,5(n_x + n_y)] \quad (\text{mm.s}^{-1}) \quad (\text{i-7})$$

La connaissance de la séparation quadripolaire permet d'obtenir des informations sur l'environnement immédiat de l'atome. Dans le cas de l'étain, les séparations quadripolaires connues s'étendent de 0 à 4,65 mm.s⁻¹ [3].

Dans le cas des composés d'étain (II), la paire électronique non liée constitue la contribution dominante au GCE. L'amplitude de ce dernier dépend principalement du caractère p de la paire électronique puisque la densité d'électrons s présente une symétrie sphérique qui ne contribue pas au GCE. L'étain (IV) a une configuration électronique de symétrie sphérique et le GCE est nul en symétries tétraédrique et octaédrique si tous les ligands sont identiques. Le GCE reflète alors la différence d'électronégativité entre ligands en plus de l'aspect géométrique. Toutefois, cet effet n'est réellement perceptible que pour des différences d'électronégativité appréciables.

La variation avec la température de la séparation quadripolaire a été peu étudiée comparée à celle du déplacement isomérique. Certains auteurs indiquent une variation liée à l'expansion thermique du réseau cristallin [23]. Il est d'ailleurs fréquent de voir des études détaillées sur la variation thermique des spectres Mössbauer sans qu'aucun commentaire ne soit fait au sujet de la variation thermique de la séparation quadripolaire présentée [24-26].

Pour les composés d'étain (II), Lees et Flinn ont mis en évidence une corrélation relativement linéaire entre la séparation quadripolaire et le déplacement isomérique pour une majorité d'entre eux [27, 28]. Si ce diagramme (Figure 1-2.) est intéressant sur le plan expérimental, il ne peut dans son état actuel être utilisé pour calibrer les échelles de déplacement isomérique et de la séparation quadripolaire, et remonter à la configuration électronique de l'étain dans un composé donné.

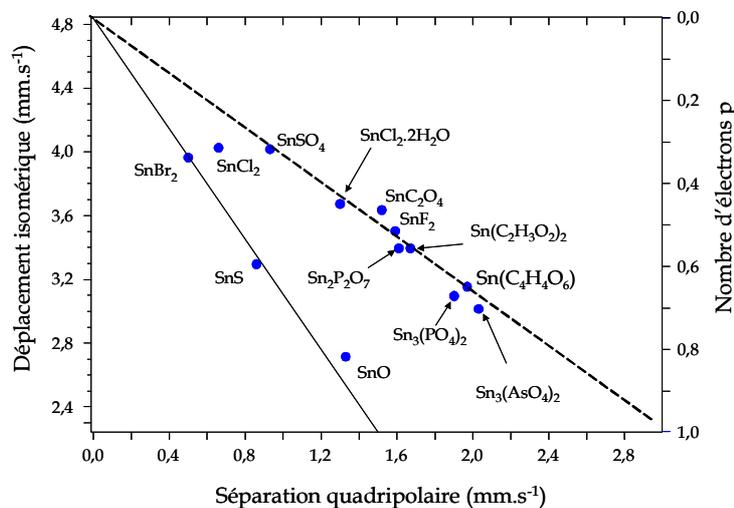


Figure 1-2 : Diagramme de corrélation entre le déplacement isomérique et la séparation quadripolaire pour les composés de l'étain (II) [27].

I-2. PARAMETRES HYPERFINS DES PRODUITS DE CORROSION DE L'ETAIN ET DE SES ALLIAGES

Dans la synthèse des données bibliographiques présentées ici nous distinguerons trois familles. D'abord, la famille des «Etain et alliages Cu-Sn-Zn» composée de l'étain métallique, de deux bronzes CuSn9 et CuSn3Zn9 ainsi que les intermétalliques Cu₃Sn et η-Cu₆Sn₅. La deuxième famille, celle des «Oxydes» d'étain, est constituée de l'oxyde stanneux et trois formes d'oxyde stannique. Enfin, la famille des «Sels» de l'étain qui regroupe quelques chlorures et sulfates de l'étain.

I-2.1. Etain et alliages Cu-Sn-Zn

L'étain métallique β-Sn (étain blanc) a fait l'objet de plusieurs investigations détaillées par spectroscopie Mössbauer révélant une dispersion des valeurs des paramètres hyperfins dans la littérature. Le tableau 1-1 indique l'ordre de grandeur des valeurs rencontrées [15, 18, 29-35]. La variété β de l'étain métallique présente ainsi un déplacement isomérique moyen, à température ambiante, de 2,50 mm.s⁻¹ avec une dispersion de ± 0,19 mm.s⁻¹. Pour la variété α (étain gris) il y a peu de données dans la littérature, déplacement isomérique plus faible, 2,02 mm.s⁻¹ [28, 33]. Cette variété n'ayant jamais été rencontrée dans notre étude, les appellations étain et Sn sous-entendrons par la suite la variété β. De nombreux auteurs ont recours à une faible séparation quadripolaire pour l'ajustement du spectre de β-Sn [4, 30, 33, 36, 37]. Si cette séparation quadripolaire a été dans un premier temps interprétée par l'existence de défauts cristallins [38], il semble plus raisonnable à l'heure actuelle de considérer que cette interaction quadripolaire est tout simplement liée à un environnement autour de l'atome d'étain de géométrie non cubique. Svane et al ont en effet montré récemment que l'on pouvait calculer les paramètres Mössbauer de composés de l'étain avec une assez bonne précision à l'aide de calculs ab-initio [37]. Les configurations électroniques des 2 variétés allotropiques de l'étain, α-Sn et β-Sn, diffèrent légèrement l'une de l'autre, avec des liaisons covalentes de forces différentes.

Composé	T (K)	δ mm.s ⁻¹	Γ mm.s ⁻¹	Références
β-Sn	300	2,41-2,60	0,43-0,90	[15, 18, 29-36, 39]
	77	2,50-2,60	0,80-1,46	
α-Sn	300	2,03-2,05	-	[33, 34, 39]

Tableau 1-1 : Intervalles des paramètres Mössbauer de l'étain métallique dans la littérature.

Des alliages d'étain étant la cible de notre étude, il est nécessaire maintenant de faire une synthèse de l'influence d'éléments d'alliage sur les paramètres hyperfins de l'étain.

Avec l'étain en tant qu'impureté dans une matrice métallique, il est communément supposé que les propriétés de la matrice restent inchangées. Une étude systématique, à la fois expérimentale [40] et théorique [41], du déplacement isomérique δ de l'étain dilué en substitution dans différentes matrices métalliques a montré que les valeurs de δ se retrouvaient dans un intervalle relativement étroit. L'étude théorique de Svane portant sur une large gamme de matrices d'accueil, depuis les métaux de transition des séries 3d, 4d et 5d jusqu'aux métalloïdes voisins, sont en relativement bon accord avec les données expérimentales [41]. Si l'on examine les résultats concernant les métaux 3d nous concernant plus particulièrement dans le cadre de cette étude, le déplacement isomérique calculé est relativement constant, tout comme la tendance moyenne des données expérimentales, avec une brusque remontée en fin de série qui s'amorce avec le cuivre et se poursuit jusqu'aux semi-conducteurs [41].

La détermination des composantes s, p et d de la charge électronique de l'étain montre que l'évolution de δ ne peut s'expliquer en terme de variation du taux d'occupation s mais en tenant compte des variations des populations p et d intervenant dans l'effet indirect d'écrantage. On comprend ainsi aisément la différence de déplacement isomérique des variétés allotropiques de l'étain. En passant d'une matrice métallique à une matrice covalente de structure diamant (Si, Ge ou α -Sn) l'étain accommode l'hybridation sp^3 de son hôte. Cela conduit à un accroissement et une décroissance des populations p et s respectivement, et donc une brusque diminution de δ .

Si l'on considère maintenant la présence d'impuretés métalliques dans une matrice β -Sn, aucun changement de déplacement isomérique n'est perceptible [3], cependant Zn, Cd ou Na contribuent à une augmentation de déplacement isomérique, avec un plafond de $0,06 \text{ mm.s}^{-1}$ atteint dès 0,5 at% [42].

Il y a eu quelques études de variation du déplacement isomérique δ avec la composition dans des solutions solides métalliques étendues, notamment avec des métaux nobles. Ces études indiquent une variation systématique de δ avec la composition aux extrémités des solutions solides, mais généralement faible. Cependant, quoique faibles, ces variations associées à des changements de la structure électronique des alliages paraissent corrélées au rapport électron/atome. Lees et Flinn ont notamment étudié des alliages à base de cuivre qui nous intéressent directement [43].

Considérons maintenant les alliages à base cuivre contenant de l'étain, avec ou sans zinc (Cu-Sn et Cu-Sn-Zn). Les données disponibles dans la littérature sont peu nombreuses. Les valeurs des paramètres Mössbauer de l'étain retrouvées dans la littérature sont comprises dans les intervalles indiqués dans le tableau 1-2.

Composé	T _{source} (K)	T _{absorbeur} (K)	δ mm.s ⁻¹	Γ mm.s ⁻¹	Référence
Cu-Sn(1-9%)	77	77	1,58-1,61	-	[44]
	77	77	1,71-1,76	-	[43]
Cu-Sn(5%)	300	300	~ 1,69	-	[45]
	300	77	~ 1,76	-	
Cu-Zn(26%)-Sn(1-4%)	300	300	1,65	0,66-0,80	[46]
ε-Cu ₃ Sn	77	300	1,62-1,65	-	[43]
	300	300	1,80	0,99	[47]
	77	77	1,75	-	[44]
	-	77	1,76	1,02	[39]
	-	300	1,71	0,91	
η-Cu ₆ Sn ₅	300	300	~ 1,75	-	[45]
	300	77	~ 1,79	-	
	300	300	2,24	0,76 ($\Delta = 0,64$ mm.s ⁻¹)	[47]
	77	77	2,05	-	[44]
	-	300	2,22	1,81	[39]
-	77	2,26	1,74		

Tableau 1-2 : Données Mössbauer des alliages Cu-Sn et Cu-Sn-Zn de la littérature, δ en référence à une source de type CaSnO₃.

Chekin et Naumov ont étudié des alliages Cu-Sn de différentes concentrations préparés à partir d'éléments de haute pureté par fusion sous argon [44]. Les auteurs ne montrent pas les spectres Mössbauer mais annoncent les avoir ajustés à l'aide de singulets symétriques pour les phases α , β , γ , ϵ et η (figure 1-3-a). La variation du déplacement isomérique avec la teneur atomique en étain (X_{Sn}) est représentée à 77 K sur la figure 1-3-b (cercles creux). Dans le domaine des phases α et β , $X_{Sn} < 15\%$, le déplacement isomérique δ est légèrement décroissant avec une valeur autour de 1,6 mm.s⁻¹. Lees et Flinn ont observé également une faible variation de δ en étudiant une série d'alliages Cu-Sn d'une teneur en étain inférieure à 9 at.% [43] (figure 1-3-b, cercles pleins), on notera toutefois le décalage des valeurs obtenues par rapport à Chekin et al. Lees et Flinn ont montré que les faibles variations observées, dans cet intervalle de concentration, dépendent en premier lieu du nombre moyen d'électrons de valence par atome dans l'alliage métallique plutôt que de la concentration du soluté. Pour une teneur en étain supérieure à 15%, il est observé une augmentation continue du déplacement isomérique, jusqu'à 2,55 mm.s⁻¹ pour l'étain pur [44].

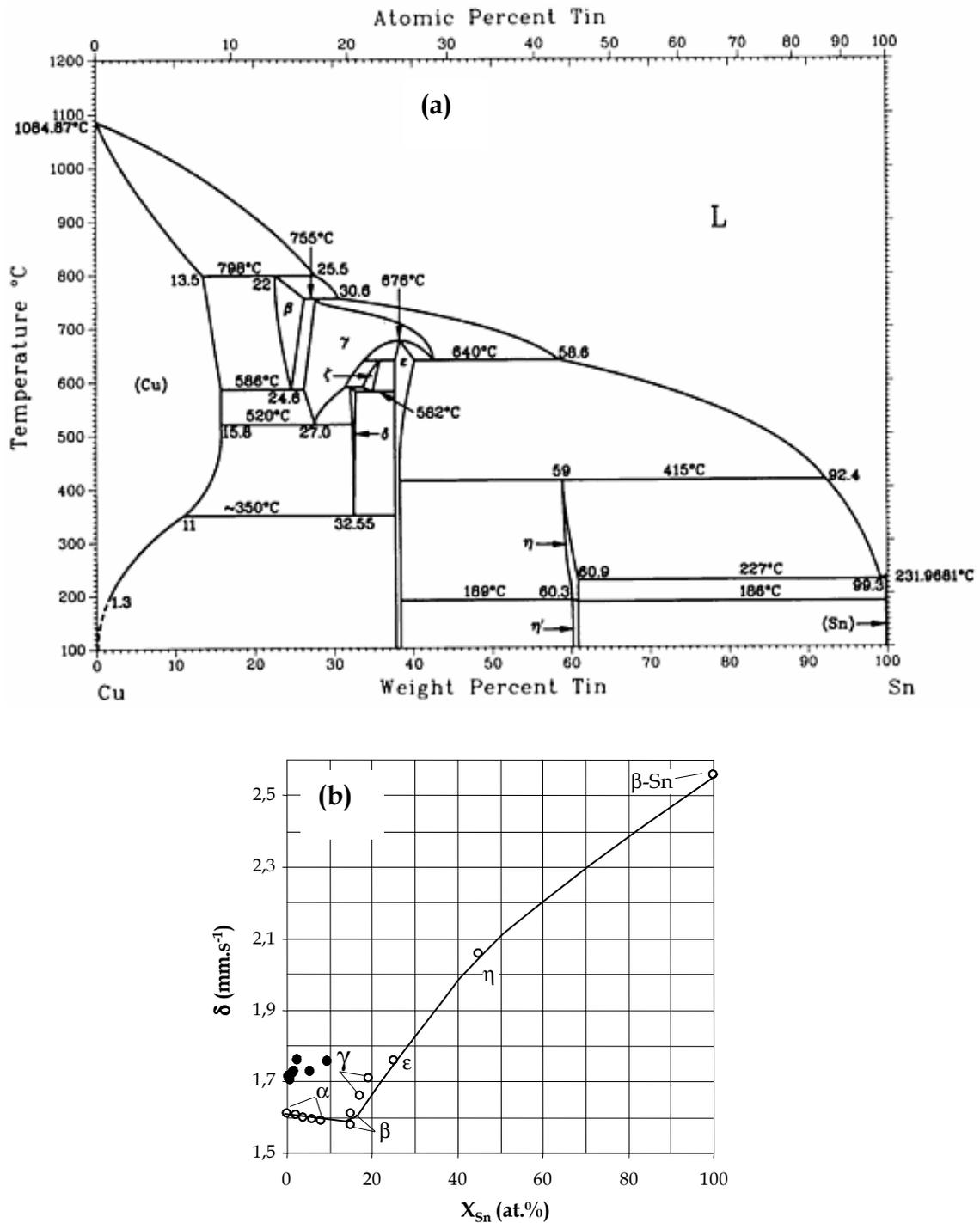


Figure 1-3 : (a) Diagramme de phases Cu-Sn d'après [48], (b) variation du déplacement isomérique (à 77 K) des alliages Cu-Sn avec la teneur en étain (cercles creux [44], cercles pleins [43]) en référence à CaSnO_3 à 77 K.

Reno et al ont déterminé les paramètres Mössbauer à 300 K pour les phases Cu_3Sn (phase ϵ) et Cu_6Sn_5 (phase η) pures produites par atomisation gazeuse [47]. Contrairement à Chekin et Naumov, ces auteurs ont ajusté le spectre de l'intermétallique Cu_3Sn à l'aide de deux singulets. Le premier se situe à 1,80 mm.s⁻¹ et le deuxième à 2,09 mm.s⁻¹. Le premier singulet représente

environ 80% de l'aire du spectre. Le spectre de la phase Cu_6Sn_5 a été ajusté à l'aide de deux doublets d'aires quasiment identiques, centrés à $2,24 \text{ mm.s}^{-1}$ avec des séparations quadripolaires de $0,95$ et $0,33 \text{ mm.s}^{-1}$, soit une séparation quadripolaire moyenne de $0,64 \text{ mm.s}^{-1}$. Les auteurs ont expliqué l'existence d'un effet quadripolaire par le désordre atomique sur certains sites du réseau cristallin [47].

La solution solide intermédiaire β et les phases Cu_3Sn et Cu_6Sn_5 ont été synthétisées par électrodéposition sous forme de couches fines par Vertès et al [49, 50]. Pour une phase donnée, les auteurs ont relevé une dispersion des valeurs du déplacement isomérique en fonction de la tension de polarisation. En effet, la couche d'alliage électrodéposée est formée d'un mélange de phases dont la composition dépend du potentiel de polarisation. Ainsi, les spectres présentés par ces auteurs sont une superposition de sous-spectres de plusieurs phases, ce qui peut expliquer la dispersion observée des valeurs du déplacement isomérique. Cependant, les résultats présentés en spectrométrie Mössbauer sont sujets à caution. Il est en effet notamment surprenant de voir un déplacement isomérique augmenter avec la température, de même un oxyde stannique avec un facteur Lamb-Mössbauer particulièrement faible par rapport à celui des phases métalliques. Malgré la notoriété de ces auteurs nous ferons abstraction de leurs résultats. De même les données sur les intermétalliques de Pchelnochov et al ne sont pas présentées dans le tableau 1-2 car les spectres présentés par les auteurs ne nous semblent pas permettre de distinguer plusieurs composantes [46].

Les alliages Cu-Sn-Zn montrent également une faible variation du déplacement isomérique. Lees et Flinn ont examiné deux séries d'alliages, la première contient 0,5 at.% d'étain et entre 2 et 9 at.% de zinc $\text{CuSn}_{0,5}\text{Zn}(2-9)$. La seconde contient 2 at.% d'étain avec un pourcentage de zinc allant de 2 à 22 at.%, $\text{CuSn}_2\text{Zn}(2-22)$. Dans les deux cas, la variation du déplacement isomérique est faible et semble plutôt reliée au nombre moyen d'électrons par atome qu'à la concentration du soluté [43]. Aucune corrélation directe avec la composition de l'alliage n'a donc été mise en évidence.

I-2-2. Oxydes d'étain

Les oxydes stanneux, SnO , et stannique, SnO_2 , anhydres sont les deux principaux oxydes de l'étain. Cependant, l'étain peut également s'oxyder sous une multitude de formes plus au moins instables telles que $5\text{SnO}, 2\text{H}_2\text{O}$ et $\text{SnO}_2, n\text{H}_2\text{O}$ [51-53]. Les oxydes d'étain ont fait l'objet de nombreuses études [24, 25, 54-59]. Les valeurs des paramètres Mössbauer de ces oxydes dans la littérature sont comprises dans les intervalles indiqués dans le tableau 1-3.

	T (K)	δ (mm.s ⁻¹)	Δ (mm.s ⁻¹)	Γ (mm.s ⁻¹)	Références
SnO	300	2,62-2,93	1,29-1,70	0,80-1,23	[18, 24, 25, 31, 35, 54, 56-58, 60-62]
	77	2,64-2,73	1,36-1,45		
SnO ₂	300	-0,03-0,13	0,49-0,87	0,9-1,13	[16, 31, 35, 54, 57, 59, 60, 63]
	77	0,02-	0,4		
SnO _{2,x} H ₂ O	300	-0,03-0,01	0,54-0,60	1,16	[31, 64, 65]
	77	0,05-0,01	0,58-0,6		

Tableau 1-3 : Intervalles des paramètres Mössbauer à 300 K des oxydes d'étain dans la littérature.

Pour les composés d'étain (IV), il est connu que l'environnement de l'étain est symétrique, l'hybridation sp^3 donne lieu à quatre liaisons équivalentes [18]. Bryukhanov et al ont montré que dans le groupe des composés d'étain (IV), le déplacement isomérique croît inversement avec l'électronégativité des ligands [18]. Il a également été suggéré que le déplacement isomérique de l'oxyde stannique dépend de la stoechiométrie, notamment du taux de lacunes d'oxygène [57, 59, 66]. On notera que dans le cas de SnO₂, il a été observé une augmentation de la séparation quadripolaire (ainsi que la largeur à mi-hauteur) avec l'augmentation des lacunes d'oxygène [57].

Dans le cas de SnO, le faible déplacement isomérique comparé à celui d'autres composés ioniques traduit un caractère covalent de ses liaisons, alors que l'importante séparation quadripolaire traduit un environnement des atomes d'étain fortement distordu en raison de la présence d'une paire électronique libre [24, 62].

D'après les résultats de Collins et al, les paramètres Mössbauer des oxydes SnO et SnO₂ à l'état amorphe sont sensiblement différents de ceux observés à l'état cristallin. Quand le degré d'amorphisme est important, des différences mesurables des paramètres Mössbauer ont été relevées entre ces deux états (cristallin et amorphe). Ces auteurs expliquent l'impact de l'amorphisme par une élongation des liaisons Sn–O axiales par rapport aux liaisons basales dans l'état amorphe. Ceci implique une densité d'électron s , de l'étain, plus importante et par conséquent des déplacements isomériques plus élevés comparés à ceux de l'état cristallin [54].

I-2-3. Sels d'étain

Les données Mössbauer relatives aux chlorures et aux sulfates de l'étain sont peu nombreuses et très divergentes, la différence de déplacement isomérique entre certaines références peut atteindre 0,6 mm.s⁻¹ comme on peut le voir dans le tableau 1-4.

Composé	T (K)	δ (mm.s ⁻¹)	Δ (mm.s ⁻¹)	Γ (mm.s ⁻¹)	Références
SnSO ₄	300	3,95-3,98	0,95	-	[4, 67]
	77	3,90-3,99	0,7-1	-	[60, 68-70]
Sn ₃ O(OH) ₂ SO ₄	77	2,59	2,0	-	[61]
Sn ₄ (OH) ₆ Cl ₂	300	3,76	0,76	-	[67]
	77	2,86	1,59	-	[61]
SnCl ₄ .5H ₂ O	300	0,21-0,30	0	-	[4, 6, 18]
	77	0,20-0,25	-	-	[60, 71]
SnCl ₂ .2H ₂ O	300	3,55-3,60		-	[4, 6, 18]
	77	3,55-3,70	1,21	-	[3, 28, 60, 72]
SnCl ₂	77	4,00-4,52	0,0-0,80	-	[14, 60, 61, 69, 73]

Tableau 1-4 : Intervalles des paramètres Mössbauer des sels d'étain dans la littérature.

Le sulfate SnSO₄ a été étudié par Bukarev et al au tout début de la spectroscopie Mössbauer de l'étain avec une source α -Sn [4]. Ce type de source donnant un spectre Mössbauer très élargi et ne permettant pas la détermination de la séparation quadripolaire Δ , celle-ci a été déterminée ultérieurement par Donaldson et Senior (0,7 mm.s⁻¹ à 77 K, source de SnO₂) [69] puis plus précisément par Shibuya et al avec une source de CaSnO₃ (0,95 mm.s⁻¹ à 300 K) [67]. L'oxysulfate Sn₃O(OH)₂SO₄ quant à lui n'a été étudié qu'une seule fois par spectroscopie Mössbauer, par Davies et Donaldson [61].

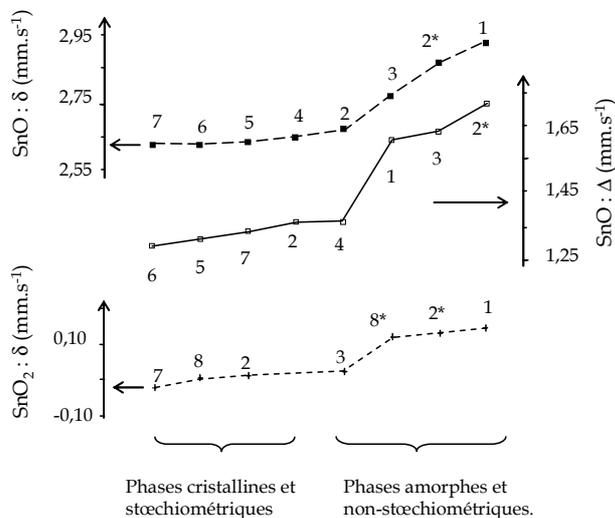
En ce qui concerne les chlorures, citons l'abhurite, minéral découvert par Matzko [74] en 1985 et identifié comme étant l'oxy-hydroxychlorure Sn₃OCl₂(OH)₂. Cette formule a été rectifiée ultérieurement suite à la parfaite similitude de son diffractogramme X avec celui réalisé par Edwards et al sur des monocristaux de Sn₂₁O₆Cl₁₆(OH)₁₄ [75]. D'après ces auteurs, différentes synthèses antérieures [76-78] de sels basiques d'étain (II) ont conduit à la formation de Sn₂₁O₆Cl₁₆(OH)₁₄ en présence de phases impuretés qui ont conduit à une divergence dans la formulation de ce composé [75]. Les mêmes auteurs ont indiqué que Von Schnering et al ont proposé la formulation actuelle quelques années auparavant [79]. Von Schnering et al ont toutefois associé à ce composé les paramètres hyperfins obtenus pour Sn₄(OH)₆Cl₂.

Pour d'autres chlorures, voir tableau 1-4, on trouve plusieurs références qui montrent une grande dispersion de paramètres hyperfins. Certains écarts sont trop importants pour être justifiés par les raisons évoquées dans le paragraphe suivant (I-2-4). On ne peut donc exclure des erreurs liées soit à la méthodologie de mesure soit à la méthode d'ajustement des données expérimentales, soit à l'identification même des produits analysés.

I-2-4. Discussions

Le constat que l'on peut dresser est que les valeurs des paramètres hyperfins des composés de l'étain disponibles dans la littérature sont assez dispersées. Cette dispersion peut s'expliquer soit par des raisons expérimentales telles que évoquées précédemment, soit par des problèmes tels que la pureté [42], la cristallinité [54], la taille de particules et la stoechiométrie [57, 59, 66]. La figure 1-4 présente quelques paramètres des deux oxydes de l'étain sous différentes formes et préparés par différentes méthodes dont les spécificités sont précisées dans le tableau 1-5.

Cette figure révèle que les points 1, 2*, 3 et 8*, correspondant aux phases amorphes ou non-stoechiométriques, ont des déplacements isomériques et des séparations quadripolaires plus élevés [35, 54, 57] que les produits cristallisés [24, 31, 56, 58]. Toutefois, pour tirer des conclusions générales, il serait nécessaire d'effectuer des comparaisons à l'aide d'études complètes réalisées dans les mêmes conditions expérimentales, ceci afin de réduire les écarts qui pourraient en résulter.



N°	Descriptions	Réf.
1	Non-stoechiométrique	[57]
2	Cristallin	[54]
2*	Amorphe	[54]
3	Particules ultrafines	[35]
4	Non-indiqué	[58]
5	Commercial (Fisher)	[24]
6	Commercial (Aldrich)	[25]
7	Cristallin	[31]
8	Commercial (cristallin)	[59]
8*	Film mince (dépôt par laser)	[59]

(Tableau 1-5)

Figure 1-4 : Quelques paramètres hyperfins de la littérature pour les oxydes stanneux et stannique (les numéros renvoient au tableau 1-5 ci-contre)

Tableau 1-5 : Caractéristiques des composés représentés sur la figure 1-4.

I-3. FACTEUR LAMB-MÖSSBAUER

Le facteur Lamb-Mössbauer rend compte des propriétés dynamiques du réseau cristallin [80-91]. La connaissance des facteurs Lamb-Mössbauer permet la réalisation d'analyses quantitatives [92-97]. Dans l'étude de la détérioration de l'étain, la connaissance du facteur Lamb-Mössbauer permet l'estimation de l'épaisseur des couches de passivation [15], d'oxydation [57, 98] et de corrosion aqueuse [49, 67]. Les paragraphes suivants portent sur la définition du facteur Lamb-Mössbauer, les principaux paramètres pouvant affecter la valeur du facteur Lamb-Mössbauer et enfin les données bibliographiques des composés de l'étain

I-3-1. Définition du facteur Lamb-Mössbauer

Le facteur Lamb-Mössbauer est la probabilité pour qu'un atome engagé dans un solide puisse subir une transition nucléaire sans qu'il y ait recul ou dissipation d'énergie en vibrations du réseau [9]. Le facteur Lamb-Mössbauer est aussi appelé fraction Mössbauer, facteur Debye-Waller ou tout simplement facteur f [99]. L'approximation du cristal harmonique permet d'écrire :

$$f = \exp(-k^2 \langle x^2 \rangle) \quad (\text{i-8})$$

$\langle x^2 \rangle$ est la projection du déplacement quadratique moyen de l'atome sur la direction du vecteur d'onde k . Dans un monocristal avec un réseau cubique et monoatomique, $\langle x^2 \rangle$ est isotropique et par conséquent le facteur Lamb-Mössbauer est indépendant de la direction du vecteur d'onde k . Il en est de même pour un solide polycristallin, cubique ou non, à deux conditions : d'abord, il faut que les cristaux soient arbitrairement orientés par rapport à k et ensuite qu'il y ait absence de l'effet Goldanskii-Karyagin [90].

Il est évident que le facteur Lamb-Mössbauer est intimement lié aux propriétés dynamiques du solide via le déplacement quadratique moyen. L'expression (i-8) montre qu'il sera d'autant plus important que le déplacement quadratique moyen sera faible. Comme le déplacement quadratique, le facteur Lamb-Mössbauer dépend de la température. Dans Le modèle de Debye, l'expression du facteur Lamb-Mössbauer qui résulte de (i-8) s'écrit :

$$f = \exp \left[\frac{-3E_R}{2k_B\theta_D} \left(1 + 4 \left(\frac{T}{\theta_D} \right)^2 \right) \int_0^{\frac{\theta_D}{T}} \frac{y dy}{\exp(-y) - 1} \right] \quad (\text{i-9})$$

avec θ_D une température caractéristique des propriétés dynamiques du réseau, improprement mais souvent appelée température de Debye. En toute rigueur, il s'agit de la

température Mössbauer du réseau déterminée dans le modèle de Debye. $E_R = E_0^2/2Mc^2$ est l'énergie de recul, E_0 l'énergie de la transition nucléaire donnant lieu à l'effet Mössbauer et M la masse du noyau subissant la transition. Les constantes k_B et h sont respectivement celles de Boltzmann et Planck et c désigne la vitesse de la lumière. Bien que qualifié très souvent de non réaliste, le modèle du solide décrit par Debye est encore le plus souvent employé [9].

I-3-2. Détermination du facteur Lamb-Mössbauer

Il existe plusieurs méthodes pour la détermination du facteur Lamb-Mössbauer, dont la méthode de l'aire d'absorption, la méthode du déplacement isomérique, la méthode de la largeur à mi-hauteur, la méthode des mélanges ou encore la méthode de l'«absorbant noir». Dans ce paragraphe nous exposons brièvement ces méthodes, une comparaison plus détaillée de plusieurs autres méthodes a été présentée par Kolk [90].

• Méthode de la variation thermique de l'aire d'absorption

La méthode de l'aire d'absorption est la plus courante, elle consiste à exploiter la relation existant entre le facteur Lamb-Mössbauer et l'aire du spectre Mössbauer. En effet, dans l'approximation de «l'absorbant mince» l'aire du spectre Mössbauer s'écrit [11, 100] :

$$A(T) = cte \cdot N \cdot f(T) \quad (i-10)$$

La constante qui figure dans cette expression dépend principalement du facteur Lamb-Mössbauer de la source et N représente le nombre d'atomes de l'isotope Mössbauer par unité de surface. Les équations (i-9 et 10) peuvent être directement utilisées pour la détermination de la température de Debye et donc du facteur Lamb-Mössbauer. Pour une simplification des calculs, il est également très fréquent d'utiliser la dérivation de la relation (i-10), car pour un même absorbant et une source maintenue à une température constante, la relation (i-10) devient dans l'approximation des hautes températures :

$$\frac{d \ln(A)}{dT} = \frac{d \ln(f)}{dT} = -\frac{6E_R}{k_B \theta_D^2} = p \quad (i-11)$$

D'après cette expression, le tracé de $\ln(f)$ en fonction de la température est donc une droite dont la pente p est directement liée à θ_D . La linéarité de la courbe $\ln(f)$ en fonction de la température (aux hautes températures) met en évidence le comportement harmonique du réseau [64, 101, 102]. La condition généralement acceptée pour la validité de (i-11) est $T \geq 0,5\theta_D$. Selon Nussbaum, l'approximation «haute température» donne des résultats avec une précision

d'au moins 95% si $T \geq 0,71\theta_D$ [99]. La détermination de θ_D peut donc se faire à partir de la variation thermique de l'aire spectrale A et on a :

$$\theta_D = \sqrt{\frac{-6E_R}{pk_B}} \quad (K) \quad (i-12)$$

Ce qui conduit dans le cas de ^{119}Sn à $\theta_D = \frac{13,381}{\sqrt{-P}}$ en K et p en K^{-1} .

Pour la détermination de l'aire d'un spectre, la principale source d'incertitude est la qualité de la ligne de base [82]. Il est donc très important de relever les spectres Mössbauer sur un domaine d'énergie (donc de vitesse) suffisamment large pour obtenir une ligne de base bien horizontale.

• **Méthode de la variation thermique du déplacement isomérique**

Comme nous l'avons signalé précédemment la variation thermique du déplacement isomérique permet la détermination de la vitesse quadratique moyenne des vibrations atomiques $\langle v^2 \rangle$. Dans le modèle de Debye, celle-ci définit une température caractéristique du réseau, également improprement appelée température de Debye θ_D . Celles-ci sont liées par la relation [103] :

$$\langle v^2 \rangle = \frac{9k_B\theta_D}{8M} \left\{ 1 + \frac{8T^4}{\theta_D^4} \int_0^{\theta_D/T} \frac{x^3}{e^x - 1} dx \right\} \quad (i-13)$$

où M est la masse du noyau subissant la transition Mössbauer et k_B la constante de Boltzmann. Pour distinguer la température caractéristique liée à $\langle v^2 \rangle$ de celle liée à $\langle x^2 \rangle$, nous la noterons par la suite θ_D^δ .

La détermination du facteur Lamb-Mössbauer à partir du déplacement isomérique admet donc une égalité entre θ_D et θ_D^δ , ce qui est loin d'être le cas vu leur différence fondamentale. D'ailleurs, plusieurs études expérimentales montrent que ces deux températures peuvent être extrêmement différentes pour un même composé [22, 89, 103-109].

• **Méthode de la largeur à mi-hauteur**

Cette méthode se base sur la relation entre la largeur à mi-hauteur expérimentale Γ_{exp} et l'épaisseur effective de l'absorbant ($t_a = f.N.\sigma_0.d$)[†]. En effet, Γ_{exp} peut s'écrire sous forme d'un polynôme en t_a [110] :

$$\Gamma_{exp} = 2\Gamma_{nat} (1 + 0,1288t_a + 4,733.10^{-3}t_a^2 - 9,2110^{-4}t_a^3 + 3,6310^{-5}t_a^4) \quad (i-14)$$

Dans l'approximation où $\Gamma_s = \Gamma_a = \Gamma_{nat}$ (Γ_s , Γ_a et Γ_{nat} représentant respectivement les largeurs à mi-hauteur de la source, de l'absorbant et la largeur naturelle), une formule simplifiée est utilisée pour $t_a < 5$ [111, 112] :

$$\Gamma_{exp} = \Gamma_{nat}(2 + 0,27t_a) = \Gamma_{nat}(2 + 0,27\sigma_0 Nf) \quad (i-15)$$

Le tracé expérimental de Γ_{exp} en fonction du nombre de noyaux actifs N est une droite dont la pente, $0,27\Gamma_{nat}\sigma_0 f$, permet la détermination du facteur Lamb-Mössbauer. Dans la pratique l'épaisseur de l'échantillon doit être faible, $\sim t_a < 2$, pour justifier l'approximation au premier ordre de la relation (i-15). Celle-ci prévoit un élargissement du spectre Mössbauer à basse température.

La difficulté de cette méthode est de réaliser des pastilles homogènes, surtout quand la masse à analyser est très faible (~ 1 mg). La méthode est également inadaptée aux spectres présentant des doublets non résolus pour lesquels la largeur à mi-hauteur et la séparation quadripolaire sont difficiles à décorrélérer [83].

• Méthode des mélanges

Si l'on considère un absorbant contenant deux phases a et b en proportions connues, et si l'épaisseur totale de l'échantillon reste suffisamment faible, la relation (i-10) permet d'obtenir le rapport de leurs facteurs Lamb-Mössbauer [9] :

$$\frac{f_a}{f_b} = \frac{A_a}{A_b} \cdot \frac{N_b}{N_a} \quad (i-16)$$

La relation (i-16) est souvent utilisée pour déterminer le facteur Lamb-Mössbauer par rapport à un "standard" dont le facteur Lamb-Mössbauer est connu [92, 93, 113-115]. Pour minimiser les incertitudes dues à la manipulation, il est recommandé de préparer, pour chaque composé, plusieurs mélanges de compositions différentes avec la phase référence [116]. Une autre variante de cette méthode a été présentée par Pella et al permettant une analyse élémentaire de l'isotope Mössbauer par oxydation totale de l'étain et comparaison avec une courbe d'étalonnage [92, 93].

• Méthode de l'absorbant noir

Une des méthodes les plus précises est celle de l'absorbant noir [3, 91, 117, 118]. Son principe a été rapporté en détails par Hohenemser dans le cas de l'étain métallique [119]. Il consiste à réduire toutes les interactions accompagnant l'effet Mössbauer, surtout celles

† $t_a = f \cdot \sigma_0 \cdot N \cdot d$ avec f le facteur Lamb-Mössbauer de l'isotope étudié, σ_0 la section efficace de son noyau, N le nombre par unité de volume de noyaux de cet isotope, et d l'épaisseur de l'absorbant.

produites par les photons non-Mössbauer, émis par la source. Les résultats obtenus par cette méthode sont très précis mais le montage expérimental et le choix de l'absorbant noir compliquent son utilisation [9, 119].

I-3-3. Paramètres affectant le facteur Lamb-Mössbauer

Comme nous le verrons ci-après, l'examen des données bibliographiques des composés de l'étain révèle une dispersion, parfois très importante, des valeurs du facteur Lamb-Mössbauer. Nous avons tenté, sans réussite, d'établir des corrélations entre ces données et, d'une part la nature des matériaux, d'autre part les méthodes de détermination employées. En effet, une étude systématique est rendue difficile par le manque d'informations sur l'origine des produits utilisés et leurs caractéristiques : pureté, taille de particules, hydratation etc. S'agissant de l'influence de la méthode de détermination sur la valeur du facteur Lamb-Mössbauer, il est difficile de tirer une conclusion évidente. Il semblerait néanmoins que les phases cristallines à particules massives ont un grand facteur Lamb-Mössbauer comparées aux mêmes phases amorphes et/ou nanométriques. Nous ne détaillerons pas ici les différents facteurs qui peuvent impacter le facteur Lamb-Mössbauer, nous en citerons succinctement les principaux avec des références traitant du sujet :

- La taille des particules : d'une manière générale et à partir d'une taille critique, le facteur Lamb-Mössbauer est d'autant plus faible que les particules sont petites [29, 120-126].

- L'effet de surface : les atomes de la surface d'un matériau sont moins liés, le facteur Lamb-Mössbauer est par conséquent plus faible [29, 99, 101, 127, 128].

- L'anisotropie : dont les principales sources sont l'effet Goldanskii-Karyagin et l'effet de texture [24, 25, 63, 129-133].

I-3-4. Facteurs f des produits de corrosion de l'étain et des alliages Cu-Sn-Zn

Le tableau 1-6 regroupe quelques données bibliographiques sur les facteurs Lamb-Mössbauer et les températures de Debye des composés de l'étain. Celles-ci sont généralement rares à l'exception de l'étain métallique (β -Sn) et de ses deux principaux oxydes SnO et SnO₂. Les facteurs Lamb-Mössbauer de ce tableau sont principalement déterminés par la méthode de variation thermique de l'aire spectrale [15, 24, 31, 45, 54, 101, 134] ou par la méthode de la largeur à mi-hauteur [18, 25, 29, 38, 135].

En ce qui concerne l'étain, les études expérimentales [1, 18, 29, 31, 38, 101, 119] et théoriques [30, 91, 134] portant sur le facteur Lamb-Mössbauer de l'étain métallique sont nombreuses et les valeurs rapportées sont dispersées (voir tableau 1-6). Le tableau présente également quelques températures de Debye fluctuant autour de 138 K, ce qui correspond à un

facteur Lamb-Mössbauer de 0,058 à 300 K. Les valeurs déterminées par Hohenemser étant considérées comme les plus précises on considèrera par exemple la valeur de $f = 0,039$ pour β -Sn à 300 K [3, 91, 117-119].

	T (K)	facteur f	θ_D (K)	Références
β -Sn	300	0,01-0,085	135-142	[1, 15, 18, 29, 31, 38, 91, 101, 119, 134]
	77	0,36-0,46		
	4,2	0,71-0,75		
Cu ₃ Sn	300	0,353/SnO ₂	224	[45, 47]
Cu ₆ Sn ₅	300	0,414/SnO ₂		[47]
SnO	300	0,12-0,35	203-229	[18, 24, 25, 31, 54, 59]
	77	0,23-0,74		
	4,2	0,81		
SnO ₂	300	0,398-0,69	306-307	[15, 18, 31, 38, 54, 135, 136]
	77	0,515-0,7		
	4,2	0,87-0,885		
SnO ₂ ,xH ₂ O	295	0,12-0,17	159-172	[31]
	4,2	0,75-0,77		
SnCl ₄ ,5H ₂ O	300	0,008		[18]
	77	0,21		
SnCl ₂ ,2H ₂ O	300	<0,02		
	77	0,15		

Tableau 1-6 : Données de la littérature des facteurs Lamb-Mössbauer et température de Debye des composés d'étain à différentes températures.

Les données bibliographiques du facteur Lamb-Mössbauer pour les alliages Cu-Sn sont rares (tableau 1-6). Si l'on suppose que l'introduction d'une faible quantité d'étain dans le réseau CFC du cuivre (phase α) ne modifie pas les propriétés dynamiques des atomes du cuivre, on peut envisager que le facteur Lamb-Mössbauer de ces alliages reste proche de celui du cuivre. Arriolat et Cranshaw ont déterminé une même température de Debye de 224 K pour le cuivre contenant de l'étain à l'état d'impureté ainsi que pour Cu₃Sn, ce qui correspond à un facteur Lamb-Mössbauer de 0,34 [45]. On trouve également dans la littérature les facteurs Lamb-Mössbauer des deux intermétalliques Cu₃Sn et Cu₆Sn₅, déterminés par rapport à l'oxyde stannique [47].

D'une manière générale les oxydes SnO et SnO₂ de l'étain ont été étudiés exhaustivement. Le tableau 1-6 résume les valeurs du facteur Lamb-Mössbauer et de quelques températures de Debye pour les principaux oxydes d'étain. Notons, à nouveau, la grande dispersion pouvant être observée sur les valeurs rapportées. L'oxyde hydraté, SnO₂,xH₂O, a quant à lui été peu étudié, il se distingue par un facteur f plus bas qu'à l'état anhydre.

Contrairement à l'étain et ses oxydes, peu de données bibliographiques concernant les facteurs Lamb-Mössbauer des sels d'étain sont disponibles, tableau 1-6. Ainsi, à notre connaissance, les facteurs Lamb-Mössbauer de composés tels que $\text{Sn}_{21}\text{O}_6\text{Cl}_{16}(\text{OH})_{14}$ ou $(\text{Sn}_3\text{O}(\text{OH})_2\text{SO}_4)$ n'ont pas encore été déterminés.

Les données du tableau 1-6 montrent clairement qu'à température ambiante les facteurs Lamb-Mössbauer peuvent être très différents d'un composé d'étain à l'autre. A basse température, les facteurs Lamb-Mössbauer sont augmentés comme attendu (voir relation i-8) et les différences entre les composés sont réduites, d'où l'intérêt des analyses Mössbauer à basse température.

II. TECHNIQUES ET MATERIAUX

Dans cette section, seront présentées succinctement les différentes techniques d'analyse employées dans ce travail. Nous donnerons ensuite toutes les informations relatives à la nature des matériaux que nous étudierons dans la section III. Il s'agira notamment de donner leurs provenances ou les méthodes d'élaboration ainsi que leurs caractéristiques morphologiques et cristallographiques.

II-1. TECHNIQUES D'ANALYSES

Un objectif de notre travail est de développer et d'améliorer les outils nécessaires à l'étude de la dégradation de l'étain et de ses alliages exposés aux atmosphères corrosives. Une approche multi-analytique s'avère nécessaire pour ce type d'étude. L'expérience du laboratoire a montré que la Spectroscopie Mössbauer (SM) peut jouer un rôle principal dans l'étude des composés de l'étain. Les techniques d'analyses associées à la Spectroscopie Mössbauer pour caractériser et identifier les produits de corrosion seront la Diffraction de Rayons X (DRX), la Microscopie Electronique à Balayage (MEB) et la Spectroscopie Infrarouge à Transformée de Fourier (IRTF). Toutes ces techniques présentent l'avantage de permettre des analyses non-destructives qui peuvent donc être menées sur un même échantillon. Par conséquent, les résultats peuvent être comparés avec plus de fiabilité.

Lors des essais de corrosion atmosphérique en extérieur, les quantités de métaux dispersés en raison de la solubilisation des produits de corrosion par les pluies seront déterminées par polarographie. Les cinétiques de corrosion seront quant à elles suivies par analyse gravimétrique après dissolution chimique des couches de corrosion.

II-1-1. Spectroscopie Mössbauer

La spectroscopie Mössbauer est une technique nucléaire basée sur l'émission (ou l'absorption) résonante des rayonnements gamma par un noyau d'un atome lié dans un réseau. C'est une technique sélective puisque seuls sont détectés les composés contenant le même isotope que la source Mössbauer. L'acquisition d'un spectre peut se faire en transmission ou en réflexion. En transmission, pour poudre ou film mince, la densité en isotope Mössbauer dans l'échantillon - dans notre cas en atomes d'étain - doit être adaptée en fonction de la réponse Mössbauer (facteur Lamb-Mössbauer) et de la température d'analyse. En mode de réflexion - adapté à l'analyse non-destructive de surface - la profondeur analysée dépend de la nature du rayonnement détecté. La détection des électrons de conversion (mode CEMS) permet d'explorer principalement la proche surface alors que la détection des photons X (mode CXMS) permet

d'atteindre des couches plus profondes. L'analyse de surface à températures variables sera développée dans le chapitre 2.

La figure I-5 illustre le dispositif expérimental utilisé en mode de transmission. Il comporte trois éléments essentiels, une source radioactive ^{119m}Sn d'une activité initiale de 10 mCi, un compteur proportionnel à gaz (Kr ou Xe) et une chaîne électronique permettant le traitement du signal. Le rôle de chacun des éléments de ce montage a été largement décrit dans les ouvrages de spectroscopie Mössbauer, voir par exemple [3, 9, 13].

Pour les analyses réalisées à basse température, le cryostat Janis CCS 850, fonctionnant à circuit fermé d'hélium et permettant de choisir la température de mesure entre 15 et 300 K, a été utilisé. Le compteur à gaz développé dans le chapitre 2 a été conçu pour ce même cryostat sans aucune modification géométrique de ce dernier, excepté sur la partie amovible qui abrite l'absorbeur.

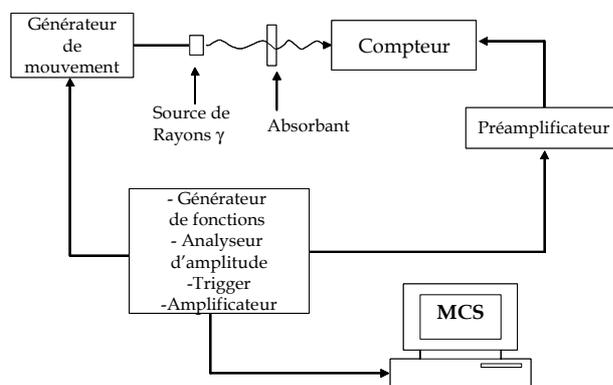


Figure 1-5 : Dispositif expérimental pour la spectroscopie Mössbauer en mode de transmission.

II-1-2. Spectroscopie infrarouge

La spectroscopie Infrarouge est une méthode d'analyse structurale non destructive basée sur l'absorption d'un rayonnement infrarouge dans la matière, qui affecte les niveaux énergétiques des liaisons interatomiques. Adaptée à l'analyse des matériaux amorphes et cristallins, elle permet d'identifier les modes de vibrations au sein d'une molécule. Le spectre obtenu est constitué de bandes d'absorption dont la position et l'intensité sont caractéristiques de modes vibrationnels propres.

Deux spectromètres ont été utilisés dans ce travail, le NICOLET 710 FTIR (225-4000 cm^{-1}) pour les analyses en transmission et le Varian 4100 FT-IR (400-4000 cm^{-1}) pour l'analyse des surfaces des échantillons de la campagne d'exposition extérieure (Chapitre 3). Les deux spectromètres sont équipés d'accessoires pour l'analyse de surface en réflexion spéculaire RS16 et RS80 utilisés respectivement pour des analyses à 16° et 80° par rapport à la normale de l'échantillon. Les pastilles analysées en transmission, contiennent de 1 à 3 mg de matière à

analyser dispersée uniformément dans 300 mg de nitrure du bore anhydre. Tous les spectres présentés ont été obtenus par accumulation de 128 balayages successifs de longueur d'onde avec une résolution de 4 cm⁻¹.

II-1-3. Diffraction de rayons X

Cette technique, également non destructive, est basée sur la détection des rayons X diffractés par les plans cristallins du réseau selon la loi de Bragg. Elle est par conséquent bien adaptée aux phases cristallines dont elle permet une identification fiable et rapide par comparaison des positions et intensités des pics de diffraction avec des données de références tabulées dans les fiches JCPDS. Dans ce travail, la diffraction des rayons X est employée essentiellement dans le but d'identifier les phases, examiner leur cristallinité et occasionnellement pour estimer la taille de cristallites.

Le diffractomètre utilisé est le Bruker D8 équipé d'un détecteur à semi-conducteur à dispersion d'énergie (SOL-X) ou d'un détecteur à scintillations et d'une anticathode de cobalt permettant de travailler avec la radiation monochromatique de la raie Co-K α_1 ($\lambda = 0,178897$ nm). L'analyse des composés sous forme de poudre a été réalisée en configuration θ - 2θ . La configuration « en incidence contrôlée » a été utilisée pour l'analyse des couches de corrosion formées sur les matériaux exposés en extérieur (chapitre 3).

II-1-4. Microscopie électronique à balayage

La microscopie électronique à balayage a été utilisée principalement pour observer la morphologie des composés étudiés. Pour les composés synthétisés au laboratoire, nous avons également contrôlé leur composition élémentaire par EDS (spectromètre à dispersion d'énergie). Le microscope utilisé est le Hitachi S-2460N équipé d'un spectromètre EDS KeveX.

II-1-5. Polarographie

La polarographie est une technique d'analyse électrochimique, qui permet le dosage de cations métalliques en solution à l'état de trace. L'appareil utilisé dans ce travail est le potentiostat Polarecord 626 Metrohm connecté au stand 663 VA Metrohm. Une cellule à trois électrodes est utilisée. L'électrode indicatrice est une électrode à goutte de mercure pendante, la contre électrode est en platine et la référence est une électrode Ag/AgCl saturée en KCl. La méthode polarographique utilisée est la redissolution anodique, le principe consiste à faire précéder le tracé de la courbe du courant en fonction du potentiel, $i = f(E)$, par une

préélectrolyse à potentiel imposé, afin de préconcentrer le cation à l'électrode. La méthode comporte trois étapes :

- (a) préélectrolyse du composé à analyser
- (b) repos
- (c) redissolution anodique

Le choix de la durée de chacune de ces étapes, ainsi que des solutions utilisées comme électrolytes ou ajouts, dépend de la nature du cation à analyser. Cette technique nous a permis de doser les métaux présents dans les eaux de pluies après ruissellement sur les surfaces corrodées. Dans le cadre de cette étude, le cuivre, l'étain et le zinc ont été dosés, le tableau 1-7 résume les conditions de dosage de chacun de ces métaux. La limite de détection de ces métaux est de l'ordre du ppb.

	Cu	Zn	Sn
Solution tampon	$C_6H_8O_7, H_2O$	$HClO_4$	HCl
Solution d'ajouts	$Cu(SO_4), 5H_2O$	$Zn(NO_3)_2, 6H_2O$	$SnCl_2$
Domaine de potentiel	$[-0,25V, 0,25V]$	$[-1,25V, 1V]$	$[-0,7V, 0,15V]$
Temps de préélectrolyse	15 s	15 s	1 min
Temps de repos	15 s	15 s	30 s
Temps de redissolution	1 min	1 min	1 min

Tableau 1-7 : Conditions du dosage des cations dans les eaux de ruissellement.

II-2. MATERIAUX ETUDIÉS

Dans cette section, nous présentons les métaux et alliages utilisés lors de la campagne d'essai de corrosion en atmosphère extérieure, ainsi que des produits de corrosion susceptibles de se former en corrosion atmosphérique. Ceux-ci sont regroupés en trois familles :

- Etain et alliages métalliques
- Oxydes d'étain
- Sels d'étain

Pour chaque composé, nous précisons la méthode employée pour son élaboration ou sa provenance quand il s'agit d'un produit commercial. Nous présenterons également certaines propriétés telles que leur morphologie, leur état cristallin etc.

II-2-1. Métaux et alliages

Deux échantillons d'étain ont été étudiés, le premier sous forme de plaque d'une épaisseur de 0,5 mm, utilisé lors de la campagne d'exposition extérieure, et un second sous

forme de feuille d'environ 5 μm d'épaisseur (fournie comme échantillon référence lors de l'achat de sources Mössbauer), adapté à la détermination des paramètres Mössbauer en transmission.

Les deux bronzes CuSn9 et CuSn3Zn9 utilisés pour la campagne d'exposition extérieure ont été fournis par la société GRISET S.A[‡]. Pour leur analyse Mössbauer en transmission, nous avons procédé à une réduction de leur épaisseur par un laminage à froid suivi d'un recuit d'homogénéisation à 700°C puis d'un polissage pour obtenir une épaisseur finale de 40 μm .

Les intermétalliques Cu₃Sn et Cu₆Sn₅ ont été préparés par le GRM[§] de l'université de Gênes en Italie. La phase Cu₃Sn a été synthétisée par fusion des constituants purs en proportion appropriée sous argon, le liquide ainsi obtenu est refroidi rapidement puis revenu pendant 4 jours à 650°C. L'observation microscopique et l'analyse élémentaire (réalisées au GRM) confirment la formation de Cu₃Sn uniquement. La phase obtenue étant fragile, elle est réduite en poudre pour les analyses en spectroscopie Mössbauer en transmission à basse température. La phase Cu₆Sn₅ quant à elle n'est pas pure, elle est accompagnée d'une fraction de Cu₃Sn. D'autres alliages CuSn, de 4,45 à 20,3 % massique d'étain, ont été exclusivement utilisés pour la détermination de l'évolution des paramètres Mössbauer avec la teneur en étain. Avant l'analyse Mössbauer, ces échantillons bruts ont été laminés à froid puis homogénéisés à 700 °C.

Les données concernant la provenance, la composition élémentaire, la forme, les dimensions et des données cristallographiques de chacun de ces matériaux sont rassemblées dans le tableau 1-8. Dans ce tableau sont également données les informations concernant le cuivre, le zinc et le laiton utilisés en exposition extérieure. La diffraction des rayons X, indique que les trois métaux purs sont bien cristallisés. Les deux principales impuretés présentes dans l'étain n'ont pas d'impact majeur sur son comportement en condition atmosphériques [137]. Pour les deux bronzes monophasés, les pics de diffraction sont décalés par rapport aux pics du cuivre pur du côté des grandes distances réticulaires. Ce décalage des pics résulte de la distorsion du réseau CFC du cuivre par les éléments d'adition [48, 138]. Le décalage du principal de diffraction (111) est de l'ordre de +0,028 Å pour CuSn9 et + 0,022 Å pour CuSn3Zn9. Signalons que le décalage est plus important pour CuSn9 que pour CuSn3Zn9 à cause des différences de taille entre les atomes d'étain et du zinc par rapport au cuivre. Comme nous le verrons au paragraphe III-1-2, ce décalage de pics de diffraction va dans le sens des propriétés dynamique de ces alliages (facteur f).

[‡] Griset S.A. : Groupe DIEHL Metall, Villers Saint Paul, 60870, France.

[§] GRM : Gruppo di Ricerca in Metallurgia, Université de Gênes, Italie (Dr Paolo Piccardo).

	Origine	% massique	Forme et dimensions	N° de fiche JCPDS, type et paramètres du réseau (Å)
β -Sn	Goodfellow	Sn : 98,8 Sb : 1,1 Zn < 0,07	feuille, épaisseur : 5 μ m plaque, épaisseur : 0,5 mm	<u>00-004-0673</u> , quadratique, $a^1 = 5,83100$, $c^1 = 3,18200$ $a^* = 5,8310$, $c^* = 3,1820$
Cu	KME France**	99,8	Plaque, épaisseur : 1 mm	<u>01-085-1326</u> , CFC, $a^1 = 3,61510$, $a^* = 3,6140$
Zn	Goodfellow	99,9	Plaque, épaisseur : 1 mm	<u>00-004-0831</u> , hexagonal, $a^1 = 2,6650$, $b^1 = 4,9470$ $a^* = 2,6650$, $b^* = 4,9443$
CuSn9	Griset S.A.	Sn : 8,22, Zn < 0,07	Plaque, épaisseur : 0,7 mm	<u>01-085-1326</u> , CFC, $a^* = 3,6675$
CuSn3Zn9	Griset S.A.	Sn : 2,48 Zn : 9,42	Plaque, épaisseur : 0,5 mm	<u>01-085-1326</u> , CFC, $a^* = 3,6504$
Cu ₃ Sn	GRM††	Sn : 37,6	Poudre micrométrique	<u>03-065-5721</u> , orthorhombique, $a^1 = 5,5290$, $b^1 = 47,7500$, $c^1 = 4,3230$, $a^* = 5,5227$, $b^* = 47,7609$, $c^* = 4,3325$
Cu-Sn	KME France	Sn : 4,4-20,3	lingot	-
CuZn33	KME France	Zn : 33	Plaque, épaisseur : 0,4 mm	<u>01-085-1326</u> , CFC, $a^* = 3,6975$

Tableau 1-8 : Informations relatives à l'étain et ses alliages, les paramètres de maille indiqués sont les valeurs expérimentales (*) et celles de la fiche JCPDS (1).

II-2-2. Oxydes d'étain

Notre étude porte sur l'oxyde stanneux, SnO, et trois types d'oxydes stanniques que nous appellerons : SnO₂^C, SnO₂^{ox} et SnO₂.nH₂O. Les deux oxydes SnO et SnO₂^C proviennent du commerce tandis que SnO₂^{ox} et SnO₂.nH₂O ont été synthétisés en laboratoire. SnO₂^{ox} est obtenu par simple oxydation thermique sous air de SnO à 1400° C pendant 15 h. L'oxyde hydraté SnO₂.nH₂O est obtenu par chimie douce en suivant la procédure décrite par Melghit et al. [139]. Celle-ci consiste à dissoudre 5 g de SnCl₂.2H₂O dans 800 mL d'eau ultrapure, par agitation à température ambiante et pendant 48h. Après décantation et rinçage, le gel ainsi obtenu est séché à l'air ambiant. Une fois sec, le produit obtenu durcit et forme une couche compacte au fond du bêcher qui est ensuite grattée et broyée dans un mortier. L'analyse infrarouge indique la présence de molécules d'eau structurale. Une analyse thermogravimétrique met en évidence une perte de masse continue jusqu'à 500°C. Au-delà de cette température la masse reste constante et représente 83,1% de la masse initiale. Ce comportement, qui n'est pas un comportement standard de déshydratation, a récemment été présenté par Ho et al qui assument que seules les molécules H₂O sont évaporées lors du chauffage [140]. Si l'on se place dans cette hypothèse nous obtenons pour le taux d'hydratation une valeur de n = 1,7 très proche de celle obtenue par Melghit et al [139]. Il nous semble toutefois délicat de retenir une telle conclusion

** KME France : filiale du groupe KMN Germany, Courbevoie, 92411

†† GRM : Gruppo di Ricerca in Metallurgia, Université de Gênes, Italie (D^r Paolo Piccardo).

sans étude plus approfondie. Les quatre oxydes sont sous forme de poudre, leurs provenances, compositions et certaines données cristallographiques sont résumées dans le tableau 1-9.

	Origine	% at.	Forme et dimensions	N° de fiche JCPDS, type et paramètres du réseau (Å)
SnO	Ventron	99,5	Poudre 2-10 µm	<u>01-085-0423</u> , quadratique, $a^1 = 3,79860$, $c^1 = 4,84080$ / $a^* = 3,7984$, $c^* = 4,8293$
SnO ₂ ^C	Prolabo	99,9	Poudre 100-200 µm	<u>00-041-1445</u> , quadratique, $a^1 = 4,73820$, $c^1 = 3,18200$ / $a^* = 4,7336$, $c^* = 3,1844$
SnO ₂ ^{ox}	Synthèse	99,5	Poudre 1-2 µm	$a^* = 4,7382$, $c^* = 3,1865$
SnO ₂ .nH ₂ O	Synthèse	-	Poudre 2-4 nm	$a^* = 4,7664$, $c^* = 3,2011$

Tableau 1-9 : Informations relatives aux oxydes d'étain. Les paramètres de maille indiqués sont les valeurs expérimentales (*) et celles de la fiche JCPDS (1).

L'observation au microscope électronique permet d'accéder à la morphologie des oxydes. Les images MEB de la figure I-6 de (a) à (d), montrent les oxydes SnO, SnO₂^C, SnO₂^{ox} et SnO₂.nH₂O respectivement. Dans le cas de SnO (a), les grains ont une forme parallélépipédique très marquée, avec une dimension plus petite (~1 µm) que les deux autres (~10 µm). L'oxyde stannique commercial (b) est constitué de petites particules d'un diamètre moyen de l'ordre de 200 nm alors que celui de synthèse est principalement formé de particules micrométriques (c). Dans le cas de SnO₂.nH₂O les particules ont également une taille apparente micrométrique, mais avec une structure d'éponge laissant penser qu'il s'agit d'agrégats de particules plus petites.

L'analyse par diffraction des rayons X (figure I-7), montre que les oxydes SnO, SnO₂^C et SnO₂^{ox} sont bien cristallisés. Signalons que le diffractogramme de SnO indique la présence d'une impureté d'étain IV attribué à l'oxydation en contact de l'air ambiant. Les pics de diffraction de SnO₂^C sont légèrement plus larges que ceux de SnO₂^{ox}, ce qui reflète bien leur différence de granulométrie. Les pics de diffraction de SnO₂.nH₂O sont centrés sur ceux des oxydes cristallisés, mais ils sont très larges avec de faibles intensités comme cela a été rapporté par plusieurs auteurs [139, 140]. Ce type d'élargissement est généralement interprété par une taille de cristallite de l'ordre du nm, ainsi qu'un désordre dans le réseau cristallin [141]. Dans le cas présent, une taille moyenne de cristallite de 2 nm a été déterminée par la méthode de Scherrer. Les grains observés en MEB, ne représente donc pas la taille des cristallites.

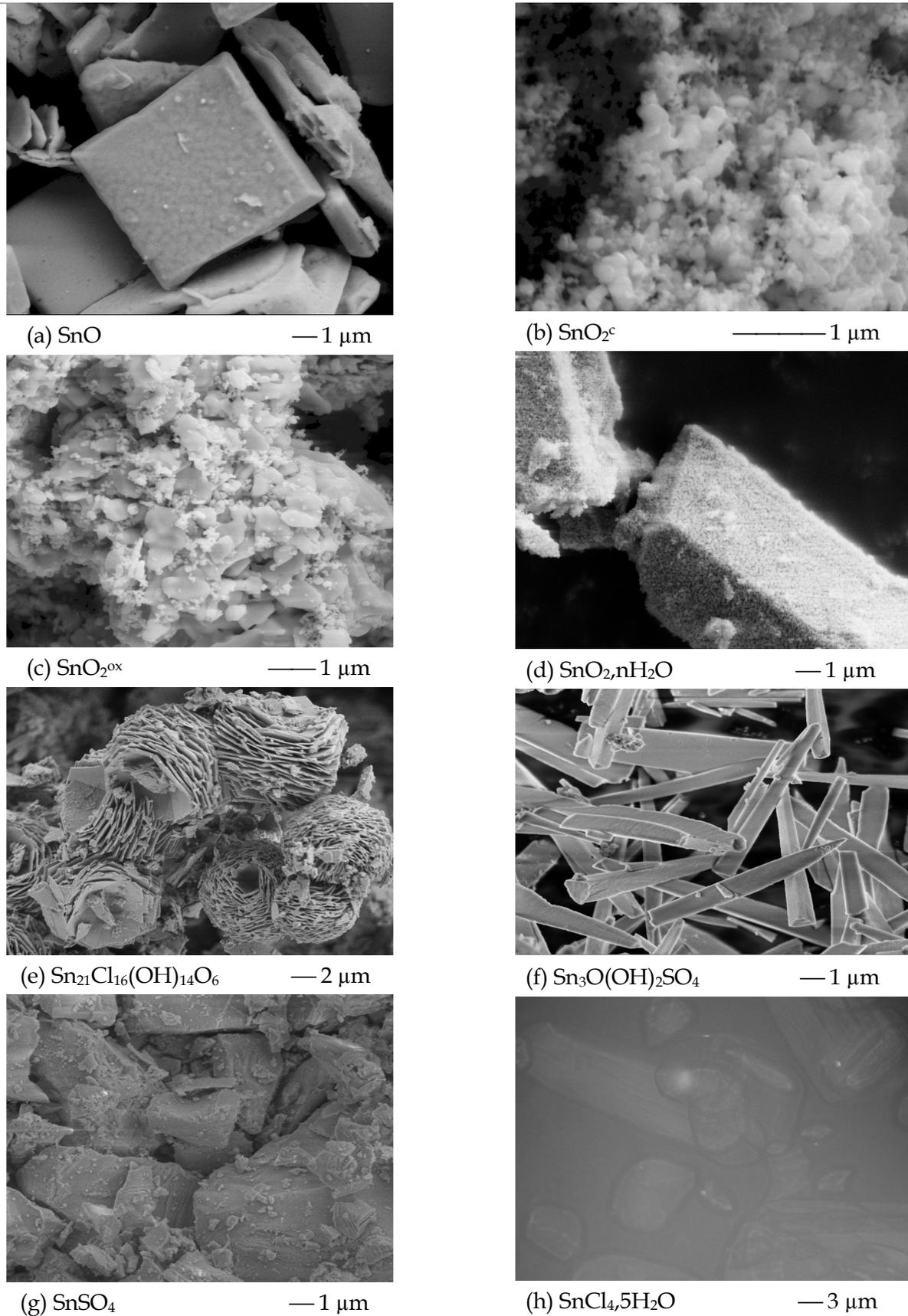


Figure 1-6 : Image MEB des composés (a) SnO , (b) SnO_2^c , (c) SnO_2^{ox} (d) $\text{SnO}_2, n\text{H}_2\text{O}$, (e) $\text{Sn}_{21}\text{Cl}_{16}(\text{OH})_{14}\text{O}_6$, (f) $\text{Sn}_3\text{OSO}_4(\text{OH})_2$, (g) SnSO_4 et (h) $\text{SnCl}_4, 5\text{H}_2\text{O}$.

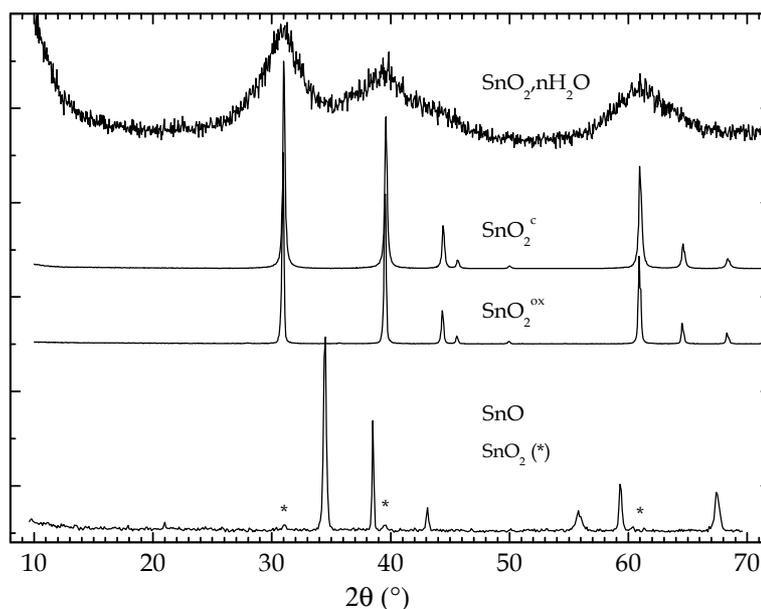


Figure 1-7 : Diffractogrammes X obtenus pour les oxydes SnO , SnO_2^c , SnO_2^{ox} et $\text{SnO}_2.n\text{H}_2\text{O}$.

II-2-3. Sels d'étain

Quatre sels d'étain sont présentés dans cette partie, il s'agit du sulfate SnSO_4 , de l'oxy-hydroxysulfate $\text{Sn}_3\text{O}(\text{OH})_2\text{SO}_4$, du chlorure hydraté $\text{SnCl}_4.5\text{H}_2\text{O}$ et de l'oxy-hydroxychlorure $\text{Sn}_{21}\text{Cl}_{16}(\text{OH})_{14}\text{O}_6$ qui sera parfois appelé par le nom du minéral correspondant : abhurite.

Le sulfate SnSO_4 et le chlorure $\text{SnCl}_4.5\text{H}_2\text{O}$ sont de source commerciale, tandis que l'oxy-hydroxysulfate et l'oxy-hydroxychlorure ont été synthétisés électrochimiquement en utilisant un montage à trois électrodes dont l'électrode de travail est une plaque d'étain. La contre-électrode est une grille circulaire en Pt, tandis qu'une électrode Ag/AgCl est utilisée comme référence. La plaque d'étain (35 cm^2) est préalablement polie mécaniquement avec du papier Si-C de grade 1000. Les électrolytes utilisés ainsi que les conditions expérimentales sont décrits dans le tableau 1-10.

		$\text{Sn}_3\text{O}(\text{OH})_2\text{SO}_4$	$\text{Sn}_{21}\text{Cl}_{16}(\text{OH})_{14}\text{O}_6$
Electrolytes	Nature	Na_2SO_4	NaCl
	Concentration	0,5 M	2 M
	pH initial	6,6	6,6
Paramètres	Densité du courant d'oxydation	0,1 $\text{mA}\cdot\text{cm}^{-2}$	0,1 $\text{mA}\cdot\text{cm}^{-2}$

Tableau 1-10 : Conditions expérimentales de synthèse de l'oxy-hydroxysulfate et l'oxy-hydroxychlorure d'étain.

La synthèse est réalisée à température ambiante en imposant une densité de courant d'oxydation de 0,1 mA.cm⁻² sur l'électrode de travail. A la fin de la synthèse, la plaque d'étain est dans les deux cas recouverte d'une couche de corrosion grisâtre. Cette couche de corrosion est ensuite rincée, séchée à l'air ambiant et extraite mécaniquement pour être analysée. Les quatre composés sont sous forme de poudre, leurs origines, compositions, formes et certaines données cristallographiques sont résumées dans le tableau 1-11.

	Origine	% at.	Forme et dimensions	N° de fiche JCPDS, type et paramètres du réseau (Å)
SnSO ₄	Acros	99	Poudre : 1-10 (µm)	<u>01-070-1428</u> , orthorhombique, a ¹ = 8,79900, b ¹ = 5,31900, c ¹ = 7,11500/a* = 8,7984, c* = 5,3191, c* = 7,1131
SnCl ₄ .5H ₂ O	Acros	98	Poudre : 30-100 (µm)	<u>00-031-1395</u> , monoclinique, a ¹ = 12,29300 b ¹ = 10,03400, c ¹ = 8,70330, β ¹ = 103,83 / a* = 12,302, b* = 10,042, c* = 8,692690, β* = 103,88°
Sn ₃ O(OH) ₂ SO ₄	Synthèse	-	Poudre : 0.5-5 (µm)	<u>00-072-0421</u> , orthorhombique, a ¹ = 4,9830, b ¹ = 13,1280, c ¹ = 12,2140 / a* = 4,9807, b* = 13,0913, c* = 12,1799
Sn ₂₁ Cl ₁₆ (OH) ₁₄ O ₆	Synthèse	-	Poudre : 1-10	<u>00-039-0314</u> , rhomboédrique, a ¹ = 10,01750, c ¹ = 44,01400 / a* = 10,024, c* = 44,072 (hexagonal)

Tableau 1-11 : Informations relatives aux sels d'étain SnSO₄, Sn₃OSO₄(OH)₂, SnCl₄.5H₂O et Sn₂₁Cl₁₆(OH)₁₄O₆. Les paramètres de maille indiqués sont les valeurs expérimentales (*) et celles de la fiche JCPDS (°).

La figure I-8 présente les diffractogrammes X obtenus pour ces composés. L'analyse par diffraction des rayons X montre que le sulfate SnSO₄, dont la fiche fournisseur annonce une pureté de 99%, contient une quantité non négligeable d'une impureté bien cristallisée, Sn₂OSO₄, (JCPDS 01-076-1024).

Le diffractogramme de l'abhurite, Sn₂₁Cl₁₆(OH)₁₄O₆, montre que le produit est bien cristallisé et qu'aucune impureté cristalline n'est observée. Les positions des pics correspondent à celles de la fiche JCPDS N° 00-039-0314, d'un composé obtenu à partir du lingot d'étain, qui en a permis la découverte en 1985. Le minéral correspondant tel que découvert, a séjourné environ un siècle au fond de la mer rouge près de la région de « Sham Abhur », d'où l'attribution de son nom : abhurite. Notons que les auteurs de la découverte, Matzko et al [74], avaient déterminé une structure cristalline rhomboédrique et une stoechiométrie correspondant à la formule Sn₃O(OH)₂Cl₂. Une étude récente réalisée sur des mono-cristaux a montré que le réseau cristallin de l'abhurite est bien rhomboédrique mais que la formule exacte est Sn₂₁Cl₁₆(OH)₁₄O₆ [75]. Les diffractogrammes obtenus pour les autres composés montrent qu'ils sont également bien cristallisés et ne contiennent aucune impureté cristalline.

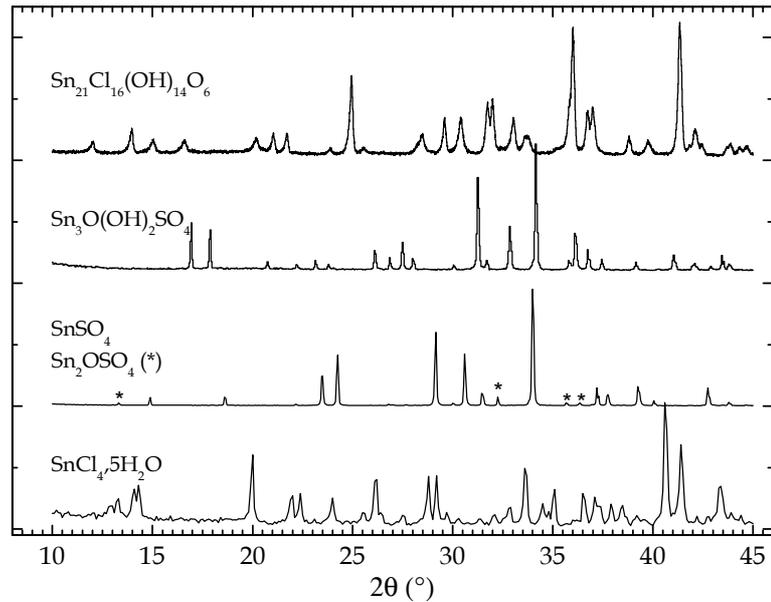


Figure 1-8 : Diffractogrammes X des sels d'étain $\text{SnCl}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$, SnSO_4 , $\text{Sn}_3\text{OSO}_4(\text{OH})_2$ et $\text{Sn}_{21}\text{Cl}_{16}(\text{OH})_{14}\text{O}_6$.

L'observation au microscope électronique montre que ces sels sont tous composés de grains micrométriques dont la forme est différente d'un composé à l'autre :

- $\text{Sn}_{21}\text{Cl}_{16}(\text{OH})_{14}\text{O}_6$: les particules sont formées de feuilles minces de 100 à 200 nm d'épaisseur assemblées sous forme de sphères de 5 à 10 micromètres (figure 1-6-e).
- $\text{Sn}_3\text{OSO}_4(\text{OH})_2$: les particules ont la forme d'aiguilles de quelques microns de longueur et d'un diamètre moyen de 0,5 μm (figure 1-6-f).
- SnSO_4 : particules de plusieurs micromètres de diamètre moyen (figure 1-6-g).
- $\text{SnCl}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$: particules de plusieurs micromètres de diamètre moyen (figure 1-6-h).

III. RESULTATS ET DISCUSSIONS

Le principal but de cette étude est de compléter les données de la littérature concernant les paramètres Mössbauer des alliages Cu-Sn et des composés d'étain susceptibles de se former en corrosion atmosphérique. Soulignons que si l'étude de certains composés étudiés dans la littérature est reprise ici c'est afin d'apporter un complément d'informations. A l'opposé, certains composés -chlorure, sulfate- seront étudiés pour la première fois.

Ainsi nous avons étudié les deux principaux oxydes SnO et SnO₂, les deux sulfates SnSO₄ et Sn₃OSO₄(OH)₂ et enfin les deux chlorures SnCl₄·5H₂O et Sn₂₁Cl₁₆(OH)₁₄O₆. Nous avons également procédé à la caractérisation de deux nuances de bronzes, CuSn9 et CuSn3Zn9. Par ailleurs nous avons tenté la synthèse d'intermétalliques du diagramme Cu-Sn par fusion, suivie de traitements thermiques rapportés dans la littérature [142]. Les produits obtenus sont souvent un mélange de plusieurs intermétalliques. Néanmoins, nous avons obtenu l'intermétallique Cu₃Sn à l'état monophasé, pour lequel une étude complète sera présentée.

En corrosion humide, l'oxyde d'étain (IV) est souvent annoncé comme étant hydraté ou amorphe. Une étude comparative a donc été réalisée entre trois types d'oxydes d'étain (IV) : le premier d'origine commerciale, SnO₂^c, le second est obtenu par oxydation thermique de SnO, SnO₂^{ox}, et le troisième synthétisé par voie de chimie douce, SnO₂·xH₂O. Par ailleurs, nous avons synthétisé électrochimiquement deux composés, à savoir Sn₃OSO₄(OH)₂ et Sn₂₁Cl₁₆(OH)₁₄O₆.

III-1. ETAIN ET ALLIAGES

L'étude Mössbauer de l'étain et des alliages Cu-Sn-Zn est motivée par deux raisons principales : d'abord parce que le spectre Mössbauer est souvent constitué d'une composante du substrat en plus des composantes liées aux produits de corrosion, la deuxième raison tient de la possibilité d'une modification de la composition superficielle de l'alliage suite à la corrosion sélective d'un élément donné [46, 143, 144]. En principe, une éventuelle modification de la composition de l'alliage devrait se traduire par une variation des paramètres Mössbauer, dont il est important de déterminer l'ordre de grandeur.

La possibilité d'accéder à l'interface substrat/couche de corrosion au travers de la couche de corrosion par analyse en mode CEMS présente un intérêt indéniable. La détection des modifications de cette interface ne pourra toutefois être effective que si les variations des paramètres Mössbauer se révèlent suffisantes.

III-1-1. Paramètres hyperfins

Les spectres Mössbauer obtenus en transmission à différentes températures, pour les différents substrats dont on examinera le comportement en corrosion atmosphérique (Sn, CuSn9, CuSn3Zn9), sont représentés sur la figure 1-9. Il s'agit de singulets fins, que l'on retrouvera sur tout le domaine de température étudié. De même, l'emploi d'un singulet permet un ajustement satisfaisant de la phase intermétallique Cu₃Sn. Les paramètres hyperfins correspondant à ces spectres sont regroupés dans le tableau 1-12.

	T (K)	δ (mm.s ⁻¹)	Γ (mm.s ⁻¹)	$\frac{d\delta}{dT}$ (mm.s ⁻¹ .K ⁻¹)	M _{eff} (u)
β -Sn	300	2,553 ₃	0,91 ₁	$-1,7_3 \cdot 10^{-4}$	246 ₄₄
	20	2,594 ₃	1,240 ₁		
CuSn9	295	1,713 ₃	0,94 ₁	$-2,2_6 \cdot 10^{-4}$	193 ₅₃
	15	1,759 ₂	1,14 ₁		
CuSn3Zn9	300	1,703 ₇	0,80 ₁	$-2,8_8 \cdot 10^{-4}$	149 ₄₅
	20	1,762 ₅	0,93 ₁		
Cu ₃ Sn	300	1,753 ₅	1,13 ₁	$-3,0_7 \cdot 10^{-4}$	139 ₃₃
	20	1,810 ₆	1,25 ₁		

Tableau 1-12 : Paramètres hyperfins obtenus, aux températures indiquées, pour de l'étain métallique, les bronzes CuSn9, CuSn3Zn9 et l'intermétallique Cu₃Sn. Le chiffre en indice indique l'écart-type sur le dernier chiffre significatif.

Les valeurs de déplacement isomérique obtenues pour l'étain sont situées au milieu du domaine de valeurs rapportées dans la littérature (tableau 1-1). Dans le cas des bronzes, CuSn9 et CuSn3Zn9, les déplacements isomériques sont également cohérents avec les 2 séries de données de la littérature précédemment citées [43, 44]. Toutefois, en raison des écarts observés au niveau de ces données bibliographiques datant des débuts de la mise en place de la technique Mössbauer, il nous a semblé opportun de balayer le diagramme de phase Cu-Sn afin de définir clairement les domaines de variation du déplacement isomérique de l'étain selon la teneur en étain de l'alliage.

Trois séries d'échantillons ont ainsi été intégrées dans cette étude, une série de bronzes commerciaux à teneur en étain inférieure ou égale à 9% massique, une série de bronzes à teneur inférieure ou égale à 20% massique spécialement dédiée à cette étude, et enfin les solutions solides intermédiaires (voir § II-2-1). Ils contiennent tous une seule phase d'étain, hormis l'intermétallique η (61 %massique en Sn) qui est accompagné d'une fraction de phase ϵ .

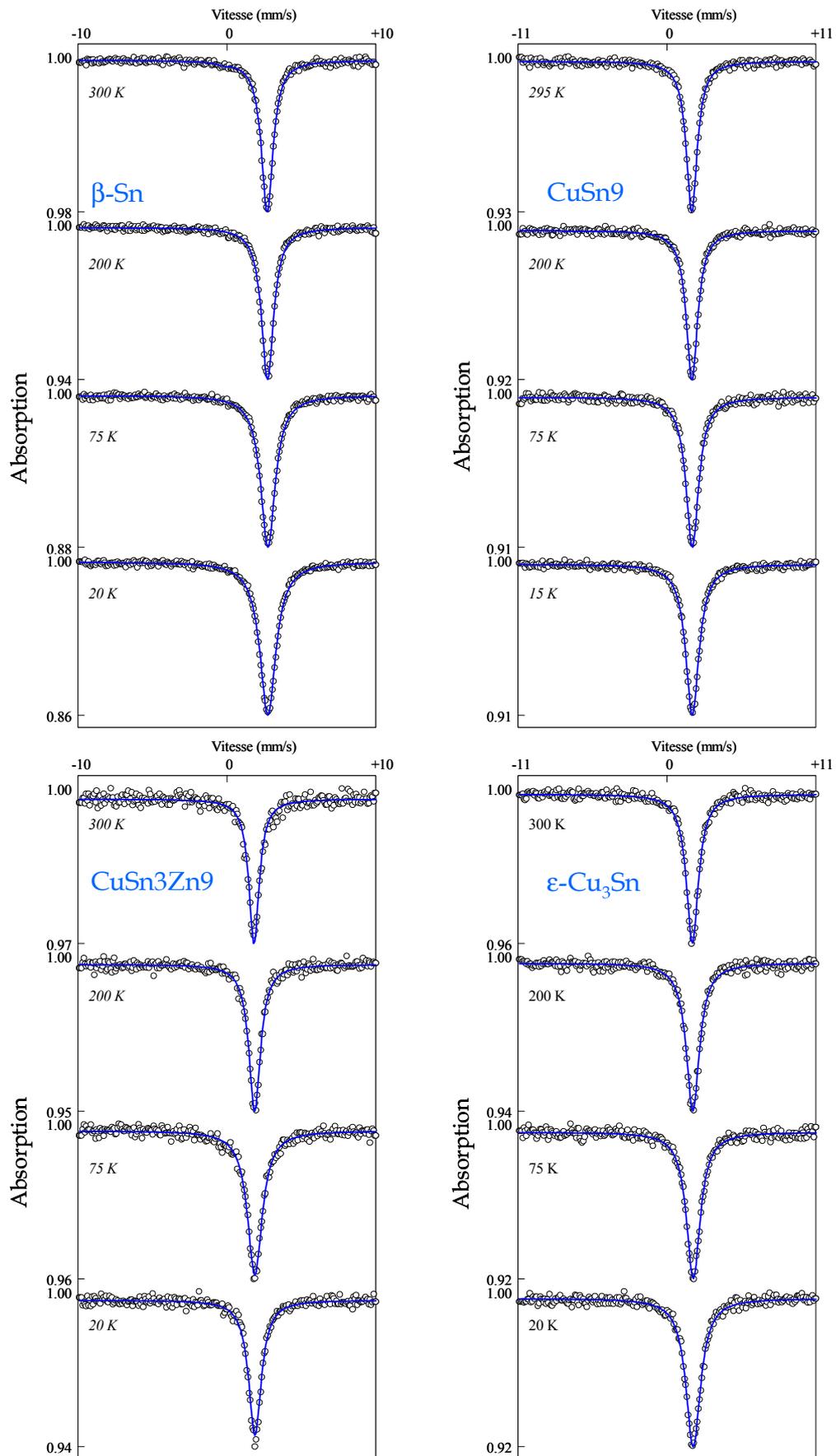


Figure 1-9 : Spectres Mössbauer en transmission à 300K de l'étain métallique, des bronzes CuSn9, CuSn3Zn9 et de l'intermétallique Cu₃Sn.

Ne se prêtant pas tous à une étude en transmission, ces composés ont été analysés en Mössbauer directement sous leur forme de substrat massif en mode CEMS. Ce mode d'analyse limite dans un premier temps l'étude à la température ambiante. Le déplacement isomérique de l'intermétallique η (Cu_6Sn_5) a été déterminé par ajustement du spectre du matériau biphasé ($\eta + \epsilon$) à l'aide de 2 sous-spectres dont celui de la phase ϵ , avec ses paramètres contraints. La variation du déplacement isomérique en fonction de la teneur en étain est représentée sur la figure 1-10, à laquelle nous avons rajouté les données bibliographiques présentées au paragraphe I-2-1.

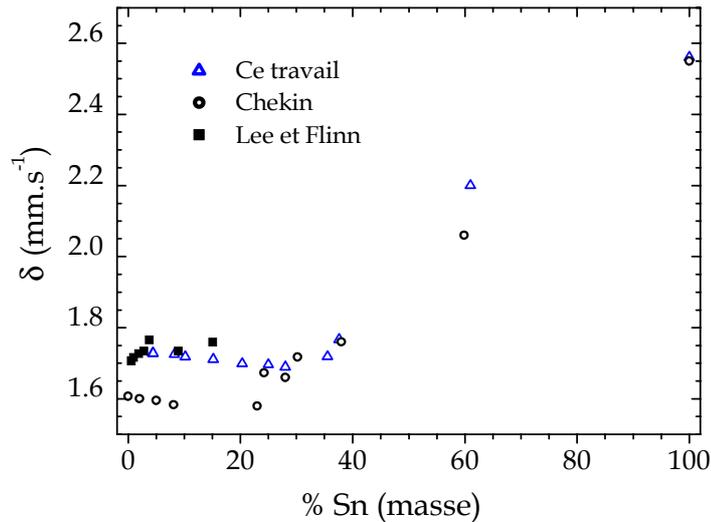


Figure 1-10 : Variation avec la teneur en étain du déplacement isomérique des alliages Cu-Sn, sources et absorbeurs à la même température.

Nos résultats recouvrent, et la tendance observée par Chekin et al pour les fortes teneurs en étain [44], et les données de Lee et al [43]. Nous confirmons par ailleurs ce que suggèrent les résultats de certains auteurs, soit la faible sensibilité du déplacement isomérique à la concentration en étain dans le domaine α du diagramme Cu-Sn (< 20 % massique) [43, 46]. Les phases intermétalliques ϵ (Cu_3Sn) et η (Cu_6Sn_5) fréquemment rencontrées et plus riches en étain, possèdent quant à elles des déplacements isomériques plus élevés. Elles pourront donc être distinguées plus aisément de la phase α . En raison des contraintes d'échantillon qu'impose une étude thermique en transmission, nous avons limité notre étude à la phase Cu_3Sn . L'ajustement de cette phase avec un singulet reflète un environnement électronique symétrique en accord avec la symétrie cristallographique attendue [145].

L'évolution thermique du déplacement isomérique des alliages étudiés en mode transmission est représentée dans la figure 1-11. Aucune variation brusque pouvant indiquer un changement de phase n'a été constatée entre 300 et 15 K. L'étain métallique, connu pour présenter une transformation allotropique ($\alpha \leftrightarrow \beta$) entre 233 et 286 K [146], ne montre aucun

changement de phase sur la durée de nos expériences, même après avoir balayé plusieurs fois cette plage de température.

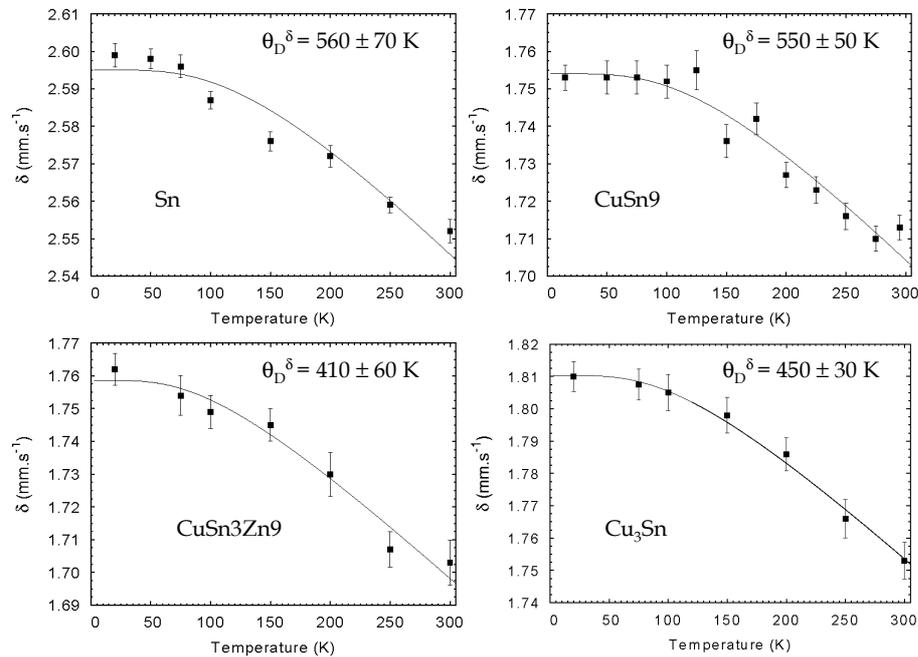


Figure 1-11 : Variation thermique du déplacement isomérique de l'étain métallique, des bronzes $CuSn_9$, $CuSn_3Zn_9$ et de l'intermétallique Cu_3Sn

Les tracés en trait plein représentent l'ajustement selon le modèle de Debye et les températures caractéristiques θ_D^δ correspondantes sont indiquées pour chaque composé. Nous reviendrons sur ce paramètre plus loin (discussion II-4). La variation linéaire aux hautes températures du déplacement isomérique, dont la pente est notée $d\delta/dT$, permet la détermination de la masse effective (tableau 1-12). Les incertitudes importantes sur les valeurs de celle-ci résultent de la relativement faible variation du déplacement isomérique avec la température (comparée à la largeur de raie naturelle), des valeurs de cet ordre de grandeur ont été rapportées pour différents composés d'étain et du fer. On notera que les masses effectives obtenues sont systématiquement supérieures à la masse molaire de l'étain. Il a été suggéré par certains auteurs que plus la masse effective est supérieure à la masse atomique de l'étain plus le caractère covalent des liaisons est marqué [23, 24]. Dans le cas présent, nos résultats sur la masse effective peuvent être interprétés en terme de degré de covalence, les liaisons de l'atome d'étain en présentent un caractère plus marqué à l'état pur que dans le cas des alliages à base de cuivre.

Signalons enfin que les largeurs à mi-hauteur de ces composés augmentent légèrement lorsque la température diminue. Toutefois, cette variation n'a pas la même amplitude d'un matériau à l'autre. Elle croît visiblement avec la teneur en étain dans chacun d'eux (figure 1-12).

Cette différence de comportement trouve son explication dans la variation de l'épaisseur effective avec la température (voir relation i-15). On observe une augmentation de la largeur de raie avec la teneur croissante en noyaux d'étain dans l'échantillon. La largeur de raie correspondant à un type d'environnement de l'étain est directement proportionnelle au facteur Lamb-Mössbauer d'une part et au nombre de noyaux d'étain d'autre part.

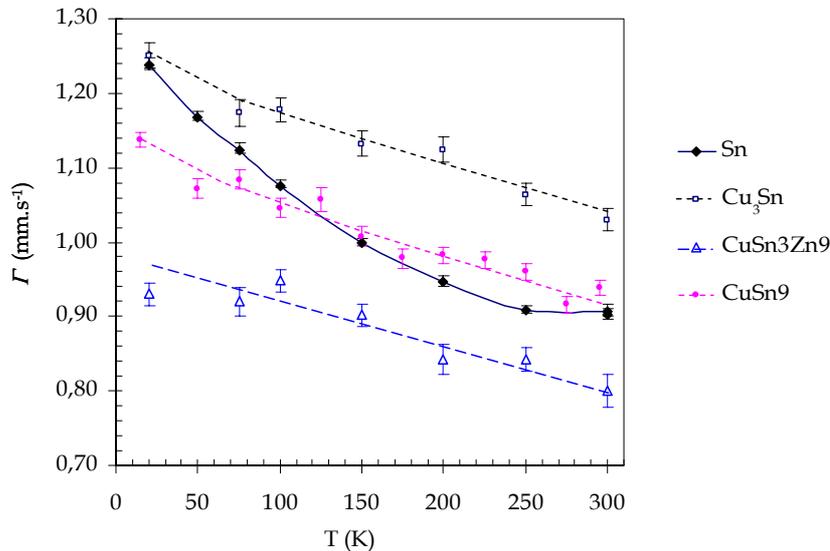


Figure 1-12 : Variation thermique de la largeur à mi-hauteur des spectres Mössbauer de l'étain métallique, des bronzes CuSn9, CuSn3Zn9 et de l'intermétallique Cu₃Sn.

Hormis pour β -Sn fourni comme échantillon référence lors de l'achat de sources Mössbauer, l'épaisseur de nos échantillons a été ajustée par amincissement de plaques, selon un même protocole, nous pouvons donc effectuer une comparaison du comportement sur cette série d'échantillons. On observe une augmentation de la largeur à mi-hauteur de CuSn9 vers Cu₃Sn, ce qui va dans le sens d'une augmentation de l'épaisseur effective.

Etant donné la faible variation de la largeur à mi-hauteur dans le domaine des températures étudiées, aucune correction d'épaisseur n'a été jugée nécessaire. Toutefois on peut insister sur le fait qu'une étude extrêmement rigoureuse nécessiterait un réajustement de l'épaisseur de l'absorbant dans différents domaines de température.

III-1-2. Facteur Lamb-Mössbauer

La méthode de la variation thermique de l'aire spectrale a été choisie pour déterminer les facteurs Lamb-Mössbauer. Nos résultats seront comparés à ceux résultant de la méthode dite "de l'absorbant noir" utilisée pour β -Sn par Hohenemser [119] et considérée comme une des plus précises [3, 91, 117, 118].

L'aire spectrale A est déterminée à différentes températures entre 15 et 300 K, sa variation logarithmique en fonction de la température permet la détermination de la température de Debye θ_D et par conséquent le facteur Lamb-Mössbauer. Cette détermination peut se faire de deux façons :

- directement par l'ajustement de la variation de l'aire d'absorption à l'aide de la formule :

$$\ln(A) = \left[\frac{-3E_R}{2k_B\theta_D} \left(1 + 4 \left(\frac{T}{\theta_D} \right)^2 \right) \int_0^{\frac{\theta_D}{T}} \frac{y dy}{\exp(-y) - 1} \right] + cte \quad (\text{i-17})$$

- ou alors à l'aide de cette même équation mais avec l'approximation des hautes températures, ce qui se traduit par la relation linéaire fréquemment utilisée :

$$\ln(A) = -\frac{6E_R}{k_B\theta_D^2} T + cte \quad (\text{i-18})$$

La deuxième méthode est plus simple, elle peut être très utile lorsque l'on ne dispose que de spectres à des températures supérieures à 77 K, ce qui est souvent le cas. Nous utiliserons ces deux méthodes afin de les comparer.

La figure 1-13 montre la variation de l'aire spectrale avec la température dans le cas de l'étain métallique, les bronzes CuSn9, CuSn3Zn9 et l'intermétallique Cu₃Sn. Les traits pleins de cette figure correspondent à l'ajustement des données expérimentales par l'équation (i-17) sans aucune approximation sur le domaine de température.

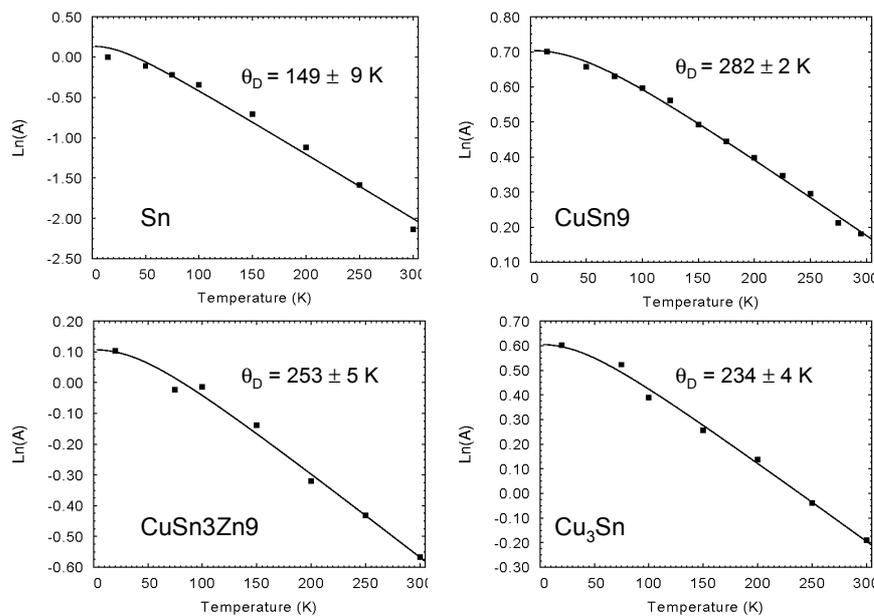


Figure 1-13 : Variation logarithmique de l'aire d'absorption en fonction de la température pour l'étain métallique, les bronzes CuSn9, CuSn3Zn9 et l'intermétallique Cu₃Sn. Les traits pleins correspondent à l'ajustement selon le modèle de Debye.

Excepté pour l'étain métallique, les données expérimentales sont parfaitement ajustées dans le modèle de Debye. Pour l'étain, l'ajustement conduit à une valeur de $\theta_D = 149 \pm 9$ K, sensiblement plus élevée que ce qui a été rapporté dans la littérature (138 K en moyenne, voir tableau 1-13). Par ailleurs, cette valeur conduit à un facteur Lamb-Mössbauer de $0,09 \pm 0,01$ à 300 K, relativement loin de la valeur référence obtenue par Hohenemser ($0,039 \pm 0,010$) [119]. La raison de cet écart est probablement liée à l'élargissement des spectres de l'étain à basse température (figure 1-12). Lorsque les points des spectres affectés par l'élargissement ne sont pas considérés dans l'ajustement, on obtient la figure 1-14 qui conduit à une température de Debye de 140 ± 3 K correspondant à un facteur Lamb-Mössbauer de 0,06 à 300 K, plus proche de la valeur référence précitée.

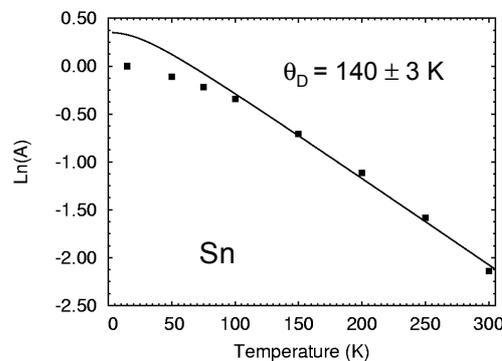


Figure 1-14 : Ajustement de la variation de l'aire d'absorption de Sn sans tenir compte des spectres Mössbauer affectés par l'élargissement.

Lorsque la deuxième méthode (approximation des hautes températures) est utilisée, une pente de $-1,03.10^{-2} \pm 0,14.10^{-2} \text{ K}^{-1}$ est obtenue, conduisant à une température de Debye de 135 ± 9 K. Cette valeur est en parfait accord avec la littérature et montre que cette méthode simplifiée peut conduire à des résultats très satisfaisants.

Nous effectuerons par la suite systématiquement cette comparaison, mais retiendrons la valeur de θ_D obtenue sans approximation pour le calcul du facteur Lamb-Mössbauer de chacun des composés étudiés, sauf en cas d'élargissement de raies. La variation du facteur Lamb-Mössbauer de l'étain avec la température est représentée dans la figure 1-15, où sont également représentées les valeurs obtenues par Hohenemser. L'écart entre les deux séries de valeurs est très faible, de l'ordre des incertitudes statistiques. Nous en concluons que la méthode des aires d'absorption, avec ou sans approximation, conduit à une détermination satisfaisante du facteur Lamb-Mössbauer.

Le tableau 1-13 regroupe les différents paramètres dynamiques déterminés pour l'étain et ses alliages. θ_D et θ_D^{app} sont les températures de Debye obtenues à partir de la variation de l'aire d'absorption respectivement sans et avec approximation aux hautes températures, θ_D^δ est la

température de Debye obtenue à partir de la variation avec la température du déplacement isomérique et enfin les facteurs Lamb-Mössbauer correspondant à θ_D sont précisés pour les températures de 300 K, 77 K et 4,2 K. Les chiffres en indice indiquent les incertitudes sur les derniers chiffres significatifs.

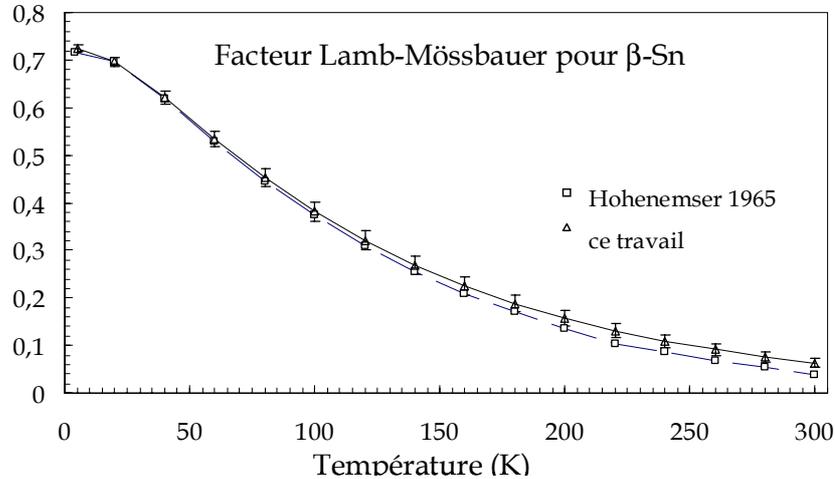


Figure 1-15 : Evolution du facteur Lamb-Mössbauer de Sn avec la température, (Δ) ce travail et (\square) les valeurs obtenues par Hohenemser [119].

	β -Sn	CuSn9	CuSn3Zn9	Cu ₃ Sn
θ_D (K)	140 ₃	282 ₂	253 ₅	234 ₄
θ_D^{app} (K)	135 ₉	287 ₉	261 ₁₄	241 ₅
θ_D^{δ} (K)	560 ₇₀	550 ₅₀	410 ₆₀	450 ₃₀
f				
300 K	0,06 ₁	0,500 ₅	0,42 ₁	0,37 ₁
77 K	0,47 ₁	0,796 ₂	0,763 ₆	0,736 ₂
4,2 K	0,72 ₁	0,852 ₁	0,837 ₃	0,825 ₃

Tableau 1-13 : Paramètres dynamiques de l'étain métallique, des bronzes CuSn9, CuSn3Zn9 et de l'intermétallique Cu₃Sn. Le chiffre en indice indique l'écart-type sur le dernier chiffre significatif.

Notons la faible différence entre les températures de Debye obtenues avec ou sans approximation aux hautes températures. En revanche, les températures θ_D^{δ} obtenues à partir des déplacements isomériques sont particulièrement plus élevées. Cette différence, bien connue, s'explique par le fait que la variation thermique de l'aire d'absorption traduit celle du déplacement quadratique moyen des noyaux résonants $\langle x^2 \rangle$ tandis que la variation du déplacement isomérique suit celle de sa vitesse quadratique moyenne de vibrations atomiques $\langle v^2 \rangle$ [22, 104-109, 136].

Si les valeurs θ_D^{δ} sont utilisées pour déterminer les facteurs Lamb-Mössbauer de l'étain et ses alliages, on obtiendrait par exemple 0,83₄ et 0,82₃ respectivement pour Sn et CuSn9 à 300 K. Ce résultat, en plus d'être très élevé, indique une réponse Mössbauer identique pour les deux matériaux, fait contraire aux observations expérimentales. Ainsi, nous ne présenterons pas les

facteurs Lamb-Mössbauer déduits des valeurs de θ_D ^δ. Cette remarque est valable pour les oxydes et sels d'étain présentés dans les paragraphes suivants.

La figure 1-16 présente les courbes de variation du facteur Lamb-Mössbauer pour les quatre matériaux étudiés. A température ambiante, les alliages CuSn9 et CuSn3Zn9 ont des facteurs Lamb-Mössbauer sensiblement comparables mais plusieurs fois supérieurs à celui de l'étain métallique.

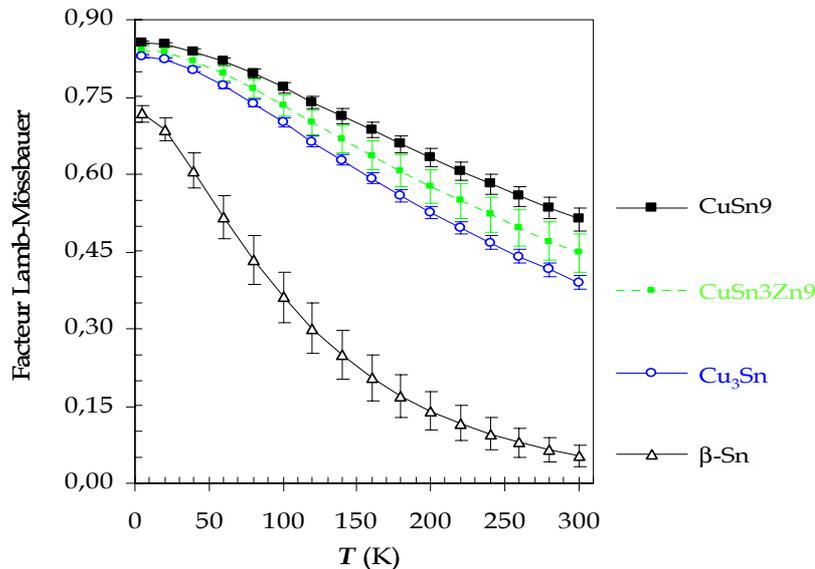


Figure 1-16 : Variation thermique des facteurs Lamb-Mössbauer, calculés à partir de θ_D , de l'étain métallique, des bronzes CuSn9, CuSn3Zn9 et de l'intermétallique Cu₃Sn.

Si l'on compare les trois alliages Cu-Sn on constate que la valeur du facteur Lamb-Mössbauer ne semble pas directement liée à la teneur en étain ni à celle du cuivre. Afin de considérer le fait que nous comparons ici des bronzes avec 2 éléments d'addition de rayon différent, et que cette différence de taille est un facteur de distorsion et de contrainte du réseau cristallin pouvant affecter la vibration du réseau, nous avons cherché à relier le facteur Lamb-Mössbauer à la teneur, ou fraction, d'étain équivalent introduite par Sidot et al [147]. En effet ces derniers ont montré que, malgré la différence importante entre les rayons atomiques solvant-soluté, le comportement de ces alliages obéissait à l'approximation de la loi de Vegard. Le paramètre de maille permet alors de déterminer une "teneur d'étain équivalent" rendant compte d'une contribution de chaque atome de zinc à l'expansion du réseau d'environ 1/5^{ème} de celle de l'étain. Le bon accord de nos paramètres de maille avec ceux attendus nous permet d'adopter la relation suivante :

$$C_{Sn}^{eq} = C_{Sn} + 0,215C_{Zn}$$

dans laquelle C_{Sn} et C_{Zn} représentent les fractions atomiques en Sn et Zn respectivement. Cette teneur d'étain équivalent traduit ainsi la distorsion du réseau CFC, provoquée par l'ajout des deux éléments d'alliage, Sn et Zn, dans les alliages monophasés alpha du cuivre. La figure

1-17 montre l'évolution du facteur Lamb-Mössbauer en fonction de la teneur en étain équivalent. Le point à 100% de cuivre de cette figure représente le facteur Lamb-Mössbauer du cuivre pur dopé étain, une valeur de 0,28 peut en effet être déduite de la température de Debye déterminée par Andreassen et al (206₁₁ K) [148]. De même, le point à 5%at d'étain de cette figure représente le facteur Lamb-Mössbauer de l'alliage CuSn5 (0,34) déduit de la température de Debye (224 K) déterminée par Arriolat [45].

Nous n'avons trouvé aucune référence dans la littérature sur les alliages CuSn9 et CuSn3Zn9. On trouve cependant la "valeur relative" du facteur Lamb-Mössbauer pour l'intermétallique Cu₃Sn (0,353), mesurée à température ambiante par la méthode des mélanges par rapport à SnO₂ ($f_{\text{Cu}_3\text{Sn}}/f_{\text{SnO}_2} = 0,35$) [47]. Les auteurs de cette étude n'ont pas indiqué la valeur du facteur Lamb-Mössbauer de l'oxyde utilisé, il est par conséquent difficile de convertir avec précision ce rapport en valeur absolue. Il est néanmoins intéressant d'en faire une estimation. Si l'on suppose que l'oxyde utilisé par ces auteurs a un facteur Lamb-Mössbauer compris entre 0,56 et 0,76 (commercial ou oxydation), la conversion conduit à un facteur Lamb-Mössbauer compris entre 0,19 et 0,27 pour Cu₃Sn, ce qui reste inférieur à la valeur que nous avons déterminée.

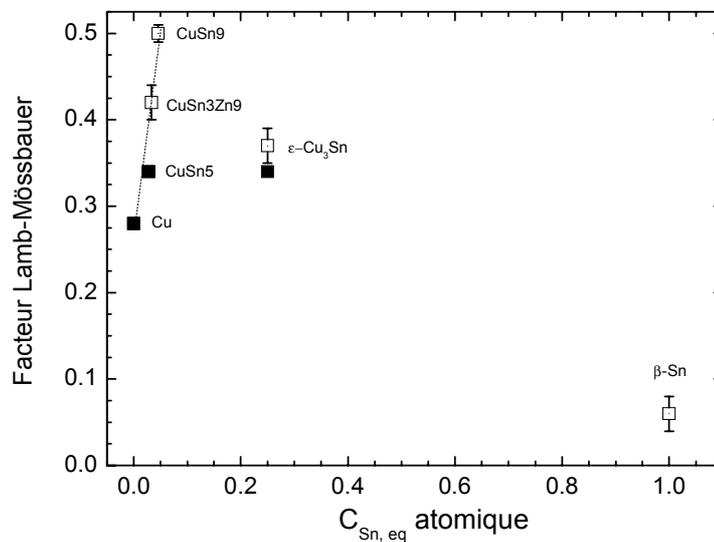


Figure 1-17 : Variation du facteur Lamb-Mössbauer avec la "teneur en étain équivalent" des alliages Cu-Sn à 300K. (les points carrés pleins sont des données résultant des références [45] et [148]).

L'évolution du facteur Lamb-Mössbauer, représentée en fonction de la teneur d'étain équivalent, présente un caractère intéressant dans le domaine monophasé α (représenté ici dans la plage 0-9%at Sn) : le facteur Lamb-Mössbauer y semble augmenter linéairement avec la teneur croissante en étain équivalent, comme le fait le paramètre de maille [147] et d'autres propriétés mécaniques telle que la limite d'élasticité [149]. Une étude de compositions

intermédiaires est planifiée afin de vérifier cette tendance et d'interpréter plus au-delà ces résultats.

III-2. OXYDES D'ETAIN

III-2-1. Paramètres hyperfins

L'étude des oxydes d'étain porte sur l'oxyde stanneux SnO et trois formes d'oxyde stannique provenant de différentes méthodes de synthèse, il s'agit de deux oxydes parfaitement cristallisés l'un provenant du commerce SnO_2^c et l'autre produit par oxydation thermique SnO_2^{ox} . Le troisième oxyde, $\text{SnO}_2 \cdot x\text{H}_2\text{O}$, a été synthétisé par chimie douce, il est hydraté et n'est pas bien cristallisé. La figure 1-18 montre leurs spectres Mössbauer relevés entre 300 et 15 K.

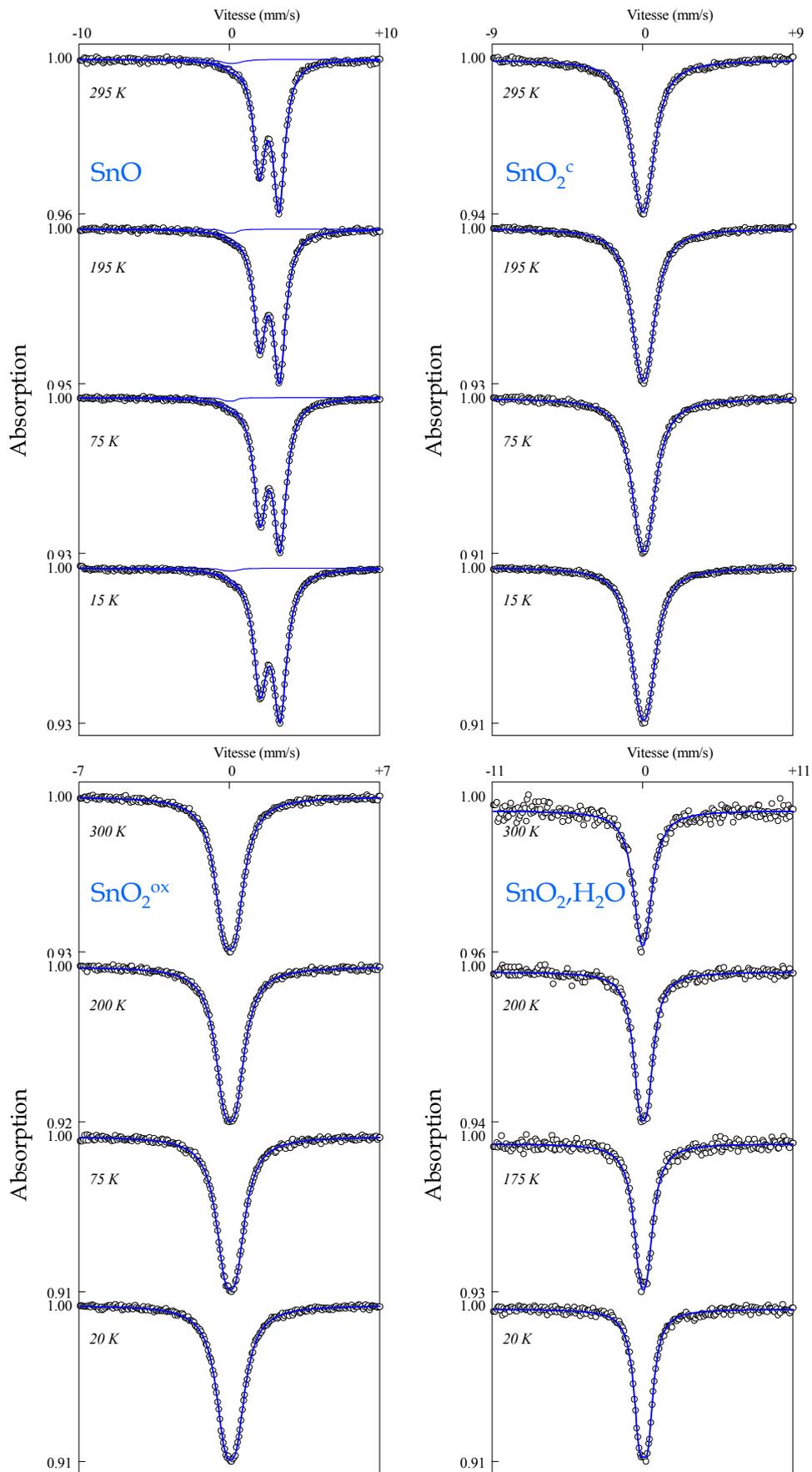


Figure 1-18 : Spectres Mössbauer à 300 K de l'oxyde Stanneux, SnO et des trois formes d'oxyde stannique, SnO_2^c , SnO_2^{ox} et $SnO_2.nH_2O$.

Entre 300 K et 15 K, les spectres Mössbauer obtenus n'indiquent aucun changement de phase pour l'ensemble des oxydes d'étain présentés dans ce travail. Les spectres Mössbauer des oxydes d'étain consistent en des doublets non résolus pour les trois formes de l'oxyde d'étain (IV) et d'un doublet partiellement résolu pour SnO. Ce dernier est également asymétrique et l'origine de cette asymétrie sera discutée plus loin (§ III-4-2). Signalons également que les spectres de SnO montrent la présence d'une impureté d'étain (IV) probablement due à l'oxydation de celui-ci au contact de l'air ambiant. L'aire spectrale correspondant à cette impureté à 15 K est de 1,3 %.

La figure 1-19 présente la variation thermique du déplacement isomérique de ces oxydes. Les courbes pleines sont le résultat d'un ajustement dans le modèle de Debye, les températures θ_D^δ correspondant à cet ajustement sont indiquées pour chaque composé, notons que les incertitudes associées à ces valeurs de θ_D^δ sont de l'ordre de grandeur de ce qui est observé généralement avec cette méthode. Pour les trois formes d'oxyde stannique, les variations du déplacement isomérique sont identiques et ne semblent pas être sensibles à la taille de particule ni à l'hydratation de la molécule d'oxyde.

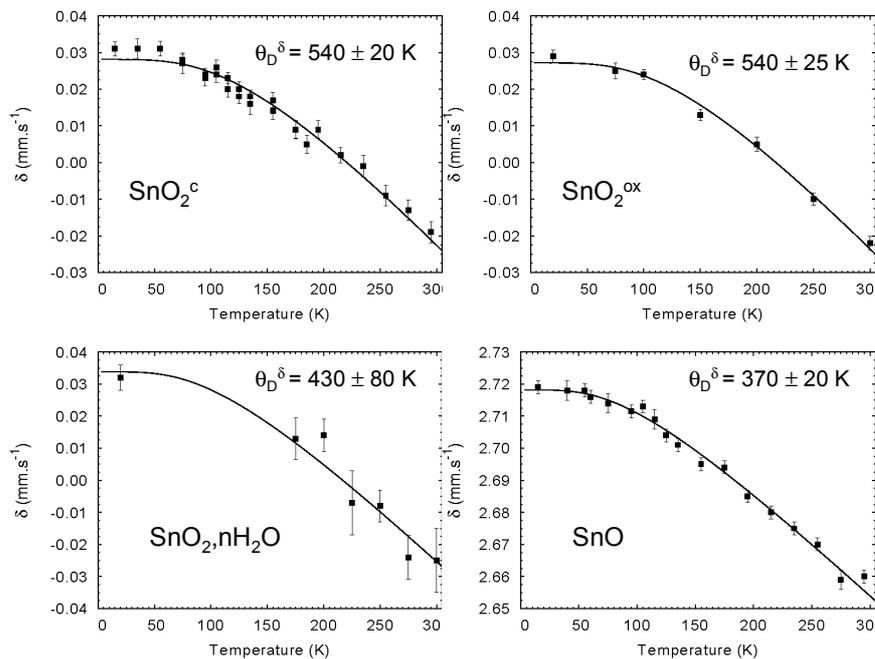


Figure 1-19 : Variation thermique du déplacement isomérique des oxydes de l'étain.

Le tableau 1-14 regroupe les paramètres hyperfins, les pentes des variations thermiques du déplacement isomérique dans le domaine des hautes températures ainsi que les masses effectives correspondantes. Les paramètres hyperfins obtenus pour ces oxydes sont comparables à ceux publiés par différents auteurs (Voir § I-2-2). La pente de variation du déplacement isomérique de SnO est comparable à celles rapportées dans la littérature ($-2,47 \cdot 10^{-4}$

mm.s⁻¹.K⁻¹ [24] et -3,0.10⁻⁴ mm.s⁻¹.K⁻¹ [25]). La masse effective déterminée pour SnO est très proche de celle déterminée par Herber (168 ± 18 u) [24].

La valeur élevée de la séparation quadripolaire de SnO, par rapport aux autres composés de la famille des monochalcogenides (SnX, X = O, S, Se, or Te) [62], est attribuée à la forte asymétrie de l'environnement électronique liée à la présence de la paire libre d'électrons. A notre connaissance, il n'existe aucune indication, dans la littérature, sur l'évolution de la séparation quadripolaire et de la largeur à mi-hauteur avec la température. La figure 1-20 montre l'évolution de ces deux paramètres pour SnO entre 15 et 295 K. La séparation quadripolaire varie très peu dans le domaine de température étudié tandis que la largeur à mi-hauteur croît d'une manière notable avec la baisse de la température conformément à la relation de proportionnalité entre Γ et le facteur Lamb-Mössbauer.

	T	δ	Γ	Δ	$d\delta/dT$	M_{eff}
	(K)	(mm.s ⁻¹)	(mm.s ⁻¹)	(mm.s ⁻¹)	(mm.s ⁻¹ .K ⁻¹)	(u)
SnO	295	2,661 ₃	0,94 ₁	1,34 ₁	-2,74.10 ⁻⁴	154 ₂₄
	15	2,718 ₃	1,10 ₁	1,36 ₁		
SnO ₂ ^C	295	-0,019 ₃	1,44 ₂	0,38 ₃	-2,37.10 ⁻⁴	178 ₅₅
	15	0,030 ₂	1,32 ₁	0,54 ₁		
SnO ₂ ^{ox}	300	-0,022 ₂	1,01 ₁	0,53 ₁	-2,34.10 ⁻⁴	179 ₃₂
	20	0,029 ₂	1,01 ₁	0,51 ₁		
SnO _{2,n} H ₂ O	300	-0,03 ₁	1,34 ₆	0,41 ₈	-3,49.10 ⁻⁴	122 ₃₆
	20	0,032 ₂	0,96 ₁	0,59 ₁		

Tableau 1-14 : Paramètres hyperfins obtenus pour les oxydes d'étain SnO, SnO₂^C, SnO₂^{ox} et SnO_{2,n}H₂O. Le chiffre en indice indique l'écart-type sur le dernier chiffre significatif.

En ce qui concerne les oxydes d'étain (IV), on constate que leurs déplacements isomériques sont sensiblement identiques quelque soit la température. La variation de ce paramètre avec la température est semblable à celle observée dans le cas de SnO (figure 1-20). Les masses effectives M_{eff} (tableau 1-14) des formes de l'oxyde stannique sont du même ordre de grandeur que celle de l'oxyde stanneux mais plus faibles que celle de l'étain métallique. Il est néanmoins constaté que l'oxyde hydraté possède la plus faible masse effective, très probablement à cause de la présence de liaisons chimiques autres que celles existant dans les autres oxydes. Ceci indique que les molécules d'hydratation modifient légèrement l'environnement immédiat de l'atome d'étain et on peut en conclure que celles-ci sont liées au réseau cristallin.

Pour les oxydes stanniques, il n'est pas possible de faire une étude individuelle de chacun de ces deux paramètres Γ et Δ à cause de la nature non-résolue du doublet. Nous avons alors examiné l'évolution avec la température de la quantité ($\Gamma + \Delta$) représentant en quelque sorte la largeur globale du spectre (figure 1-20). Dans le cas des oxydes cristallisés la quantité ($\Gamma + \Delta$) est constante sur tout le domaine de température tandis qu'elle diminue légèrement avec la température dans le cas de l'oxyde hydraté. Pour les oxydes bien cristallisés, on constate également que la quantité ($\Gamma + \Delta$) est plus importante dans le cas de l'oxyde commercial formé de particules plus fines (~ 200 nm).

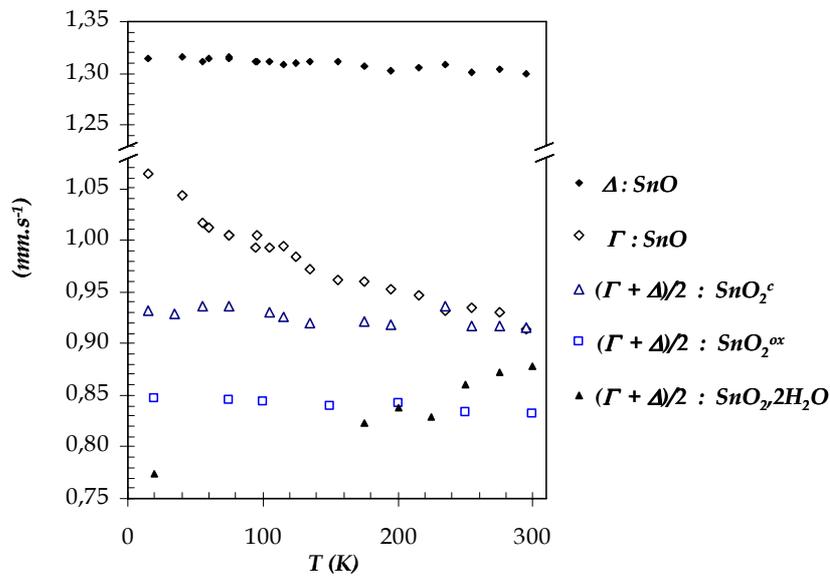


Figure 1-20 : Variation de la séparation quadripolaire et de la largeur à mi-hauteur de SnO et celle de la quantité $(\Gamma + \Delta)/2$ pour les trois oxydes stanniques avec la température.

III-2-2. Facteur Lamb-Mössbauer

Les variations des aires d'absorption pour les quatre oxydes sont présentées sur la figure 1-21. Les courbes d'ajustement dans le modèle de Debye tiennent parfaitement compte de la variation avec la température des aires d'absorption excepté dans le cas de l'oxyde hydraté où un meilleur ajustement est obtenu lorsque le point à 20 K est écarté. Les températures caractéristiques, obtenues avec ou sans l'approximation aux hautes températures, ainsi que celles obtenues à partir de la variation du déplacement isomérique, θ_D^δ , sont regroupées dans le tableau 1-15. Les températures θ_D^δ sont encore une fois plus élevées que θ_D .

	SnO	SnO ₂ ^c	SnO ₂ ^{ox}	SnO ₂ .nH ₂ O
θ_D (K)	233 ₁	309 ₂	458 ₁₀	189 ₉
θ_D^{app} (K)	228 ₅	311 ₁₂	474 ₂₀	181 ₉
θ_D^{δ} (K)	370 ₂₀	540 ₂₀	540 ₂₅	430 ₈₀
f	300 K	0,366 ₃	0,560 ₄	0,761 ₉
	77 K	0,735 ₂	0,820 ₂	0,65 ₂
	4,2 K	0,825 ₁	0,865 ₁	0,907 ₂

Tableau 1-15 : Paramètres dynamiques de l'oxyde stanneux et des trois formes de l'oxyde stannique. Le chiffre en indice indique l'écart-type sur le dernier chiffre significatif.

Les facteurs Lamb-Mössbauer sont déduits de θ_D . A température ambiante, les résultats obtenus pour SnO sont du même ordre de grandeur que les données présentées par les auteurs ayant utilisé à la fois un matériau bien cristallisé et la méthode de la variation thermique de l'aire spectrale [24, 31, 54].

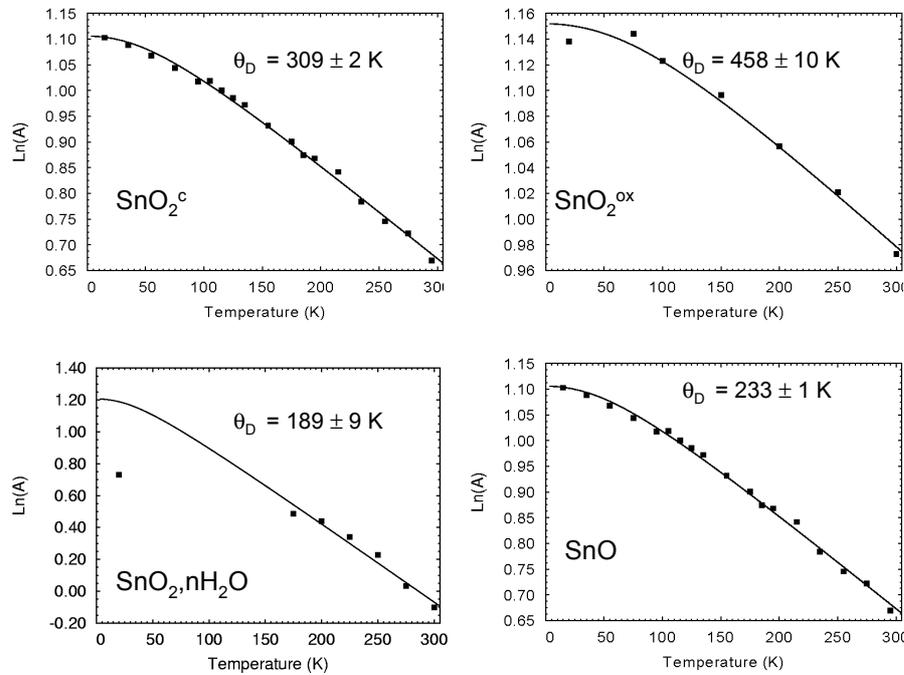


Figure 1-21 : Variation thermique des aires d'absorption pour les oxydes d'étain.

Pour les oxydes d'étain (IV) cristallisés, nos résultats sont en accord avec la tendance relevée dans la littérature lorsqu'il s'agit de l'oxyde commercial. Le facteur Lamb-Mössbauer obtenu pour l'oxyde SnO₂^{ox} est supérieur à toutes les données rencontrées dans la littérature (voir I-3-4). Pour l'oxyde hydraté, la température de Debye suit la tendance observée sur les masses effectives, bien plus faible que pour l'oxyde cristallisé, dont l'explication doit trouver son origine au niveau de la liaison des molécules d'hydratation. La figure 1-22 montre les courbes des facteurs Lamb-Mössbauer calculées à partir des températures de Debye θ_D du

tableau 1-15. L'ordre de grandeur des facteurs Lamb-Mössbauer ainsi obtenus est conforme à la nature des composés analysés qu'il est intéressant de rappeler :

- Un facteur Lamb-Mössbauer élevé pour une poudre bien cristallisée, anhydre et formée de particules micrométriques, SnO_2^{ox} .
- Un faible facteur Lamb-Mössbauer pour une poudre formée de particules nanométriques et hydratées, $\text{SnO}_{2,n}\text{H}_2\text{O}$.
- Un facteur Lamb-Mössbauer intermédiaire pour une poudre cristallisée mais formée de particules de l'ordre de 100 à 200 nm, SnO_2^{c} .

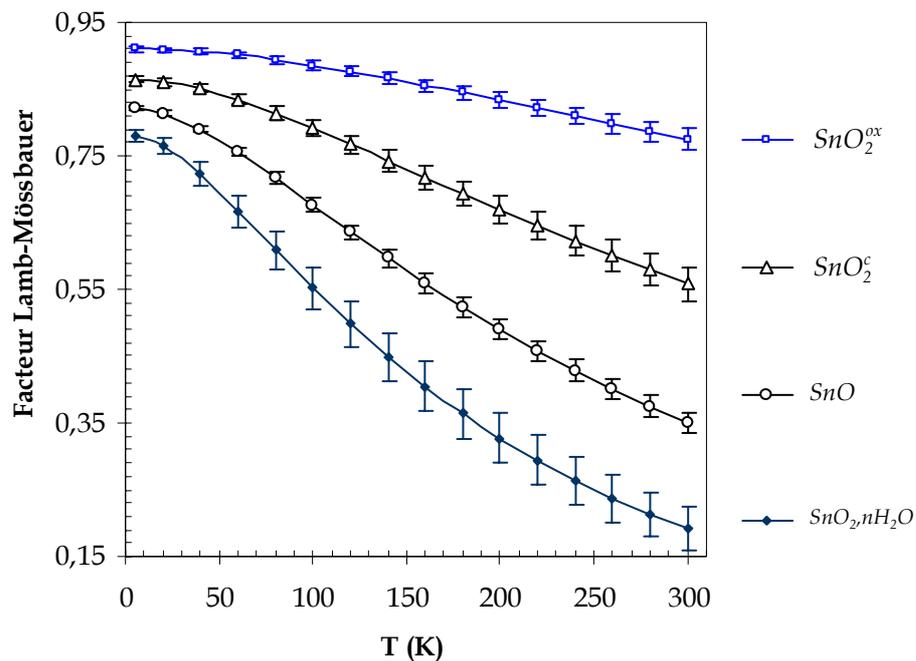


Figure 1-22 : Variation thermique des facteurs Lamb-Mössbauer, calculés à partir de θ_D , des oxydes d'étain SnO , SnO_2^{c} , SnO_2^{ox} , $\text{SnO}_{2,n}\text{H}_2\text{O}$.

III-3. SELS D'ETAIN

III-3-1. Paramètres hyperfins

Les spectres Mössbauer à température ambiante de sels d'étain $\text{Sn}_3\text{O}(\text{OH})_2\text{SO}_4$, SnSO_4 , $\text{Sn}_{21}\text{O}_6\text{Cl}_{16}(\text{OH})_{14}$ et $\text{SnCl}_4,5\text{H}_2\text{O}$ sont représentés sur la figure 1-23, il s'agit de doublets plus ou moins asymétriques et partiellement résolus pour les composés d'étain (II), et d'un doublet non résolu pour le chlorure d'étain (IV). L'origine de l'asymétrie des trois sels d'étain (II) sera examinée en détails au § III-4-2. Le spectre de $\text{SnCl}_4,5\text{H}_2\text{O}$ peut être ajusté à l'aide d'un singulet à température ambiante comme le suggèrent plusieurs auteurs [4, 6, 18]. Cependant, l'ajustement à l'aide d'un singulet étant insatisfaisant pour les basses températures, le spectre

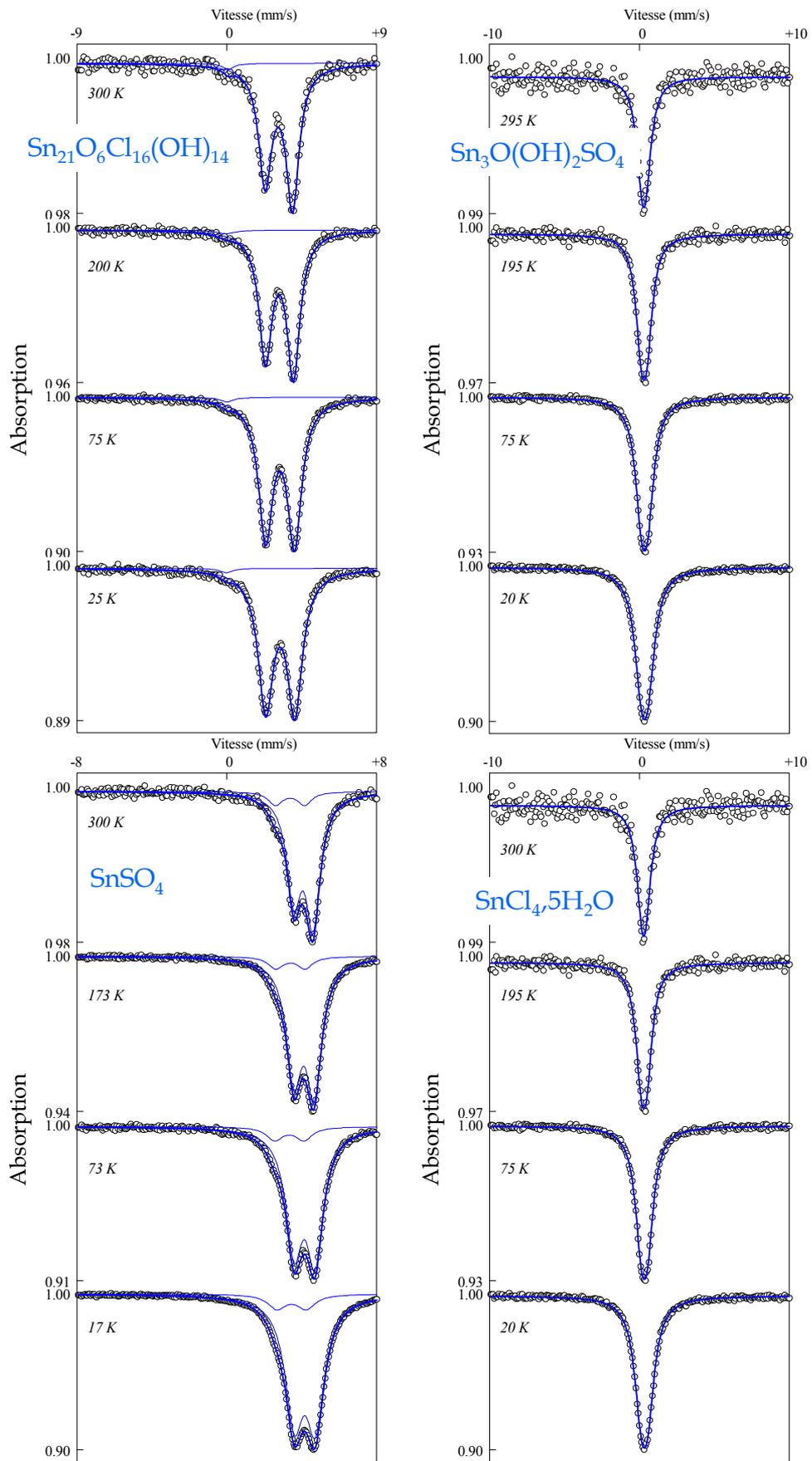


Figure 1-23 : Spectres Mössbauer des sels d'étain $\text{Sn}_3\text{O}(\text{OH})_2\text{SO}_4$, SnSO_4 , $\text{Sn}_{21}\text{O}_6\text{Cl}_{16}(\text{OH})_{14}$ et $\text{SnCl}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$.

sera ajusté avec un doublet. Notons que la réponse Mössbauer de ce composé à température ambiante est dramatiquement faible, le spectre demeure de mauvaise qualité même après plusieurs jours de comptage. Les spectres Mössbauer des sels d'étain (II) sont caractérisés par leurs déplacement isomérique et séparation quadripolaire élevés. Le tableau 1-16 regroupe les paramètres hyperfins obtenus à température ambiante et à basse température.

A notre connaissance la littérature mentionne une seule étude pour le sulfate $\text{Sn}_3\text{O}(\text{OH})_2\text{SO}_4$. Celle-ci indique un déplacement isomérique de $2,59 \text{ mm.s}^{-1}$ et une séparation quadripolaire de $2,0 \text{ mm.s}^{-1}$ à 80 K. Le désaccord avec nos résultats est significatif, et peut s'expliquer par la mauvaise statistique du spectre présenté par ces auteurs [61].

	T (K)	δ (mm.s^{-1})	Γ (mm.s^{-1})	Δ (mm.s^{-1})	$\frac{d\delta}{dT}$ ($\text{mm.s}^{-1}.\text{K}^{-1}$)	M_{eff} (u)																														
$\text{SnCl}_4,5\text{H}_2\text{O}$	300	0,25 ₁	0,88 ₆	0,29 ₉	$-1,9_6.10^{-4}$	218 ₇₉																														
	20	0,30 ₁	1,09 ₁	0,46 ₁			$\text{Sn}_{21}\text{O}_6\text{Cl}_{16}(\text{OH})_{14}$	300	3,22 ₁	0,98 ₁	1,71 ₂	$-3,4_4.10^{-4}$	122 ₁₄	25	3,31 ₁	1,14 ₁	1,81 ₆	$\text{Sn}_3\text{OSO}_4(\text{OH})_2$	300	3,03 ₁	1,05 ₁	2,12 ₁	$-2,5_6.10^{-4}$	168 ₄₆	20	3,10 ₁	1,21 ₁	2,13 ₁	SnSO_4	300	3,91 ₁	0,90 ₁	0,98 ₁	$-2,7_4.10^{-4}$	156 ₂₆	17
$\text{Sn}_{21}\text{O}_6\text{Cl}_{16}(\text{OH})_{14}$	300	3,22 ₁	0,98 ₁	1,71 ₂	$-3,4_4.10^{-4}$	122 ₁₄																														
	25	3,31 ₁	1,14 ₁	1,81 ₆			$\text{Sn}_3\text{OSO}_4(\text{OH})_2$	300	3,03 ₁	1,05 ₁	2,12 ₁	$-2,5_6.10^{-4}$	168 ₄₆	20	3,10 ₁	1,21 ₁	2,13 ₁	SnSO_4	300	3,91 ₁	0,90 ₁	0,98 ₁	$-2,7_4.10^{-4}$	156 ₂₆	17	3,98 ₁	1,14 ₁	1,09 ₁								
$\text{Sn}_3\text{OSO}_4(\text{OH})_2$	300	3,03 ₁	1,05 ₁	2,12 ₁	$-2,5_6.10^{-4}$	168 ₄₆																														
	20	3,10 ₁	1,21 ₁	2,13 ₁			SnSO_4	300	3,91 ₁	0,90 ₁	0,98 ₁	$-2,7_4.10^{-4}$	156 ₂₆	17	3,98 ₁	1,14 ₁	1,09 ₁																			
SnSO_4	300	3,91 ₁	0,90 ₁	0,98 ₁	$-2,7_4.10^{-4}$	156 ₂₆																														
	17	3,98 ₁	1,14 ₁	1,09 ₁																																

Tableau 1-16 : Paramètres hyperfins des sels d'étain $\text{Sn}_3\text{O}(\text{OH})_2\text{SO}_4$, SnSO_4 , $\text{Sn}_{21}\text{O}_6\text{Cl}_{16}(\text{OH})_{14}$ et $\text{SnCl}_4,5\text{H}_2\text{O}$. Le chiffre en indice indique l'écart-type sur le dernier chiffre significatif.

Des paramètres Mössbauer très différents des nôtres ont été associés à $\text{Sn}_{21}\text{O}_6\text{Cl}_{16}(\text{OH})_{14}$ par Von Schnering et al, $\delta = 2,83 \text{ mm.s}^{-1}$ et $\Delta = 1,86 \text{ mm.s}^{-1}$ [79] en renvoyant au travail de Davies et Donaldson [61]. Bien que ces paramètres soient donnés pour un seul doublet, les auteurs mentionnent que le spectre a été ajusté à l'aide de 4 doublets correspondant aux 4 sites cristallographiques différents de l'étain [79]. Sans le spectre Mössbauer ni paramètres d'ajustement, qui n'ont pas été présentés par ces auteurs, il est difficile de juger le résultat de ce type d'ajustement.

Le spectre Mössbauer de SnSO_4 présente un épaulement qui confirme la présence d'une impureté d'étain (II) observée en diffraction des rayons X. Celle-ci représente environ 8 % de l'aire du spectre. Bien que cette impureté soit bien identifiée par DRX (Sn_2OSO_4), l'absence des données spectroscopiques la concernant et sa faible intensité rendent difficile l'ajustement du spectre Mössbauer. En effet, plusieurs solutions mathématiques sont possibles, notamment si l'on libère le poids de chacune des composantes du doublet majoritaire. Cette difficulté d'ajustement réduit la précision des différents paramètres extraits du spectre Mössbauer. Pour aider le programme d'ajustement, les paramètres initiaux d'ajustement de la composante

principale, SnSO_4 , ont été calqués sur les résultats de la littérature, ce qui a permis d'ajuster le sous-spectre de l'impureté Sn_2OSO_4 avec un déplacement isomérique $\delta = 3,01_3 \text{ mm.s}^{-1}$ et une séparation quadripolaire $\Delta = 1,91_5 \text{ mm.s}^{-1}$.

Les variations du déplacement isomérique des quatre sels d'étain avec la température sont représentées sur la figure 1-24, elles sont semblables à celles observées dans le cas des alliages et des oxydes ; une faible augmentation linéaire avec la baisse de température dans le domaine des hautes températures. Les masses effectives correspondantes ont été regroupées dans le tableau 1-16.

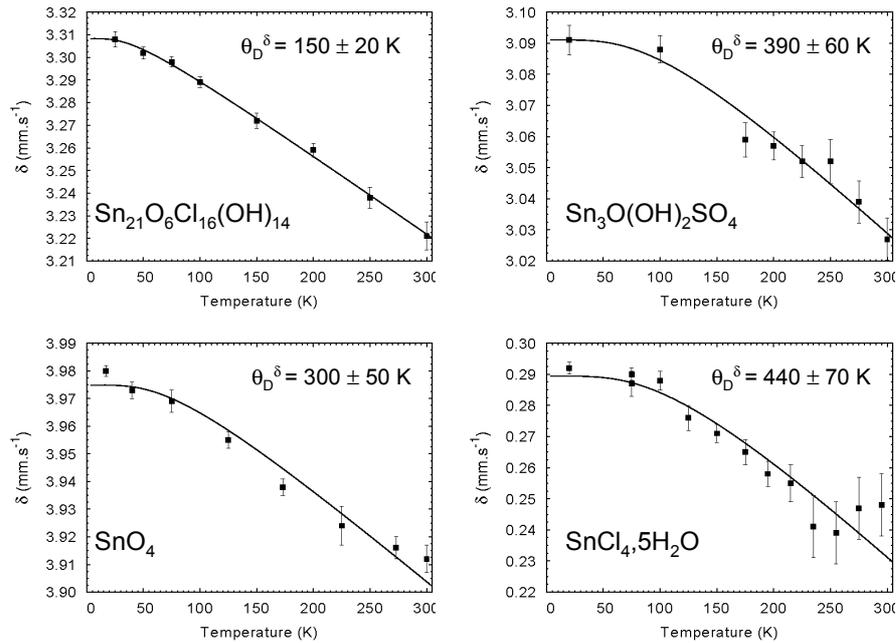


Figure 1-24 : Variation thermique du déplacement isomérique des sels d'étain $\text{Sn}_3\text{O}(\text{OH})_2\text{SO}_4$, SnSO_4 , $\text{Sn}_{21}\text{O}_6\text{Cl}_{16}(\text{OH})_{14}$ et $\text{SnCl}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$.

Pour les sels d'étain (II), il est possible de suivre la variation thermique de la largeur à mi-hauteur et de la séparation quadripolaire. Comme attendu, la largeur à mi-hauteur des trois composés augmente lorsque la température diminue. Cette augmentation reste néanmoins faible dans le domaine des hautes températures (figure 1-25-a). Une variation semblable est observée pour la séparation quadripolaire sauf dans le cas de l'oxy-hydroxysulfate où la séparation quadripolaire semble être peu sensible à la température (figure 1-25-b).

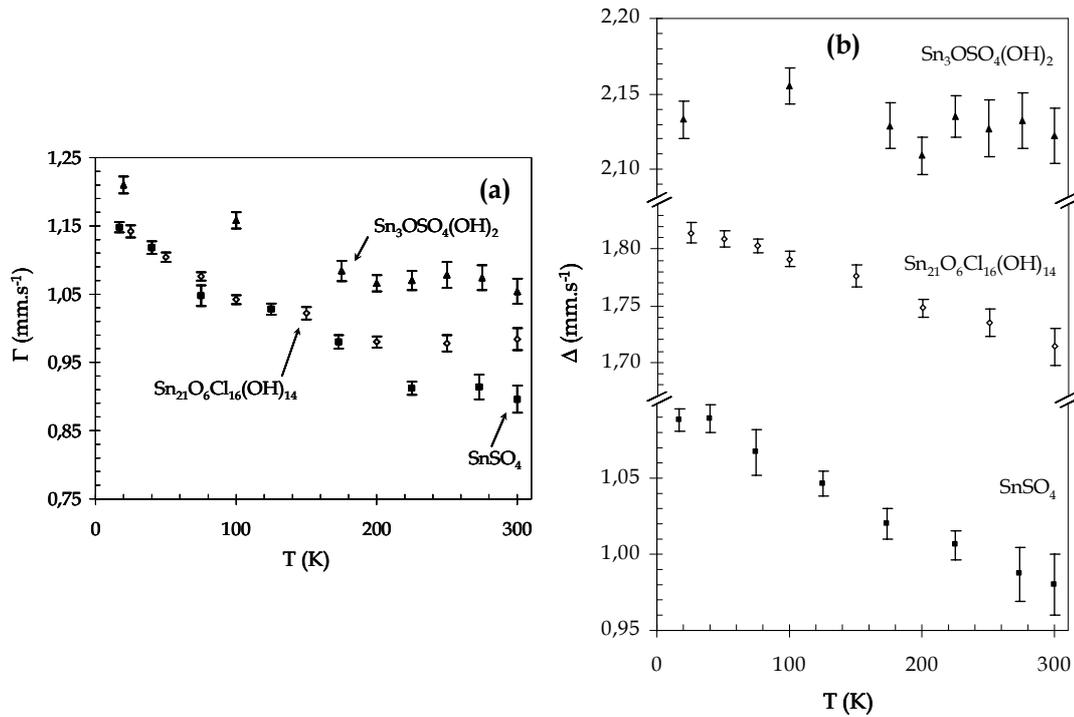


Figure 1-25 : Variation thermique de la largeur à mi-hauteur et de la séparation quadripolaire des sels d'étain $\text{Sn}_3\text{O}(\text{OH})_2\text{SO}_4$, SnSO_4 et $\text{Sn}_{21}\text{O}_6\text{Cl}_{16}(\text{OH})_{14}$.

III-3-2. Facteur Lamb-Mössbauer

La figure 1-26 présente les variations thermiques de l'aire d'absorption pour les 4 sels étudiés. Les données expérimentales sont parfaitement ajustées par le modèle de Debye. Les paramètres dynamiques obtenus pour les quatre sels d'étain étudiés sont résumés dans le tableau 1-17.

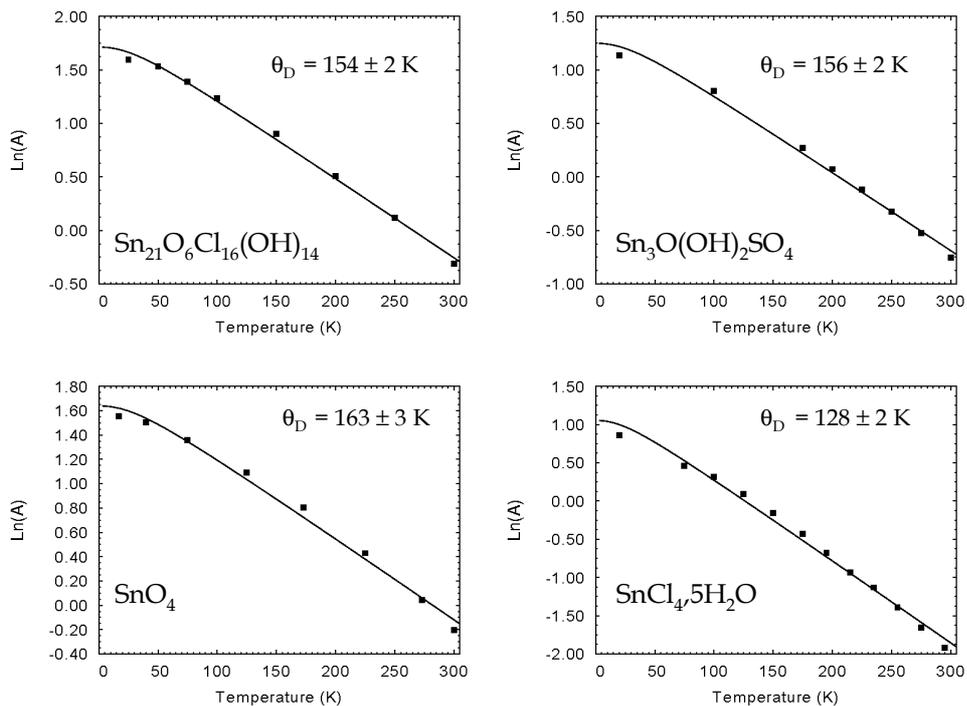


Figure 1-26 : Variations thermiques de l'aire d'absorption des sels d'étain.

Les facteurs Lamb-Mössbauer calculés à partir des valeurs de θ_D sont représentés dans la figure 1-27. Comme on peut le voir, tableau 1-17 et figure 1-27, les trois sels d'étain (II) possèdent des propriétés dynamiques très semblables et à notre connaissance, il n'existe aucune information sur leurs facteurs Lamb-Mössbauer dans la littérature.

	$\text{SnCl}_4,5\text{H}_2\text{O}$	$\text{Sn}_{21}\text{O}_6\text{Cl}_{16}(\text{OH})_{14}$	$\text{Sn}_3\text{OSO}_4(\text{OH})_2$	SnSO_4
θ_D (K)	128 ₂	154 ₂	156 ₂	163 ₃
θ_D^{app} (K)	124 ₅	151 ₅	152 ₃	155 ₆
θ_D^{δ} (K)	440 ₇₀	150 ₂₀	390 ₆₀	300 ₅₀
300 K	0,037 ₄	0,102 ₆	0,108 ₆	0,13 ₁
f 77 K	0,41 ₁	0,532 ₈	0,540 ₈	0,57 ₁
4,2 K	0,702 ₄	0,746 ₃	0,749 ₃	0,759 ₄

Tableau 1-17 : Paramètres dynamiques obtenus pour les sels d'étain $\text{Sn}_3\text{O}(\text{OH})_2\text{SO}_4$, SnSO_4 , $\text{Sn}_{21}\text{O}_6\text{Cl}_{16}(\text{OH})_{14}$ et $\text{SnCl}_4,5\text{H}_2\text{O}$. Le chiffre en indice indique l'écart-type sur le dernier chiffre significatif.

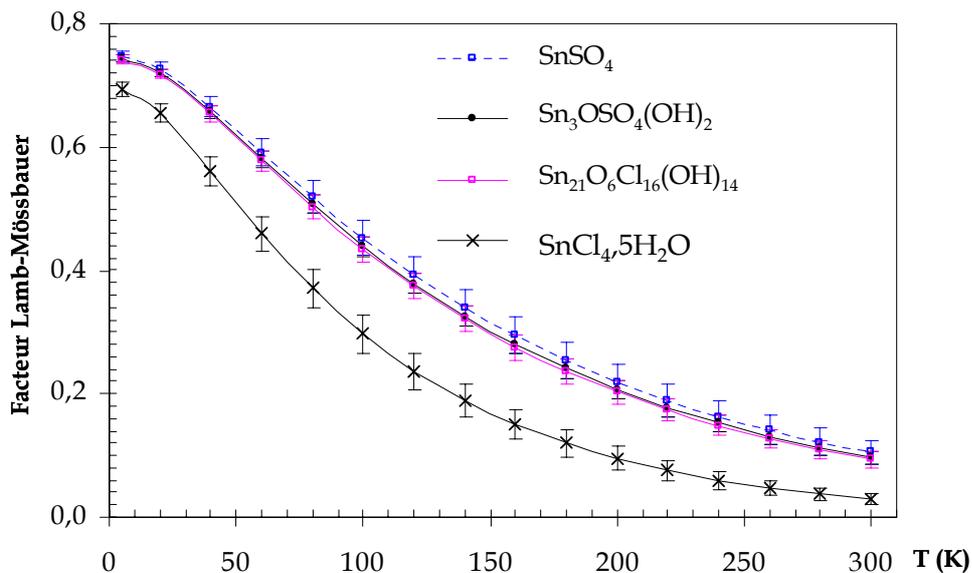


Figure 1-27 : Variation thermique des facteurs Lamb-Mössbauer, calculés à partir de θ_D , des sels d'étain $\text{Sn}_3\text{O}(\text{OH})_2\text{SO}_4$, SnSO_4 , $\text{Sn}_{21}\text{O}_6\text{Cl}_{16}(\text{OH})_{14}$ et $\text{SnCl}_4,5\text{H}_2\text{O}$.

Si ces sels d'étain se retrouvent en mélange dans la couche de corrosion, la similitude de leurs facteurs Lamb-Mössbauer réduira l'intérêt de l'analyse Mössbauer à basse température. Le chlorure d'étain (IV) quant à lui possède un très faible facteur Lamb-Mössbauer, le seul à se situer en dessous de l'étain métallique. A 77 K, Bryukhanov et al. ont déterminé un facteur Lamb-Mössbauer, pour ce composé, de 0,21 [18] ce qui est encore plus faible que notre valeur, 0,38₆.

III-4. DISCUSSIONS

III-4-1. Paramètres hyperfins

Pour l'ensemble des produits étudiés, le déplacement isomérique varie faiblement avec la température conformément au modèle de Debye : une variation linéaire dans le domaine des hautes températures, typiquement de l'ordre de 0,05 à 0,08 mm.s⁻¹ dans l'intervalle 100-300 K.

Les valeurs du déplacement isomérique obtenues permettent une distinction évidente des composés de l'étain en trois catégories : Sn(0), Sn(II) et Sn(IV), en accord avec l'échelle de déplacement isomérique répertoriée dans la littérature. Le déplacement isomérique est incontestablement représentatif de la densité électronique au noyau de l'étain, qui dépend de son environnement et qui est déterminée de façon prédominante par les configurations électroniques 5s5p. S'il est possible de comparer ces densités électroniques pour différents environnements sur une échelle de déplacements isomériques relatifs à un même absorbeur de référence, la compréhension théorique de ceux-ci n'est pas encore arrivée à un niveau permettant de prédire aisément les paramètres les déterminant, notamment pour les métaux, et ceci malgré les nombreuses corrélations semi-empiriques effectuées jusqu'à ce jour.

Dans la catégorie Sn(0), il est possible de distinguer l'étain métallique de ses alliages, l'intermétallique Cu₃Sn et les alliages CuSn et CuSnZn. Toutefois, nous avons constaté que le déplacement isomérique des alliages à faible teneur en étain (< 20 %) varie très peu, ce qui rend difficile la recherche de faible variation de la teneur en étain. Il serait par conséquent difficile de détecter une corrosion sélective en se basant sur les paramètres hyperfins. Pour d'autres applications telles que les revêtements d'étain sur des alliages de cuivre, il sera par contre plus aisé de détecter l'éventuelle apparition d'intermétalliques tels que Cu₃Sn et Cu₆Sn₅ à l'interface revêtement substrat.

Cette difficulté au niveau de la différenciation d'espèces apparaît également dans le cas des trois formes d'oxyde stannique. A l'opposé, les composés d'étain (II) étudiés dans ce travail présentent des paramètres hyperfins suffisamment dispersés pour permettre leur identification. L'importance des écarts observés révèle que chacun de ces composés présente un type d'environnement bien caractéristique. Les déplacements chimiques des oxydes d'étain (II) sont par ailleurs considérablement plus faibles que ceux des sulfates et chlorures d'étain (II). La différence de déplacement chimique entre les deux sels basiques, l'oxy-hydroxychlorure d'étain et l'oxy-hydroxysulfate d'étain, est nécessairement associée à une distribution différente des électrons de valence sur les sous-couches s et p.

Pour les composés d'étain (II), la liaison présente un caractère covalent et la paire électronique non engagée, localisée sur l'une des orbitales hybrides, est fortement axiale et non

sphérique comme dans le cas de composés ioniques. Cette paire électronique est localisée plus près du noyau que les paires de liaisons, un large gradient du champ électrique (GCE) est créé (contribution de valence) et amplifié par le fait que la coordination de l'étain est réduite par la présence d'une orbitale hybride occupée par une paire électronique (contribution du réseau). L'abhurite, tout autant que les deux sulfates ou l'oxyde stanneux, sont ici des exemples de tels composés avec une paire stéréoactive. Comme précisé précédemment (§ I-1-2, le GCE ainsi créé engendre une séparation quadripolaire directement corrélable avec le déplacement isomérique lorsque cet effet est dominant. Une modification de la distribution des électrons de valence entraîne des variations antagonistes du déplacement isomérique et de la séparation quadripolaire. Les résultats expérimentaux de cette étude sont rapportés sur le diagramme de Flinn (figure 1-28), on y remarque le bon positionnement de nos sels.

Si l'on s'intéresse à la largeur à mi-hauteur, on constate que d'une manière générale elle augmente avec la température décroissante en accord avec l'augmentation du facteur Lamb-Mössbauer. Cette augmentation reste cependant faible (7 à 15 %) dans le domaine des hautes températures (100 à 300 K). A plus basse température l'augmentation peut être importante notamment pour les composés à grande variation du facteur Lamb-Mössbauer comme l'étain métallique ou le chlorure d'étain (IV). Pour des études où la largeur doit être maintenue à son minimum il suffirait d'optimiser l'épaisseur de l'absorbant pour chaque température en fonction du facteur Lamb-Mössbauer.

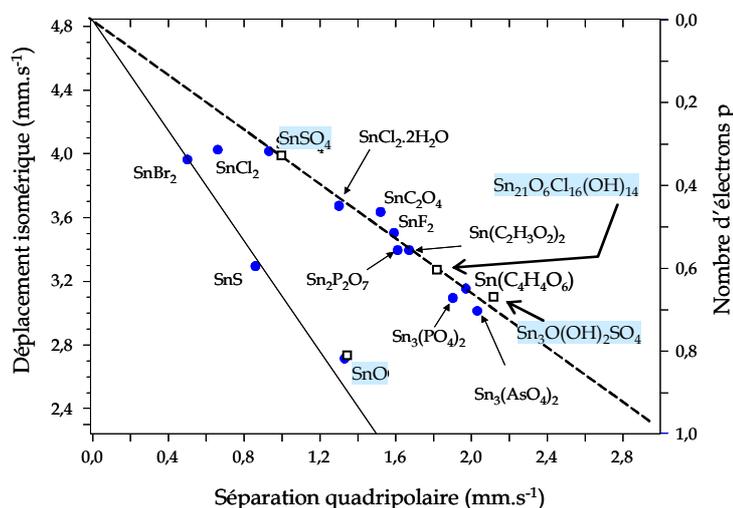


Figure 1-28 : Position de nos composés d'étain (II) (carrés creux) sur le diagramme de Flinn et Lee (cercles pleins).

III-4-2. Profil des raies Mössbauer

La plupart des composés d'étain (II) montrent une asymétrie plus au moins prononcée, les doublets sont suffisamment résolus pour la quantifier. La figure 1-29 qui présente l'évolution

du rapport des aires des deux pics du doublet avec la température, montre la variation de cette asymétrie pour $\text{Sn}_3\text{O}(\text{OH})_2\text{SO}_4$, SnSO_4 , $\text{Sn}_{21}\text{O}_6\text{Cl}_{16}(\text{OH})_{14}$ et SnO .

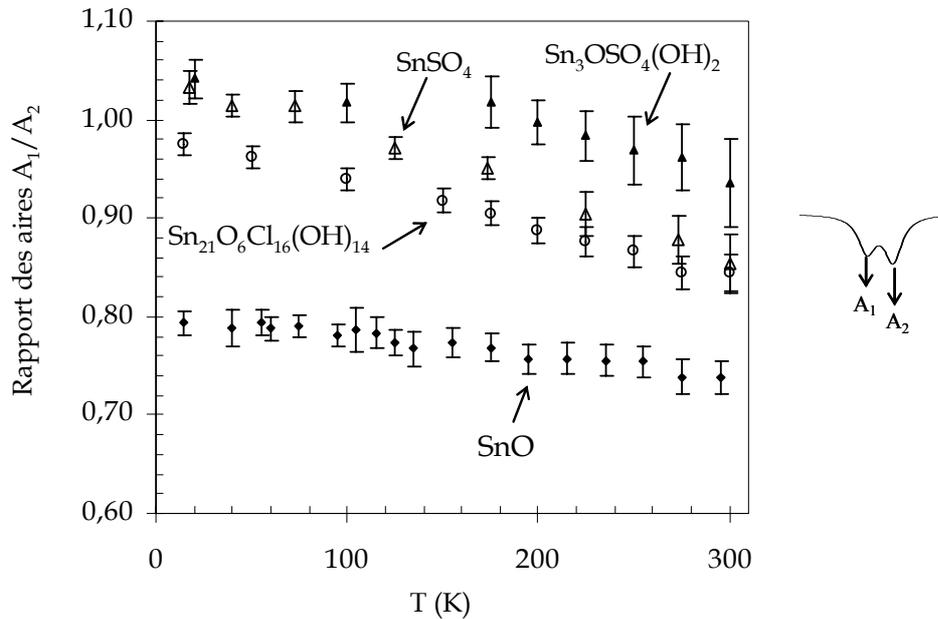


Figure 1-29 : Variation thermique de la dissymétrie des spectres Mössbauer des composés d'étain (II) $\text{Sn}_3\text{O}(\text{OH})_2\text{SO}_4$, SnSO_4 , $\text{Sn}_{21}\text{O}_6\text{Cl}_{16}(\text{OH})_{14}$ et SnO .

D'une manière générale l'asymétrie diminue avec la température décroissante. On doit envisager deux tendances :

- Une disparition totale de l'asymétrie à basse température : cette tendance indique clairement la présence d'une anisotropie du facteur Lamb-Mössbauer (effet Goldanskii-Karyagin). Cela concerne dans le cas présent les composés $\text{Sn}_{21}\text{O}_6\text{Cl}_{16}(\text{OH})_{14}$ et SnSO_4 pour lesquels cet effet prédomine. Dans le cas de SnSO_4 l'asymétrie semble s'inverser pour $T < 100$ K, cela reste cependant de l'ordre des incertitudes expérimentales qui sont très probablement plus importantes que les incertitudes statistiques représentées par les barres d'erreur, notamment en raison de la présence de l'impureté. On notera un comportement différent de l'oxyhydroxysulfate $\text{Sn}_3\text{O}(\text{OH})_2\text{SO}_4$ pour lequel l'asymétrie est très faible et très peu dépendante de la température.

- Une persistance de l'asymétrie, cas de SnO . La baisse de l'asymétrie avec la température est très faible et celle-ci ne disparaît pas à basse température. Herber [24] ainsi que Moreno & Mercader [25] ont relevé un comportement identique. Ceci indique que l'asymétrie du spectre Mössbauer de cet oxyde est principalement due à un effet de texture. L'asymétrie peut donc être expliquée par la morphologie des grains qui constituent la poudre analysée [150]. En effet, l'examen microscopique de la poudre de SnO montre qu'elle consiste, exclusivement, en grains d'une forme parallélépipédique. Le broyage nécessaire à la préparation de la pastille ne modifie pas sensiblement cette propriété.

- On doit toutefois envisager une autre explication à cette asymétrie pour les composés possédant plusieurs sites d'étain : la présence de plusieurs environnements conduisant à des sous-spectres non résolus à l'ambiante et présentant des variations thermiques différentes de leurs paramètres spectraux. Dans le cas de nos composés, cette hypothèse a été envisagée et exclue. Il est en effet possible d'obtenir un ajustement mathématique satisfaisant à l'aide de 2 doublets, mais les largeurs de raies sont alors inférieures à la largeur instrumentale.

III-4-3. Facteur Lamb-Mössbauer

L'ensemble des résultats présentés ci-dessus montre la dispersion des facteurs Lamb-Mössbauer des composés de l'étain. Contrairement au déplacement isomérique, le facteur Lamb-Mössbauer est sensible à des propriétés telles la cristallinité, l'hydratation (cas des oxydes stanniques), et la teneur en étain (cas des bronzes). Bien que la majorité des composés d'étain (II) possède des facteurs Lamb-Mössbauer très faibles, il est important de noter que les cas de $\text{SnCl}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ et SnO illustrent bien qu'aucune corrélation ne peut être établie entre le facteur Lamb-Mössbauer et la valence de l'atome d'étain dans un composé. Ce même constat découle de la comparaison d'un grand nombre de composés d'étain de différentes valences [12]. Concernant les méthodes de détermination du facteur Lamb-Mössbauer, nous avons montré clairement que la méthode du déplacement isomérique ne peut être utilisée dans le cas de l'étain car elle conduit à des facteurs Lamb-Mössbauer ne correspondant pas à la réponse Mössbauer observée expérimentalement. Lorsque la méthode de l'aire spectrale est utilisée, il est important de bien choisir l'épaisseur de l'absorbeur, de façon à éliminer l'élargissement des raies dû à la variation très importante du facteur Lamb-Mössbauer de certains composés. Ainsi pour pouvoir utiliser cette méthode sans approximation (des hautes températures), l'épaisseur de l'absorbeur doit être calculée pour la plus basse température dans le domaine investi. En effet, comme nous l'avons signalé (I-3-2), cet effet d'élargissement est plus important à très basse température, ce qui rend avantageux l'utilisation de l'approximation des « hautes températures ». Signalons enfin que les facteurs Lamb-Mössbauer que nous avons déterminés dans ce travail, sur des poudres homogènes, sont les valeurs moyennes sur toutes les directions cristallographiques. En effet, une détermination précise des composantes f_{\perp} et $f_{//}$ du facteur Lamb-Mössbauer nécessite des méthodes plus compliquées à mettre en œuvre tel que l'emploi de monocristaux.

Afin de vérifier que l'utilisation des facteurs Lamb-Mössbauer déterminés dans ce travail permettent de quantifier les composés en états de mélange, des tests concluant ont été réalisés sur des mélanges de différentes compositions et à différentes températures.

CONCLUSIONS DU CHAPITRE

Nous avons déterminé les paramètres Mössbauer (hyperfins et dynamiques) des composés d'étain susceptibles de se former en corrosion atmosphérique de l'étain et ses alliages. De même, nous avons étudié des alliages CuSn à différentes teneurs d'étain ainsi que l'alliage CuSn₃Zn₉. Plusieurs résultats de ce travail sont publiés pour la première fois [151-153]. Pour certains composés repris dans cette étude, on peut distinguer ceux pour lequel les données de la littérature ont été confirmées, SnO par exemple, et d'autres pour lesquels les résultats obtenus sont en désaccord avec les anciennes données, comme c'est le cas de Sn₃O(OH)₂SO₄.

L'ensemble des résultats obtenus indique que ces paramètres permettront, dans la plupart des cas, de distinguer ces composés et de déterminer leurs quantités en présence de mélange. Nous avons également montré la grande variation avec la température du facteur Lamb-Mössbauer, ce qui confirme l'importance des analyses Mössbauer à basse température. Celui-ci se révèle également sensible à plusieurs propriétés de ces matériaux telles que la cristallinité, l'hydratation et la taille des particules. Il serait cependant difficile d'utiliser ces données dans le but de détecter une corrosion sélective des alliages CuSn vu la faible variation des paramètres hyperfins avec la teneur en étain.

REFERENCES

- [1] **J. F. Boyle, D. S. P. Bunbury, C. Edwards et al**, *The Mössbauer effect in tin from 120 K to the melting point*, Proc. Phys. Soc. 77 (1960) 129-35.
- [2] **Y. Kagan and V. A. Maslov**, *The Mössbauer effect in mono- and diatomic cubic lattices*, Soviet Physics JETP 14 (1962) 922-27.
- [3] **N. N. Greenwood and T. C. Gibb**, *Mössbauer Spectroscopy*, Chapman and Hall (1971) London.
- [4] **V. A. Bukarev**, *Mössbauer effect on ^{119}Sn nuclei and an attempt to detect the effect*, Soviet Physics - JETP 17 (1963) 579-83.
- [5] **J. F. Boyle, D. S. P. Bunbury and C. Edwards**, *The isomer shift in ^{119}Sn and the quadrupole moment of the first excited state*, Proc. Phys. Soc. 79 (1962) 416-24.
- [6] **S. Jouen**, *Corrosion du cuivre, du nickel et de l'étain au contact de polluants atmosphériques*, Thèse de Doctorat (2000) Université de Rouen.
- [7] **S. Jouen, B. Hannyer and O. Piana**, *Non destructive surface analysis applied to atmospheric corrosion of tin*, Surf. Interf. Anal. 34 (2002) 192-96.
- [8] **G. Denes and E. Laou**, *Passivation of SnF_2 by a coating of SnO_2 formed on heating in air*, Hyperfine. Interact. 92 (1994) 1013-18.
- [9] **C. Janot**, *L'effet Mössbauer et ses applications*, Masson et Cie, (1972) Paris.
- [10] **R. L. Mössbauer**, *The discovery of the Mössbauer effect* Hyperfine. Interact. 126 (2000) 1-12.
- [11] **R. H. Herber**, *Chemical Mössbauer spectroscopy*, Basic Books, (1984) New-York.
- [12] **R. V. Parish**, *Structure and bonding in tin compounds*, Plenum Press, 1 (1984) New York, Pages.
- [13] **H. Frauenfelder**, *The Mössbauer effect*, W. A. Benjamin, INC., (1963) Illinois.
- [14] **P. A. Flinn**, *Tin isomer shift*, in "Mössbauer isomer shift" North-Holland Publishing Company (1978) Amsterdam, 594.
- [15] **A. Vértes, H. Leidheiser Jr, M. L. Varsanyi et al**, *Mössbauer studies of the passive film formed on tin in borate buffer*, J. Electrochem. Soc. 125 (1978) 1946-50.
- [16] **C. H. Shek, G. M. Lin and J. K. L. Lai**, *Effect of oxygen deficiency on the raman spectra and hyperfine interactions of nanometer SnO_2* , Nanostruct. Mater. 11 (1999) 831-35.
- [17] **J. A. Dumesic and H. Topsøe**, *Mössbauer spectroscopy applications to heterogeneous catalysis*, Adv. Catal. 26 (1977) 121-246.
- [18] **V. A. Bryukhanov, N. N. Delyagin, A. A. Opalenko et al**, *Some characteristics of spectra of resonance absorption of 23.8-keV gamma rays by ^{119}Sn nuclei*, Soviet Physics JETP 16 (1963) 310-13.
- [19] **R. M. Housley and F. Hess**, *Analysis of Debye-Waller-Factor and Mössbauer-Thermal-Shift Measurements. I. General Theory*, Phys. Rev. 146 (1966) 517-26.

- [20] **M. L. Elidrissi Moubtassim**, *Spectroscopie Mössbauer et RMN appliquées à l'étude des transferts électroniques dans des sulfures à valence mixte d'indium et d'étain de structure spinelle*, (1990) Université de Montpellier II.
- [21] **R. H. Herber, J. Fischer and Y. Hazony**, *Vibrational modes in covalent organotin compounds*, J. Chem. Phys. 58 (1973) 5185-87.
- [22] **G. K. Shenoy, F. E. Wagner and G. M. Kalvius**, *The measurement of the isomer shift*, in "Mössbauer isomer shifts" (1978) Amsterdam-New York-Oxford, 49.
- [23] **Y. Calage**, *The lone pair in hexafluorostannates*, Eur. J. Solid. State. Inorg. Chem. 27 (1990) 634-45.
- [24] **R. H. Herber**, *Mössbauer lattice temperature of tetragonal (P4/nmm) SnO*, Phys. Rev. B 27 (1983) 4013-17.
- [25] **M. S. Moreno and R. C. Mercader**, *Mössbauer study of SnO lattice dynamics*, Phys. Rev. B 50 (1994) 9875-81.
- [26] **L. Fournes, J. Grannec, B. Lestienne et al**, *Mössbauer resonance investigation of $\alpha\text{Sn}^3\text{F}^8$* , Mater. Res. Bull. 21 (1986) 1247-57.
- [27] **J. K. Lees and P. A. Flinn**, *Mössbauer effect in ^{119}Sn : interpretation of isomer shifts and quadrupole splittings of stannous compounds*, Phys. Lett. 19 (1965) 186-88.
- [28] **J. K. Lees and P. A. Flinn**, *Mössbauer effect in tin compounds : interpretation of isomer shifts and determination of the nuclear radius change in ^{119}Sn* , J. Chem. Phys. 48 (1968) 882-89.
- [29] **I. P. Suzdalev, M. Y. Gen, V. I. Gol'danski' et al**, *Nuclear gamma resonance in highly dispersed Tin*, Soviet Physics JETP 24 (1967) 79-80.
- [30] **J. A. Gomez, D. Guenzburger, D. E. Ellis et al**, *Theoretical and experimental study of $\alpha\text{-Sn}$ deposited on Cdte (001)*, Phys. Rev. B 67 (2003) 115340/1-11.
- [31] **P. S. Cook, J. D. Cashion and P. J. Cassidy**, *Mössbauer study of the tin chemistry occurring during the hydroliquefaction of tin-treated victorian brown coal*, Fuel 64 (1985) 1121-26.
- [32] **H. Micklitz and P. H. Barrett**, *Hyperfine interactions of ^{119}Sn atoms in rare-gas matrices at 4.2 K*, Phys. Rev. B 5 (1972) 1704-07.
- [33] **J. G. Stevens**, *Isomer shift reference scales* Hyperfine. Interact. 13 (1983) 221-36.
- [34] **B. Roldan Cuenya, W. Keune, W. Sturhahn et al**, *Structure and vibrational dynamics of interfacial Sn layers in Sn/Si multilayers*, Phys. Rev. B 64 (2001) 235321(1-12).
- [35] **C. H. Shek**, *Nanomicrostructure, chemical stability and abnormal transformation in ultrafine particles of oxidized tin*, J. Phys. Chem. Solids 58 (1997) 13-17.
- [36] **S. L. Ruby, G. M. Kalvius, G. B. Beard et al**, *Interpretation of Mössbauer measurements in tin and antimony*, Phys. Rev. 159 (1967) 239-45.
- [37] **A. Svane, N. E. Christensen, C. O. Rodriguez et al**, *Calculations of hyperfine parameters in Tin compounds*, Phys. Rev. B 55 (1997) 12572-77.
- [38] **V. G. Shapiro and V. S. Shpinel**, *Anisotropy of the mössbauer effect in single crystals of $\beta\text{-Sn}$ and cassiterite (SnO_2)*, Soviet Physics JETP 19 (1964) 1321-23.

- [39] **J. Silver, M. C. A. and J. D. Donaldson**, *A systematic investigation of the Mössbauer parameters of some intermetallic compounds and electroplated alloys of tin*, J. Mater. Sci. 11 (1976) 836-42.
- [40] **N. N. Delyagin and V. E. Nesterov**, *Isomer shifts for ^{119}Sn atoms in metals and alloys*, Sov. Phys. JETP 64 (1986) 1367-72.
- [41] **A. Svane**, *Systematics of ^{119}Sn isomer shifts in metals*, Phys. Rev. Lett. 60 (1988) 2693-96.
- [42] **B. I. Verkin, V. V. Chekin and A. P. Vinnikov**, *Effect of impurities on the isomer shifts in metallic tin*, Soviet. Physics JETP. 24 (1967) 16-17.
- [43] **J. K. Lees and P. A. Flinn**, *Mössbauer effect on ^{119}Sn alpha brass and related alloy system*, Phys. Rev. 3 (1971) 591-97.
- [44] **V. V. Chekin and V. G. Naumov**, *Isomeric shifts of Sn^{119} nuclei in electron compounds of the copper-tin system*, Soviet Physics JETP 23 (1966) 355-56.
- [45] **H. Arriolat and T. E. Cranshaw**, *Discontinuous precipitation in PbSn and CuSn alloys studied by Mössbauer spectroscopy*, J. Phys. F: Met. Phys. 18 (1988) 1621-33.
- [46] **A. P. Pchelnochov, A. V. Polunin, I. K. Marshakov et al**, *Radiometric and Mössbauer study of the corrosion tin-bronze in chloride solutions*, Prot.Met., 22 (1986) 13-19.
- [47] **R. C. Reno, M. J. Panunto and B. H. Piekarski**, *A Mössbauer study of tin-based Intermetallics Formed During the Manufacture of Dispersion-Strengthened Composite solders*, J. Electron. Mater. 26 (1997) 11-15.
- [48] **N. Saunders and A. P. Miodownik**, *The Cu-Sn (copper-tin) system*, Bulletin of Alloy Phase Diagrams 11 (1990) 278-87.
- [49] **A. Vértes, J. Jaen, L. Kiss et al**, *Mössbauer and electrochemical studies of some tin-copper electroformed layers*, Hyperfine. Interact. 28 (1986) 1079-81.
- [50] **J. Jaén, A. Vértes, K. M. Tjutina et al**, *Mössbauer studies on electrodeposited tin--copper alloys*, Electrochim. Acta. 30 (1985) 535-39.
- [51] **B. N. Stirrup and N. A. Hampson**, *Electrochemical reactions of tin in aqueous electrolytic solutions*, Surf. Tech. 5 (1977) 429-62.
- [52] **I. A. Ammar, S. Darwish, M. W. Khalil et al**, *A review on the electrochemistry of tin*, Mater. Chem. Phys. 21 (1989) 1-47.
- [53] **D. R. Gabe**, *Mixed oxide films on tin*, Surf. Tech 5 (1977) 463-78.
- [54] **G. S. Collins, T. Kachnowski, N. Benczer-Koller et al**, *Application of the Mössbauer effect to the characterization of an amorphous tin-oxide system*, Phys. Rev. 19 (1979) 1369-73.
- [55] **D. C. Cook**, *A gas flow proportional counter for the Mössbauer study of surfaces between 100K and 400K.*, Hyperfine. Interact. 29 (1986) 1463-66.
- [56] **M. S. Moreno and R. C. Mercader**, *Lattice-dynamics of the intermediate oxide of tin*, Hyperfine. Interact. 83 (1994) 415-18.
- [57] **B. Stjerna, C. G. Granqvist, A. Seidel et al**, *Characterization of rf-sputtered SnO_x thin films by electron microscopy, Hall-effect measurement and Mössbauer spectrometry*, J. Appl. Phys. 68 (1990) 6241-45.

- [58] **T. M. Uen, K. F. Huang, M. S. Chen et al**, *Preparation and characterization of some tin oxide films*, *Thin Solid Films* 158 (1988) 69-80.
- [59] **R. D. Vispute, V. P. Godbole, S. M. Chaudhari et al**, *Deposition of tin oxide films by pulsed laser evaporation*, *J. Mater. Res.* 3 (1988) 1180-86.
- [60] **M. Cordey-Hayes**, *An interpretation of the mossbauer spectra of some inorganic tin compounds in terms of the oxidation state of the tin atom*, *J. Inorg. Nucl. Chem.* 26 (1963) 915-23.
- [61] **B. G. Davies and J. D. Donaldson**, *The Mössbauer effect in tin(II) compounds. Part III. The spectra of trihydroxostannates(II) and of basic tin(II) salts*, *J. Electrochem. Soc. A* (1968) 946-48.
- [62] **I. Lefebvre, M. A. Szymanski, J. Olivier-Fourcade et al**, *Electronic structure of tin monochalcogenides from SnO to SnTe*, *Phys. Rev. B* 58 (1998) 1896-906.
- [63] **H. A. Stöckler, H. Sano and R. H. Herber**, *Mössbauer effect studies of weak nuclear quadrupole*, *J. Chem. Phys.* 45 (1966) 1182-89.
- [64] **M. Danot, V. E. Tkachenko, K. V. Pokholok et al**, *Hyperfine interactions and Mossbauer lattice temperatures for doping $^{119}\text{Sn(II)}$ and $^{119}\text{Sn(IV)}$ atoms in an antiferromagnetic sulfide, $\alpha\text{-MnS}$* , *Mater. Res. Bull.* 30 (1995) 563-71.
- [65] **R. L. Cohen, C. J. Raub and T. Muramaki**, *The state of tin in tin-anodized aluminum*, *J. Electrochem. Soc.* 125 (1978) 34-35.
- [66] **V. S. Zakov, E. V. Petrovich and Y. P. Smirnov**, *Effect of stoichiometry on the Mössbauer effect in SnO_2* , *Soviet. Physics JETP.* 22 (1966) 708-09.
- [67] **M. Shibuya, K. Endo and H. Sano**, *Analysis of tin corrosion products using conversion electron Mössbauer spectroscopy, transmission Mössbauer spectroscopy and X-ray diffractometry*, *Bull. Electrochem. Soc. Jap.* 51 (1978) 1363-67.
- [68] **Y. Llabador and J. M. Friedt**, *Mössbauer study of the after-effects of $^{119\text{m}}\text{Sn}$ isomeric transition in $^{119\text{m}}\text{SnSO}_4$* , *Chem. Phys. Lett.* 8 (1971) 592-94.
- [69] **J. D. Donaldson and B. J. Senior**, *An interpretation of Sn- $^{119\text{m}}$ Mössbauer quadrupole splitting data for some tin(II) compounds*, *J. Inorg. Nucl. Chem.* 31 (1969) 881-84.
- [70] **J. D. Donaldson, D. G. Nicholson and B. J. Senior**, *The Mössbauer effect in tin(II) compounds. Part V. Spectra of tin(II) pyridine complexes and of the pyridium triligandstannates(II)*, *J. Electrochem. Soc. A* (1968) 2928-31.
- [71] **R. J. Francis, S. J. Price, J. S. O. Evans et al**, *Hydrothermal synthesis of microporous tin sulfides studied by real-time in situ energy dispersive X-ray diffraction*, *Chem. Mater.* 8 (1996) 2102-08.
- [72] **J. D. Donaldson and D. G. Nicholson**, *The Mössbauer effect in tin(II) compounds. Part VII. Spectra of the complexes of tin(II) compounds with some oxygen- and some sulphur-containing donor molecules*, *J. Electrochem. Soc. A* (1970) 145-50.
- [73] **S. R. A. Bird, J. D. Donaldson and J. Silver**, *The Mössbauer effect in tin(II) compounds. Part XII. The spectra of the chloro- and bromo-stannates(II)*, *J. Chem. Soc. Dalton. Trans.* 3 (1972) 1950-53.
- [74] **J. J. Matzko, H. T. Evans, M. E. Mrose et al**, *Abhurite, a new tin hydroxychloride mineral, and a comparative study with a synthetic basic tin chloride* *Can. Mineral.* 23 (1985) 233-40.
- [75] **R. Edwards, R. D. Gillard and P. A. Williams**, *The stabilities of secondary tin minerals: abhurite and its relationships to Sn(II) and Sn(IV) oxides and oxyhydroxides*, *Mineral. Mag.* 56 (1992) 221-26.

- [76] **J. D. Donaldson, W. Moser and W. B. Simpson**, *Basic tin(II) chlorides*, J. Chem. Soc. (1963) 1727-31.
- [77] **E. Hayek**, *Basic salts II: simple basic chloride of bivalent heavy metals*, Z. Anorg. Allgem. Chem. 210 (1933) 241-46.
- [78] **M. Randall and S. Murakami**, *Free energy of stannous hydroxyl chloride and activity coefficient of stannous chloride and stannous ion*, J. Am. Chem. Soc. 52 (1930) 3967-71.
- [79] **H. G. Von Schnering, R. Nesper and H. Pelshenke**, *Sn₂₁O₆Cl₁₆(OH)₁₄, Das sogenannte basische Zinn(II)-chlorid*, Z. Naturforsch. B 36b (1981) 1551-60.
- [80] **K. Boukheddaden and F. Varret**, *A simple formula for the thickness correction of symmetrical Mössbauer doublets. Application to spin cross-over systems*, Hyperfine. Interact. 72 (1992) 349-56.
- [81] **C. K. Shepard, M.-a. Park, P. A. Polstra et al**, *Analytical representations of the Mössbauer recoilless fraction, Debye-Waller factors, lattice energies, and heat capacities*, Hyperfine. Interact. 92 (1994) 1227-34.
- [82] **M. Capaccioli, L. Cianchi, F. Del Giallo et al**, *A method for measurement of the Debye-Waller factor f*, Nucl. Instr. and Meth. B 101 (1995) 280-86.
- [83] **M. Capaccioli, L. Cianchi, F. Del Giallo et al**, *Debye-Waller f-factor determination for ¹⁵¹Eu compounds using the linewidth method*, Nucl. Instr. and Meth. B 103 (1995) 362-64.
- [84] **K. Ruebenbauer, U. D. Wdowik and M. Kwater**, *Expansion of Lamb-Mössbauer factor into semi-invariants*, Physica B 229 (1996) 49-54.
- [85] **V. L. Alpatov, A. V. Davydov and Y. N. Iseav**, *Measurement of the Mössbauer f factor for Te (125m) gamma radiation in beryllium telluride*, Measurements Techniques 42 (1999) 77-85.
- [86] **K. F. E. Williams, C. E. Johnson, J. Greengrass et al**, *Tin oxidation state, depth profiles of Sn²⁺ and Sn⁴⁺ and oxygen diffusivity in float glass by Mössbauer spectroscopy*, J. Non-Cryst. Solids 211 (1997) 164-72.
- [87] **K. F. E. Williams, C. E. Johnson, J. A. Johnson et al**, *Mössbauer spectra of tin in binary Si-Sn oxide glasses*, J. Phys. Condens. Matter. 7 (1995) 9485-97.
- [88] **K. F. E. Williams, C. E. Johnson, O. Nikolov et al**, *Characterization of tin at the surface of float glass*, J. Non-Cryst. Solids 242 (1998) 183-88.
- [89] **E. De Grave and A. Van Alboom**, *Evaluation of ferrous and ferric Mossbauer fractions*, Phys. Chem. Miner. 18 (1991) 337-42.
- [90] **B. Kolk**, *Studies of the dynamical properties of solids by the Mössbauer effect* in "Dynamical properties of solids." (1984) Amsterdam, 186-303.
- [91] **A. Barla, R. Ruffer, A. I. Chumakov et al**, *Direct determination of the phonon density of states in β-Sn*, Phys. Rev. B 61 (2000) R14881-R7884.
- [92] **P. Pella, J. R. DeVoe, D. K. Snediker et al**, *Problems in using Mössbauer spectrometry for quantitative analysis : Application to Tin*, Anal. Chem. 41 (1969) 46-50.
- [93] **P. Pella and J. R. DeVoe**, *Determination of Tin in copper-base alloys by Mössbauer spectrometry*, Anal. Chem. 42 (1970) 1833-34.
- [94] **J. Y. Ping and D. G. Rancourt**, *Absolute quantitative analysis by Mössbauer spectroscopy*, Hyperfine. Interact. 71 (1992) 1437-40.

- [95] **J. L. Solis, J. Frantti, V. Lantto et al**, *Characterization of phase structures in semiconducting SnWO₄ powders by Mössbauer and Raman spectroscopies*, Phys. Rev. B 55 (1998) 13491-500.
- [96] **J. Chouvin, J. Olivier-Fourcade, J. C. Jumas et al**, *SnO reduction in lithium cells : study by X-ray absorption, ¹¹⁹Sn Mössbauer spectroscopy and X-ray diffraction*, J. Electroanal. Chem. 494 (2000) 136-46.
- [97] **P. A. Montano**, *Mössbauer spectroscopy of iron compound found in west Virginia coals*, Fuel 56 (1977) 397-400.
- [98] **C. D. Thiep, T. Bonchev, N. Chi Toa et al**, *Oxidation mechanism of a thin film of metallic tin deposited on glass*, Bulg. J. Phys. IV (1977) 399-407.
- [99] **R. H. Nussbaum**, *Mössbauer parameters : determination and interpretation*, in "Mössbauer Effect Methodology" (1966) New York, 3-21.
- [100] **A. H. Muir Jr**, *Analysis of complex Mössbauer spectra by stripping techniques*, in "Mössbauer Effect Methodology" (1968) 75-100.
- [101] **S. Akselrod, M. Pasternak and S. Bukshpan**, *Mössbauer-effect studies of the lattice dynamics of granular tin*, Phys. Rev. B 11 (1975) 1040-44.
- [102] **T. G. Reddy, A. Gupta and K. R. Reddy**, *¹⁵¹Eu Mössbauer studies on La_{0.5}Eu_{0.17}Ca_{0.33}MnO₃ CMR system*, Phys. Lett. A 371 (2007) 508-11.
- [103] **L. D. Lafleur and C. Goodman**, *Characteristic temperatures of the Mössbauer fraction and thermal-shift measurements in iron and iron salts*, Phys. Rev. B 4 (1971) 2915-20.
- [104] **J. Jiao, G. J. Long, L. Rebbouh et al**, *Properties of a Mixed-Valence (FeII)₂(FeIII)₂ Square Cell for Utilization in the Quantum Cellular Automata Paradigm for Molecular Electronics*, J. Am. Chem. Soc. 127 (2005) 17819-31.
- [105] **D. L. Reger, J. R. Gardinier, M. D. Smith et al**, *Polymorphism in Fe[(p-IC₆H₄)B(3-Mepz)₃]₂ (pz = Pyrazolyl): Impact of Supramolecular Structure on an Iron(II) Electronic Spin-State Crossover*, Inorg. Chem. 44 (2005) 1852-66.
- [106] **D. L. Reger, J. R. Gardinier, W. R. Gemmill et al**, *Formation of Third Generation Poly(pyrazolyl)borate Ligands from Alkyne Coupling Reactions* J. Amer. Chem. Soc. 127 (2005) 2303-16.
- [107] **D. L. Reger, J. D. Elgin, M. D. Smith et al**, *Structural identification of the factors that prevent an electronic spin-state crossover in Fe[(C₆H₅)B(3-Mepz)₃]₂ (pz = pyrazolyl ring)*, Polyhedron 25 (2006) 2616-22.
- [108] **V. Rusanov, S. Stankov, V. Gushterov et al**, *Determination of Lamb-Mössbauer factors and lattice dynamics in some nitroprusside single crystals* Hyperfine. Interact. 169 (2006) 1279-83.
- [109] **T. Owen, F. Grandjean, G. J. Long et al**, *Synthesis and Characterization of Two Intensely Colored tris(benzoylcyanoxime)iron(II) Anionic Complexes*, (2008)
- [110] **J. Heberle**, *Linewidth of Mössbauer absorption*, Nuclear Instruments and Methods 58 (1968) 90-92.
- [111] **S. Margulies and J. R. Ehrman**, *Transmission and line broadening of resonance radiation incident on a resonance absorber*, Nucl. Instr. and meth. 12 (1961) 131-37.
- [112] **D. Shirley, M. Kaplan and P. Axel**, *Recoil-free resonant absorption in Au¹⁹⁷*, Phys. Rev. 123 (1961) 816-30.

- [113] **M. Sorescu**, *A new method for direct determination of the recoilless fraction using a single room-temperature Mössbauer measurement of a two-foil absorber*, *Materials Letters* 54 (2002) 256-59.
- [114] **M. Sorescu**, *Evolution of the Mössbauer recoilless fraction during mechanochemical activation of iron oxides*, *J. Mat. Sc. Letters* 21 (2002) 1759 - 61.
- [115] **M. Sorescu**, *Determination of the recoilless fraction in iron oxide nanoparticles using the two-lattice method*, *J. Nanopart. Res.* 4 (2002) 221-24.
- [116] **S. J. Oh and D. C. Cook**, *Mössbauer effect determination of relative recoilless fractions for iron oxides*, *J. Appl. Phys.* 85 (1999) 329-32.
- [117] **R. H. Herber**, *Narrow-line source for ^{119}Sn Mössbauer spectroscopy*, *J. Chem. Phys.* 43 (1965) 4057-59.
- [118] **K. Nishiyama, F. Dimmling, T. Kornrumpf et al**, *Theory of the temperature dependence of the electric field gradient in non cubic metals*, 37 (1976) 357-60.
- [119] **C. Hohenemser**, *Measurement of the Mössbauer recoilless fraction in beta-tin for 1.3 to 370 K*, *Phys. Rev.* 139 (1965) A185-96.
- [120] **P. Brusière**, *Facteur Lamb-Mössbauer d'oxides d'étain finement divisés*, *Rev. Phys. Appl.* 15 (1980) 1143-47.
- [121] **S. Roth and E. M. Hörl**, *Decrease of Mössbauer recoil-free fraction in small tungsten particles*, *Phys. Lett. A* 25 (1967) 299-300.
- [122] **J. S. V. Wieringen**, *Note of Mössbauer fraction in powders of small particules*, *Phys. Lett. A* 26A (1968) 370-71.
- [123] **M. P. A. Viegers and J. M. Trooster**, *Mössbauer spectroscopy of small gold particles*, *Phys. Rev. B* 15 (1977) 72-84.
- [124] **P. Boolchand, M. Z. W. Bresser, J. Wells, Y. Wu and R. N.ENZWEILER**, *Lamb-Mössbauer factors as a local probe of floppy modes in network glasses*, *J. Non-Cryst. Solids* 182 (1995) 143-54.
- [125] **S. W. Marshall and R. M. Wilenzick**, *Effect of Crystal Size on Mössbauer Recoil-Free Fraction in Au197*, *Phys. Rev. Lett.* 16 (1966) 219.
- [126] **V. N. Bogomolov and N. D. Klushin**, *Sov. Phys.-Solid State* 15 (1973) 357.
- [127] **I. P. Suzdalev, V. I. Gol'danskiï, E. F. Makarov et al**, *An investigation of the dynamics of the motion of tin atoms on a silica gel surface by means of the Mössbauer effect*, *Soviet Physics JETP* 22 (1966) 979-83.
- [128] **P. B. Fabritchnyi, A. M. Babechkin and A. N. Nesmeianov**, *Etude des effets superficiels dans les transformations des acides stanniques par l'effet Mossbauer et par diffraction des Rayons X*, *J. Phys. Chem. Solids* 31 (1970) 1339-403.
- [129] **V. I. Goldanskii, E. F. Makarov, I. P. Suzdalev et al**, *Quantitative test of the vibrationnal anisotropy origin of the asymmetry of quadrupole Mössbauer doublets*, *Phys. Rev. Lett.* 20 (1968) 137-40.
- [130] **R. M. Housley, U. Gonser and R. W. Grant**, *Mössbauer determination of the Debye-Waller factor in single-crystal absorbers*, *Phys. Rev. Lett.* 20 (1968) 1279-82.
- [131] **H. A. Stöckler and H. Sano**, *Anisotropic lattice-dynamic studies and line asymmetries*, *Phys. Rev.* 165 (1968) 406-08.

- [132] **S. G. Cohen, P. Gielen and R. Kaplow**, *The influence of anisotropic Mössbauer effect on magnetic hyperfine splitting in polycrystalline materials*, Phys. Rev. 141 (1966) 423-23.
- [133] **J. C. Jumas, J. Olivier-Fourcade, P. Lavela et al**, *¹¹⁹Sn Mössbauer spectroscopy of some misfit layer sulfides*, Chem. Mater. 7 (1995) 1193-97.
- [134] **F. Robert, F. Morato, J. Chouvin et al**, *Structural and electronic modifications induced by lithium insertion in Sn-based oxide glasses.*, J. Power. Sourc. 5361 (2003) 1-4.
- [135] **P. Z. Hien and V. S. Shpinel**, *Dependence of the gamma-quantum resonance absorption spectrum on crystal temperature*, Soviet Physics JETP 17 (1963) 268-70.
- [136] **W. Müller, H. Winkler and E. Gerdau**, *Investigation of lattice dynamics with ¹¹⁷Sn and ¹¹⁹Sn*, Journal de Physique Colloques 35 (1974) C6/375-7
- [137] **S. C. Britton**, *Tin versus corrosion*, Tin research institut, 510 (1975) 108.
- [138] **A. F. Andresen**, Trans. Soc. Met. AIME 212 (1958) 259-60.
- [139] **K. Melghit, A. K. Mohammed and I. Al-Amri**, *Chimie Douce preparation, characterization and photocatalytic activity of nanocrystalline SnO₂*, Mater. Sci. Eng. A 117 (2005) 302-06.
- [140] **W. H. Ho, H. C. Liu, H. C. Chen et al**, *Characterization of electrolytic tin dioxide deposition on Pt for lithium ion battery applications*, Surf. Coat. Techn. 201 (2007) 7100-06.
- [141] **L. Huang, H.-b. Wei, F.-s. Ke et al**, *Infrared irradiation-assisted one-step synthesis of nanosized tin dioxide particles and particle size effect on lithium storage performance*, Colloids and surfaces A 308 (2007) 87-92.
- [142] **N. N. Acharya**, *Thermal analysis of slow cooled copper-tin alloys*, J. Mater. Sci. 36 (2001) 4779 - 95.
- [143] **C. Leygraf and T. E. Graedel**, *Atmospheric corrosion*, Wiley-interscience, (2000) New York.
- [144] **L. Robbiola, J.-M. Blengino and C. Fiaud**, *Morphology and mechanisms of formation of natural patinas on archaeological Cu-Sn alloys*, Corros. Sci. 40 (1998) 2083-111.
- [145] **H. Knodler**, Metall. 20 (1966) 823-29.
- [146] **E. S. Hedges**, *Tin and its alloys*, Arnold (1960) London.
- [147] **E. Sidot, A. Kahn-Harari, E. Cesari et al**, *the lattice parameter of alpha-bronzes as a function of solute content: application de archaeological materials*, Mater. Sci. Eng. A 393 (2005) 147-56.
- [148] **H. Andreasen, S. Damgaard, J. W. Petersen et al**, *Isomer shifts and force constants of substitutional ¹¹⁹Sn impurity atoms in FCC metals*, J. Phys. F: Met. Phys. 13 (1983) 2077-88.
- [149] **S. F. Cogan and R. M. Rose**, *Properties of CuSn bronze at 4.2 K*, Cryogenics 20 (1980) 313-18.
- [150] **S. Koval, M. G. Stachiotti, R. L. Migoni et al**, *Shell-model lattice dynamics and Mössbauer recoilless fraction of SnO*, Phys. Rev. B 54 (1996) 7151-56.
- [151] **M. T. Sougrati**, *Hyper fine interactions and lattice dynamics of Sn₂₁O₆Cl₁₆(OH)₁₄*, J. Solid State Chem. (2008) doi:10.1016/j.jssc.2008.06.020.
- [152] **S. Jouen, B. Lefez, M. T. Sougrati et al**, *Fourier transform infrared spectroscopic study of abhurite Sn₂₁O₆Cl₁₆(OH)₁₄*, Mater. Chem. Phys. 105 (2007) 189-93.

- [153] **M. T. Sougrati, S. Jouen and B. Hannyer**, *Relative Lamb-Mössbauer factors of tin corrosion products*, *Hyperfine. Interact.* 167 (2006) 815-18.

Chapitre 2 :
**« Détecteur à gaz pour Spectroscopie Mössbauer à
basse température en mode de réflexion »**

Sommaire du chapitre 2

INTRODUCTION.....	74
I. ETAT DES CONNAISSANCES.....	75
I-1. COMPTEURS A GAZ	75
I-1-1. Principe.....	75
I-1-2. Mécanisme de détection dans un compteur à gaz.....	76
I-1-3. Propriétés du gaz de remplissage.....	77
I-1-4. Bilan des interactions au sein d'un compteur proportionnel.....	79
I-1. VIEILLISSEMENT DES COMPTEURS A GAZ	79
I-2-1. Contribution du gaz de détection.....	79
I-2-2. Contribution des matériaux de fabrication	80
I-2. DETECTEURS A GAZ EN SPECTROSCOPIE MÖSSBAUER	81
I-3-1. Nature des rayonnements détectés.....	81
I-1-2-1. Analyse en mode transmission	81
I-1-2-2. Analyse en mode réflexion	82
I-3-2. Détecteurs pour analyse à basse température	84
I-3-2-1. Détecteurs scellés	84
I-3-2-2. Détecteurs à flux gazeux	86
II. ELABORATION DU COMPTEUR.....	87
II-1. SYSTEME CRYOGENIQUE.....	87
II-2. DESCRIPTION DU COMPTEUR.....	88
III. CONTROLES PRELIMINAIRES.....	91
III-1. REGLAGES PRELEMINAIRES ET DEFINITION DU PARAMETRE DE CONTROLE.....	91
III-1-1. Choix de la tension de fonctionnement	91
III-1-2. Sélection de l'énergie des électrons détectés.....	91
III-1-3. Définition du paramètre de contrôle.....	93
III-2. CALIBRATION DE LA TEMPERATURE DE L' ABSORBANT	93
III-3. CONTROLE DES VIBRATIONS DU SYSTEME	94
III-4. REPETABILITE DES RESULTATS	95
IV. INFLUENCE DES PARAMETRES DE FONCTIONNEMENT SUR LA REPOSE DU DETECTEUR.....	96

IV-1. INFLUENCE DU RENOUVELLEMENT DU GAZ DE REMPLISSAGE	97
IV-1-1. <i>Fonctionnement sans renouvellement de gaz</i>	97
IV-1-2. <i>Fonctionnement avec renouvellement de gaz</i>	98
IV-1-3. <i>Conclusion</i>	99
IV-2. INFLUENCE DE LA PRESSION DU GAZ DE REMPLISSAGE	100
IV-2-1. <i>Cas du gaz monoatomique</i>	100
IV-2-2. <i>Cas du gaz polyatomique</i>	102
IV-3. INFLUENCE DE LA HAUTE TENSION SUR LE FONCTIONNEMENT DU DETECTEUR	103
IV-3-1. <i>Mélange He-5%CH₄</i>	103
IV-3-2. <i>He-5%N₂</i>	106
IV-3-3. <i>Néon</i>	107
IV-3-4. <i>Hélium</i>	109
V. APPLICATION	112
CONCLUSIONS	114
REFERENCES	116

INTRODUCTION

La possibilité de détecter le passage d'une particule dans un volume de gaz au sein duquel règne un champ électrique a été mise en évidence au tout début du siècle (1908). Cette découverte a donné naissance à différents types de détecteurs ; de la chambre à ionisation au détecteur Geiger-Müller en passant par le compteur proportionnel. Les trois premières décennies du XX^e siècle ont vu se développer à la fois les fondements théoriques et pratiques de ce mode de détection [1]. Si les premiers détecteurs à gaz ont été dédiés à la recherche en physique des particules, ils sont vite devenus indispensables à d'autres secteurs scientifiques. Depuis les débuts de la spectroscopie Mössbauer, les compteurs à gaz scellés sont employés pour enregistrer des spectres en mode de transmission. Cette utilisation a pu être élargie à l'analyse de surface grâce au compteur à flux gazeux conçu par Fenger en 1969 [2]. L'analyse de surface par CEMS (Conversion Electron Mössbauer Spectroscopy) ou CXMS (Conversion X-ray Scattering Mössbauer Spectroscopy) à basse température a apporté des informations précieuses pour la caractérisation des produits de corrosion du fer [3], les propriétés magnétiques des composés ferreux ou encore de matériaux multicouches [4-9].

Le chapitre précédent a illustré l'intérêt de l'analyse Mössbauer à basse température, tant pour l'aspect quantitatif que qualitatif. L'analyse de surface reste encore difficile à mettre en œuvre pour des températures inférieures à 100 K en raison de la grande instabilité de fonctionnement des compteurs conventionnels.

L'objet de ce chapitre est de présenter un compteur proportionnel à flux gazeux, mis au point pour la spectroscopie Mössbauer de surface. Les résultats d'étude de quelques paramètres de fonctionnement sont présentés. L'originalité de ce compteur réside dans son intégration dans un dispositif cryogénique existant au laboratoire qui présente l'avantage de posséder un circuit fermé d'hélium et donc de minimiser les coûts de fonctionnement.

I. ETAT DES CONNAISSANCES

I-1. COMPTEURS A GAZ

I-1-1. Principe

Le compteur à gaz le plus répandu est constitué d'une enceinte cylindrique offrant une fenêtre d'entrée étanche aux gaz et transparente aux rayonnements. Cette enceinte est remplie d'un gaz dont la composition dépend de la nature des particules à étudier. Une source de tension continue génère un champ électrique entre l'enceinte (cathode) et un fil métallique coaxial (anode) comme l'illustre la figure 2-1. L'ensemble est relié à un instrument de mesure permettant de détecter toute variation de courant sur les électrodes. D'autres géométries plus complexes sont utilisées tout en conservant un principe général de fonctionnement identique [10-14].

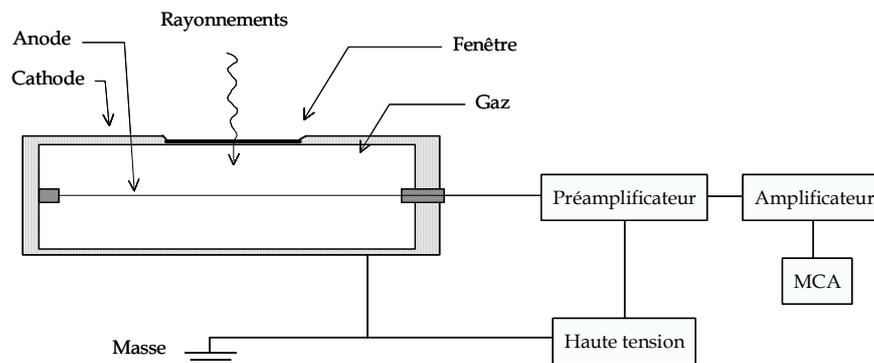


Figure 2-1 : Schéma simplifié d'un compteur cylindrique à gaz et du montage du traitement du signal électrique.

Lorsqu'une particule ionisante pénètre dans le compteur, elle provoque l'ionisation du gaz et crée une paire électron-ion dite primaire. Sous l'effet du champ électrique ambiant, l'électron est accéléré vers l'anode tandis que l'ion positif se déplace vers la cathode. L'amplitude du champ électrique en chaque point du compteur dépend de ses caractéristiques géométriques et de la tension appliquée entre les électrodes. Pour un compteur cylindrique, le champ électrique à une distance r de l'anode est donné par la relation (ii-1) :

$$E(r) = \frac{U}{r \cdot \ln\left(\frac{r_c}{r_a}\right)} \quad (\text{ii-1})$$

Avec U la tension appliquée entre les deux électrodes, r_c le rayon interne de la cathode et r_a le rayon de l'anode. Cette équation indique une décroissance rapide du champ électrique lorsque l'on s'éloigne de l'anode.

Le compteur à gaz possède plusieurs régimes de fonctionnement qui vont dépendre de la tension appliquée entre les électrodes [10-14]. Chaque régime donne lieu à un système de détection particulier. Pour des hautes tensions croissantes, on distingue la chambre d'ionisation, le compteur proportionnel sur lequel nous nous focaliserons puisque c'est celui utilisé en spectroscopie Mössbauer, ou encore le compteur Geiger-Müller.

I-1-2. Mécanisme de détection dans un compteur à gaz

Considérons un électron primaire résultant de l'ionisation du gaz par une particule entrant par la fenêtre du détecteur. Cet électron est attiré vers l'anode sous l'action d'un champ électrique croissant. Lorsque la tension appliquée dans le détecteur est supérieure à une certaine tension seuil U_p , l'électron peut acquérir une énergie cinétique suffisante pour interagir inélastiquement avec les molécules de gaz. Ces interactions conduisent à la formation d'autres paires électron-ion dites secondaires. Tout électron secondaire peut, à son tour, donner lieu à une nouvelle cascade d'ionisations. Le scénario qui vient d'être décrit, appelé avalanche de Townsend, constitue le principe de base de la multiplication d'électrons au sein d'un compteur proportionnel à gaz. Dans ce régime de fonctionnement, le nombre d'électrons secondaires créés est proportionnel à l'énergie de la particule responsable de l'ionisation primaire.

La durée nécessaire à la collecte de toutes les charges électriques créées lors d'une avalanche est appelé « temps mort » du détecteur. Pendant ce temps le compteur est incapable de séparer plusieurs événements. Ce laps de temps est principalement déterminé par la mobilité du gaz de remplissage.

L'amplification A , ou gain, du détecteur est définie par le nombre d'électrons secondaires récoltés sur l'anode par électron primaire. Dans le régime proportionnel, A peut atteindre 10^5 à 10^6 [15]. Si seul le phénomène d'avalanche de Townsend est pris en compte, l'amplification d'un compteur à gaz peut s'écrire sous la forme suivante [16] :

$$A = \exp \left\{ 2 \sqrt{B \cdot N \cdot U \cdot r_a} \cdot \left(\sqrt{\frac{U}{U_p}} - 1 \right) \right\} \quad (\text{ii-2})$$

avec B une constante dans laquelle interviennent la section efficace d'ionisation du gaz et des facteurs géométriques, N la densité volumique du gaz, r_a le rayon du fil anodique, U et U_p étant respectivement la tension appliquée et la tension seuil de fonctionnement du compteur.

L'amplification A dépend donc de la tension appliquée, du gaz employé (composition, pression, température), et de la géométrie du compteur. Certains de ces facteurs sont interdépendants et le choix de l'un se fait donc en fonction des autres.

La validité de l'expression (ii-2) a été vérifiée expérimentalement [16, 17]. Cependant, en

limite de proportionnalité, lorsque le champ électrique devient important, l'amplification mesurée est parfois différente de ce qui est attendu. Ceci est le résultat de phénomènes d'ionisation indésirables au sein du compteur qui vont eux aussi contribuer à l'amplification [16]. Parmi ces phénomènes, citons :

- L'ionisation de la cathode par effet photoélectrique. Les photons responsables de cette ionisation proviennent essentiellement de la désexcitation des molécules excitées par les électrons lors de leur dérive vers l'anode. Cette désexcitation étant parfois lente, les photoélectrons peuvent prolonger l'avalanche dans le temps, ce qui peut rallonger le temps mort du détecteur et causer des décharges électriques continues.

- Le bombardement ionique de la cathode. La création d'électrons lors de l'avalanche de Townsend s'accompagne de celle d'ions positifs qui peuvent également être la source d'électrons parasites. En effet, ces ions se déplacent vers la cathode où ils vont se neutraliser. Pour les gaz monoatomiques particulièrement, cette neutralisation peut s'accompagner d'une émission électronique [18, 19].

- La charge d'espace. Pour un champ électrique élevé, le nombre d'ions positifs créé devient important et peut également être problématique. En effet, en raison de leur faible mobilité, (environ 1000 fois inférieure à celle des électrons) et du champ électrique décroissant, ces ions se déplacent très lentement vers la cathode et forment une charge d'espace qui crée un écran entre les électrons et l'anode. Ceci induit une baisse locale du champ électrique et consécutivement une diminution de l'amplification du gaz ainsi qu'une augmentation du temps mort du compteur. Etant dépendant du nombre d'ions créés, l'effet de cette charge d'espace est bien plus important pour les grandes énergies [1].

I-1-3. Propriétés du gaz de remplissage

Les compteurs à gaz sont généralement remplis de gaz monoatomiques tel que l'argon ou l'hélium, inertes, facilement ionisables et présentant une tension seuil U_p relativement faible. Les ions de ces gaz ont, de surcroît, une mobilité importante conférant au compteur un faible temps mort. Cependant, avec ce type de gaz, les émissions secondaires décrites précédemment, issues du bombardement ionique ou de l'ionisation par effet photoélectrique de la cathode, sont importantes et conduisent à des décharges électriques [20].

L'ajout de quelques pour-cent d'un gaz polyatomique, dit gaz de coupure, permet de réduire ces émissions secondaires et donc de limiter l'avalanche dans l'espace et dans le temps [16, 21-23]. En effet, lors de leur dérive vers la cathode, les charges des ions monoatomiques sont transférées aux molécules polyatomiques qui vont elles se neutraliser à la cathode en se dissociant plutôt qu'en émettant des radiations [24-27]. De plus, le gaz de coupure a un fort coefficient d'absorption pour les rayonnements UV émis lors des avalanches. Ces UV sont alors

absorbés dans des modes vibrationnels évitant l'émission électronique de la cathode [28]. Comme le montre la figure 2-2, la tension de fonctionnement du compteur augmente proportionnellement avec le pourcentage du gaz de coupure, tandis que le gain du compteur diminue [16, 29].

Pour assurer la stabilité du compteur, le gaz de coupure est choisi selon deux critères : il doit avoir une énergie d'ionisation moindre que celle du gaz principal pour que le transfert de charges soit assuré, et posséder une énergie de dissociation très faible pour éliminer les émissions cathodiques secondaires. Les gaz de coupure les plus utilisés sont les hydrocarbures tels que le méthane, le propane et l'isobutane, mais également des gaz non organiques tels que CO₂, BF₃ ou N₂. Le tableau 2-1 résume les propriétés des principaux gaz utilisés.

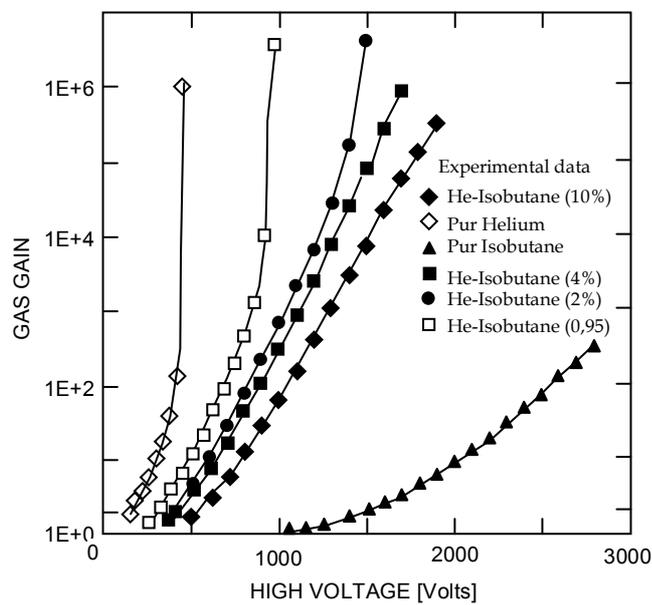


Figure 2-2 : Evolution de l'amplification et de la tension de fonctionnement avec la composition du gaz d'un compteur rempli d'un mélange He-Isobutane [29].

Gaz	Energie d'ionisation (eV)	Energie de dissociation thermique (eV)	Energie de dissociation par impact d'électron (eV)
He	24,5	-	-
Ne	21,6	-	-
Ar	15,7	-	-
Xe	12,1	-	-
H ₂	15,4	4,5	8,8
N ₂	15,6	-	9,8
CO ₂	13,8	7,8	5,5
CH ₄	12,6	4,3	4,5
Iso-C ₄ H ₁₀	10,6	3,2	7

Tableau 2-1 : Quelques propriétés physiques des principaux gaz utilisés pour le remplissage des compteurs à gaz [27, 30].

I-1-4. Bilan des interactions au sein d'un compteur proportionnel

Le signal électrique délivré par un compteur à gaz est le résultat de toutes les interactions ayant lieu au sein de celui-ci, il est difficile d'établir un bilan précis de ces celles-ci. Cela nécessite la connaissance de tous les paramètres physiques intervenant dans chaque réaction. De récentes études ont porté sur le fonctionnement du compteur proportionnel rempli d'hélium pur, Masaoka et al [19] et plus récemment par Batemen et Mitev et al [31, 32]. La liste non exhaustive ci-dessous illustre quelques interactions ayant lieu dans un détecteur rempli d'un gaz principal, G , en présence d'un gaz de coupure polyatomique P (qui peut être une impureté) [19] :

- Collision inélastique : $e_p + G \rightarrow G^+ + e_p + e_s$
- Transfert de charge : $G^+ + P \rightarrow P^+ + G$
- Recombinaison : $P^+ + e \rightarrow P$ ou $G^+ + e \rightarrow G$
- Bombardement ionique : $P^+ + C \rightarrow P + e_s$ ou $G^+ + C \rightarrow G + e_s$
- Désexcitation stable : $P^* \rightarrow P + h\nu$ ou $G^* \rightarrow G + h\nu$
- Désexcitation métastable : $P^m \rightarrow P + h\nu$ ou $G^m \rightarrow G + h\nu$
- Photodissociation : $P + h\nu \rightarrow R_1 + R_2 + \dots + R_n$ (R_i fragments de P)
- Polymérisation : $R_1 + R_2 + \dots + R_i \rightarrow (R)_n$
- Effet photoélectrique : $h\nu + C \rightarrow C + e_s$
- Effet Penning : $G^m + P \rightarrow G + P^+ + e_s$

Avec e_p électron primaire, e_s électron secondaire, $h\nu$ photon, G^+ et P^+ ions positifs, P^* et G^* atomes ou molécules dans un état excité, P^m et G^m atomes ou molécules dans un état excité métastable et, enfin, C pour désigner la cathode.

I-1. VIEILLISSEMENT DES COMPTEURS A GAZ

Le vieillissement des compteurs à gaz désigne une baisse du signal continue avec le temps d'utilisation. C'est un processus complexe qui dépend de la composition, de la pureté et du renouvellement du gaz [33]. Ce problème est bien connu par les chercheurs des laboratoires de physique des particules qui sont parfois confrontés à des flux importants de particules induisant un vieillissement rapide des compteurs [11, 27, 34-44]. Les problèmes de vieillissement sont principalement la conséquence de la formation de dépôts solides sur les électrodes, d'une modification de la composition du gaz et de la présence d'impuretés.

I-2-1. Contribution du gaz de détection

La composition du gaz évolue avec le temps suite à la dissociation du gaz polyatomique, ce qui affecte le fonctionnement du détecteur en modifiant la plage de tension de

fonctionnement. Ce phénomène est plus significatif dans les compteurs scellés [26]. La décomposition des molécules organiques décrite précédemment conduit en outre à la formation de radicaux libres qui peuvent se polymériser et former un film organique sur les électrodes. Plusieurs auteurs ont étudié ce phénomène et mis en évidence la nature organique du film [13, 26, 45]. Ainsi, un dépôt uniforme sur le fil anodique, équivalent à une augmentation du rayon de ce fil, conduit à une baisse de l'amplification du détecteur. La formation d'un dépôt sur la cathode est favorisée à basse température à cause de la condensation du gaz de coupure ou bien d'éventuelles impuretés. Le dépôt induit la modification du champ électrique au sein du détecteur [46]. En effet, celui-ci devient très intense au voisinage de la cathode et conduit à l'extraction d'un grand nombre d'électrons qui vont produire des décharges électriques et mettre un terme au fonctionnement du compteur. La figure 2-3 illustre ce phénomène appelé l'effet Malter [47].

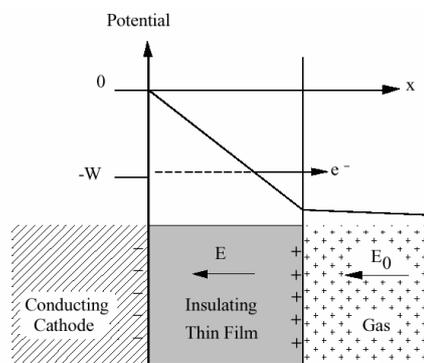


Figure 2-3 : Variation du champ électrique au voisinage de la cathode à cause de la formation d'un film isolant [47].

I-2-2. Contribution des matériaux de fabrication

Les matériaux employés dans la fabrication ou l'alimentation en gaz des détecteurs peuvent également altérer leurs performances dans le temps. Certains matériaux perméables peuvent induire une pollution du gaz par intrusion de polluants tels que l'oxygène ou l'humidité. C'est le cas notamment des matériaux utilisés pour les fenêtres de rayonnement et les tuyaux de gaz [48].

D'autres matériaux constituent à eux seuls une source de pollution en rejetant dans le gaz des substances nuisibles au fonctionnement du détecteur [13, 49]. C'est le cas du PVC, de certaines colles (l'araldite 106), des résines ou encore des joints en caoutchouc [39, 49, 50]. Une étude de Kothaus a montré par ailleurs que le simple remplacement temporaire de l'acier inoxydable des tubes du circuit de gaz par du PVC provoque un vieillissement prématuré du détecteur [36]. La figure 2-4 illustre quant à elle l'évolution du gain relatif d'un détecteur lors de l'installation d'un débitmètre comportant une valve lubrifiée. A l'installation du débitmètre on

constate une chute drastique et continue du gain avec le temps [49].

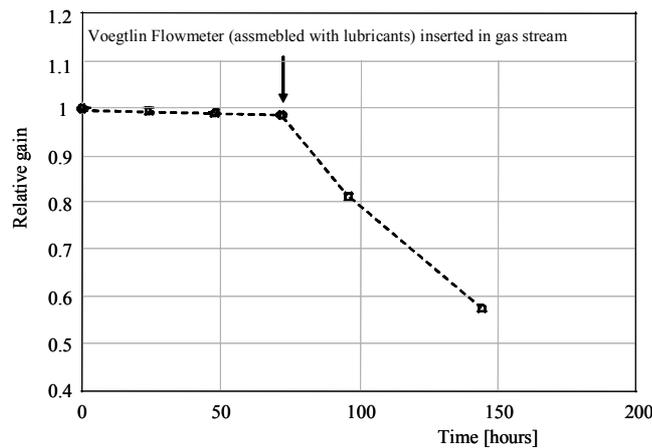


Figure 2-4 : Evolution du gain d'un détecteur à gaz, fonctionnant à température ambiante, suite à l'installation d'un débitmètre comportant une valve lubrifiée [49].

I-2. DETECTEURS A GAZ EN SPECTROSCOPIE MÖSSBAUER

Le détecteur utilisé en spectroscopie Mössbauer doit être adapté au mode d'analyse, transmission ou réflexion. En mode de transmission on s'intéresse uniquement aux rayons γ non absorbés par l'échantillon tandis que en mode de réflexion on cherche à mesurer le rayonnement réémis suite à la désexcitation d'un noyau ayant subi la transition Mössbauer [51].

I-3-1. Nature des rayonnements détectés

I-1-2-1. Analyse en mode transmission

En mode de transmission, une partie du faisceau provenant de la source radioactive est absorbée par l'échantillon. La partie non absorbée de ce faisceau atteint le détecteur placé derrière l'échantillon. Celle-ci est formée des rayons γ n'ayant pas subi l'effet Mössbauer mais également de diverses radiations parasites. Ces radiations peuvent provenir de la source Mössbauer (voir figure 2-5), telles que la radiation à 123 keV dans le cas d'une source ^{57}Co , due à la transition nucléaire servant à peupler l'état Mössbauer excité, d'autres correspondent aux rayonnements X comme celui à 6,8 keV dû à la capture K dans ^{57}Co . Le détecteur utilisé doit donc permettre une bonne discrimination entre les différentes radiations parasites qui accompagnent la radiation Mössbauer.

Dans cette géométrie, plusieurs types de détecteurs peuvent être utilisés : les compteurs à gaz, les compteurs à scintillations, les détecteurs germanium-lithium etc. Le détecteur proportionnel à gaz est particulièrement adapté, du fait de sa grande transparence aux hautes

énergies (123 keV précité ou 89 keV pour ^{119}Sn), de sa grande résolution comparativement aux scintillateurs ainsi que de sa simplicité d'utilisation comparé aux détecteurs Ge-Li qui opèrent à la température de l'azote liquide. Le gaz de remplissage utilisé doit être choisi en fonction de l'énergie de la raie Mössbauer utilisée (figure 2-6). Dans le cas de nos isotopes les mélanges à base de krypton ou de xénon sont les mieux adaptés.

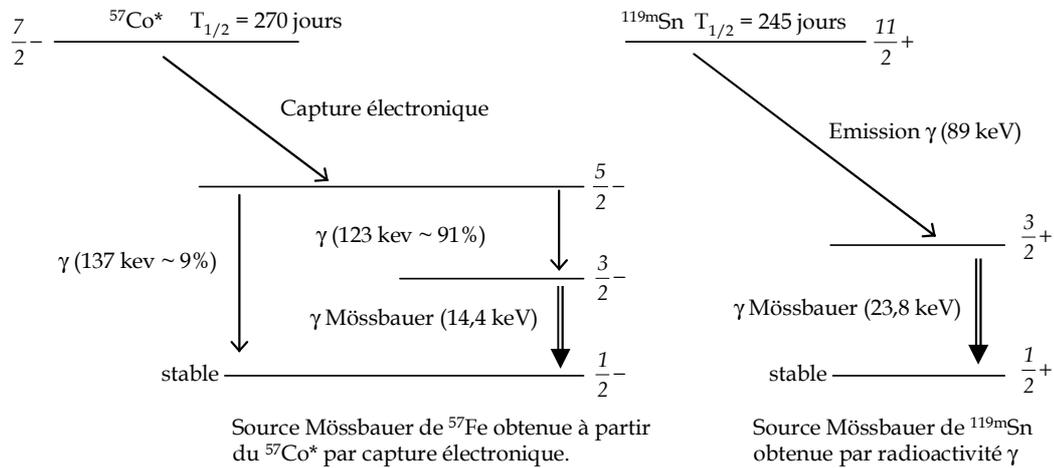


Figure 2-5 : Les différentes radiations accompagnant l'émission des rayonnements Mössbauer dans les sources de ^{57}Fe et de ^{119}Sn .

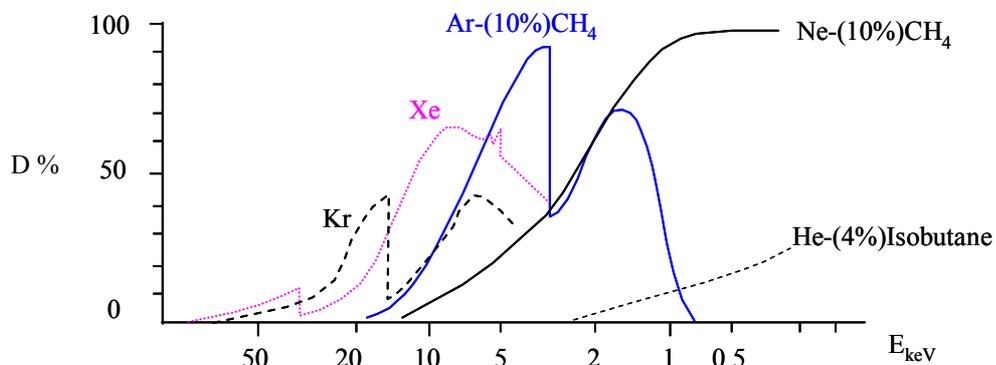


Figure 2-6 : Efficacité (D) d'un détecteur en fonction de la nature du gaz de remplissage [15, 48].

I-1-2-2. Analyse en mode réflexion

Suite à l'absorption Mössbauer, la désexcitation des noyaux a lieu par réémission de rayons γ , de rayons X, d'électrons de conversion et d'électrons Auger (tableau 2-2). En mode de réflexion, on distinguera ainsi trois types d'analyse selon la nature du rayonnement détecté.

- le CEMS (Conversion Electron Mössbauer Spectroscopy) qui consiste à détecter les électrons. Les électrons de conversion à 7,3 keV et les électrons Auger à 5,4 keV constituent l'essentiel du signal Mössbauer pour ^{57}Fe [23, 52] tandis que pour ^{119}Sn les principaux électrons détectés sont les électrons de conversion à 19,6 keV [23].

- le CXMS (Conversion X-ray Mössbauer Spectroscopy) dans lequel ce sont les rayons X réémis - suite à la relaxation suivant l'émission des électrons de conversion - qui sont détectés. Les principaux rayons X détectés ont une énergie de 6,4 keV dans le cas de ^{57}Fe , et de 3,6 keV dans le cas de ^{119}Sn .

- le GMS (Gamma scattering Mössbauer Spectroscopy) qui concerne la détection des rayons γ . Cette technique est à ce jour la moins utilisée en raison du faible pourcentage de γ réémis [53].

De la nature des particules détectées dépendra la profondeur d'analyse : par leur faible parcours moyen les électrons permettent l'analyse de la proche surface (200-300 nm et 3000 nm respectivement dans le fer et l'étain métallique [51, 54-56]), alors que les rayons X permettent de sonder plus en profondeur les matériaux.

	Rayonnement	Energie (keV)	% par γ absorbé
^{57}Fe	Photons γ	14,4	10
	Photons X	6,3	27
	Electrons Auger E_{K-LL}	5,2	63
	Electrons Auger E_{L-MM}	0,5	-
	Electrons de conversion E_K	7,3	90
^{119}Sn	Photons γ	23,8	17
	Photons X	3,6	9
	Electrons de conversion E_L	19,6	83
	Electrons Auger E_{L-MM}	2,8	74

Tableau 2-2 : Nature, énergie et pourcentage des principaux rayonnements émis lors de la désexcitation des niveaux 14,4 keV et 23,8 keV de ^{57}Fe et ^{119}Sn respectivement d'après [54].

En réflexion, les détecteurs utilisés sont principalement les compteurs à flux gazeux introduits par Fenger en 1969 [2]. La figure 2-7 montre le schéma d'un détecteur proportionnel à flux gazeux utilisé à température ambiante, communément appelé cellule CEMS.

En mode de réflexion, puisque l'on s'intéresse uniquement aux particules émises lors de la désexcitation du noyau, il est donc important d'utiliser des gaz transparents au rayonnement γ incident. Dans le cas du ^{57}Fe , l'hélium et le néon d'une part et l'argon d'autre part sont les mieux adaptés au CEMS et CXMS respectivement. L'hélium et le néon sont transparents à la plupart des radiations exceptés les électrons de conversion (voir figure 2-6). A pression atmosphérique, une couche de 3,5 mm d'He absorbe 0,02 % des X (6,4 keV) et 0,002% des γ de 14,4 keV. Par ailleurs, la profondeur d'absorption, dans l'argon, des rayons X de 6,4 keV est d'environ 4 cm alors que pour les γ de 14,4 keV elle est de 25 cm [52].

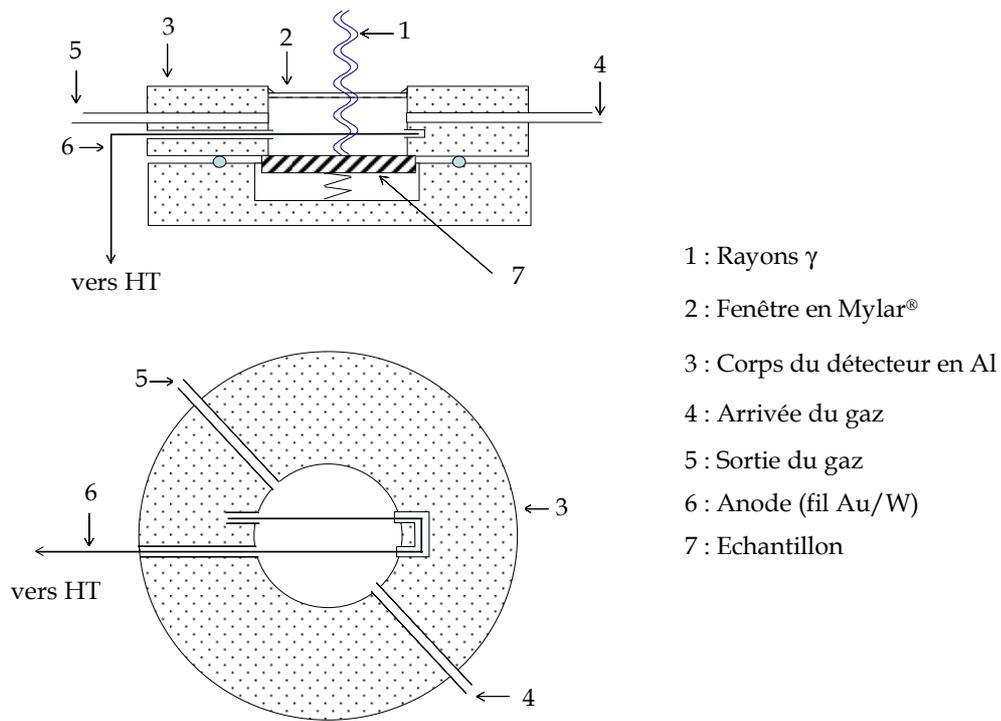


Figure 2-7 : Schéma d'un détecteur classique utilisé en CEMS et CXMS à température ambiante (échelle arbitraire).

I-3-2. Détecteurs pour analyse à basse température

Très rapidement la nécessité de recourir à l'analyse Mössbauer en réflexion à basse température s'est faite ressentir [57]. Deux types de système se sont alors développés : la détection sous vide utilisant un multiplicateur d'électron (Channeltron) [58, 59] et l'utilisation du détecteur à gaz [60] basé sur le prototype de Swanson et al [51]. Les études portant sur le fonctionnement des détecteurs à gaz en dessous de la température ambiante, publiées avant la découverte de l'effet Mössbauer, sont très rares [61, 62]. Différentes équipes de recherche ont mis au point des prototypes scellés ou à flux gazeux fonctionnant à basse température.

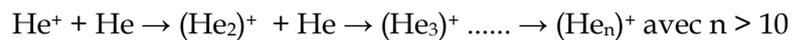
Les travaux de Isozumi et al constituent, à notre connaissance, l'unique étude systématique et détaillée du fonctionnement d'un compteur à gaz scellé entre la température ambiante, et la température de condensation de l'hélium [3, 5-7, 18, 19, 30, 63-73]. Ces travaux permettent de dresser le mécanisme global de fonctionnement du compteur proportionnel.

I-3-2-1. Détecteurs scellés

Sawicki et al en 1976 ont construit le premier compteur proportionnel fonctionnant à basse température, rempli de He-10%CH₄ [60]. Avec ce détecteur, Sawicki et al ont réussi à relever des spectres Mössbauer à 78 K. En 1978 [74], Sawicki a pu relever des spectres

Mössbauer à 15 K à l'aide d'un détecteur rempli d'hélium pur. Les températures minimales pouvant être atteintes avec les mélanges gazeux dépendent de la température de condensation du gaz de coupure. En 1983, une étude a montré que les mélanges He-5%N₂, He-5%CO, He-5%H₂ peuvent être également utilisés entre 77 K et 300 K [30]. Cependant, tous ces gaz ont montré une diminution de gain de 10% à 30% par jour de fonctionnement. Ce gain peut être partiellement rétabli par une augmentation de la haute tension, au risque de conduire à des décharges électriques qui peuvent détruire le transistor du circuit préamplificateur. Pour des températures plus basses (T<77 K) seul le mélange He-5%N₂ a permis d'atteindre 45 K [66]. Cependant, l'instabilité du signal rend difficile l'acquisition des spectres Mössbauer.

Une étude ultérieure a montré que l'hélium pur ne permet pas une stabilité satisfaisante à des températures supérieures à 23 K [64, 66, 70]. En dessous de cette température, l'hélium pur retrouve une bonne stabilité. L'extrême pureté de l'hélium, suite à la condensation de toutes les impuretés, permet un fonctionnement stable, et ce, grâce à la formation de clusters de plusieurs atomes d'hélium [64, 66, 70] :



La neutralisation des clusters formés se fait sans émissions secondaires au moment de l'impact avec la cathode. Ceux-ci, en se décomposant au moment de la neutralisation, jouent donc le rôle du gaz de coupure. Cela a permis à l'équipe de Isozumi de réaliser le premier spectre Mössbauer en CEMS à 5 K [64, 66, 70] et à 1,75 K [7, 68].

L'ensemble des travaux de cette équipe montre qu'il est possible d'utiliser le compteur à gaz à partir de 1,75 K à condition de le remplir du gaz approprié comme le montre la figure 2-8. Cette figure montre que l'hydrogène pur est également utilisable sur un large domaine d'utilisation mais les précautions nécessaires à son stockage et son usage le rendent contraignant.

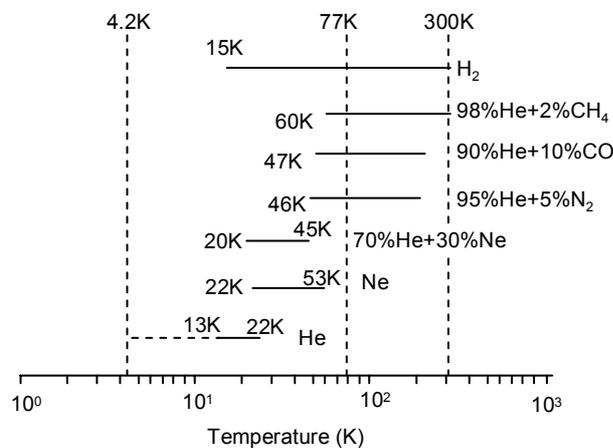


Figure 2-8 : Domaines d'utilisation des différents gaz étudiés dans un compteur à gaz scellé [73].

I-3-2-2. Détecteurs à flux gazeux

Dans son architecture, le détecteur à flux gazeux utilisé à basse température est identique à celui utilisé à température ambiante. Cependant, les matériaux de fabrication du compteur basse température doivent tolérer les fortes variations thermiques tout en garantissant une bonne étanchéité. Les conditions de fonctionnement des détecteurs à flux gazeux restent identiques à celles des compteurs scellés.

Le peu d'études portant sur le fonctionnement des compteurs à flux gazeux concerne les mélanges He-(1-10%)CH₄ et He-5%CO pour le CEMS, [8, 75, 76], ainsi que le mélange Ar-CH₄ pour le CXMS [75]. L'intérêt du renouvellement du gaz est de prévenir toute évolution de sa composition avec le temps pouvant résulter d'éventuelles fuites ou d'entrée d'impuretés, et de la décomposition du gaz polyatomique. Une très bonne étanchéité permettrait de réduire le débit nécessaire au bon fonctionnement [76]. Des débits allant de 4 à 40 mL.min⁻¹ ont été rapportés dans la littérature. L'augmentation du débit n'implique qu'une légère translation de la plage de fonctionnement vers les basses tensions [8, 75, 76].

Pour un fonctionnement à 100 K, la tension de polarisation est 10 à 20% plus élevée qu'à température ambiante [75]. La plage de tension où le fonctionnement reste satisfaisant est de quelques centaines de volts [75, 76]. Le tableau 2-3 montre l'influence de la nature et du débit du gaz sur la tension appliquée à 300 K et 100 K. Rappelons enfin que la tension appliquée à un détecteur dépend également de sa géométrie.

Avec les compteurs à flux gazeux utilisant le méthane comme gaz de coupure, la plus basse température d'analyse se situe autour de 94 K [8, 75, 76], contrairement au compteur scellé qui permet d'atteindre 78 K [60]. Le compteur à flux ne peut fonctionner lorsqu'il y a condensation, même partielle, du gaz polyatomique car le gaz condensé s'accumule progressivement sur les électrodes et finit par nuire au fonctionnement du compteur.

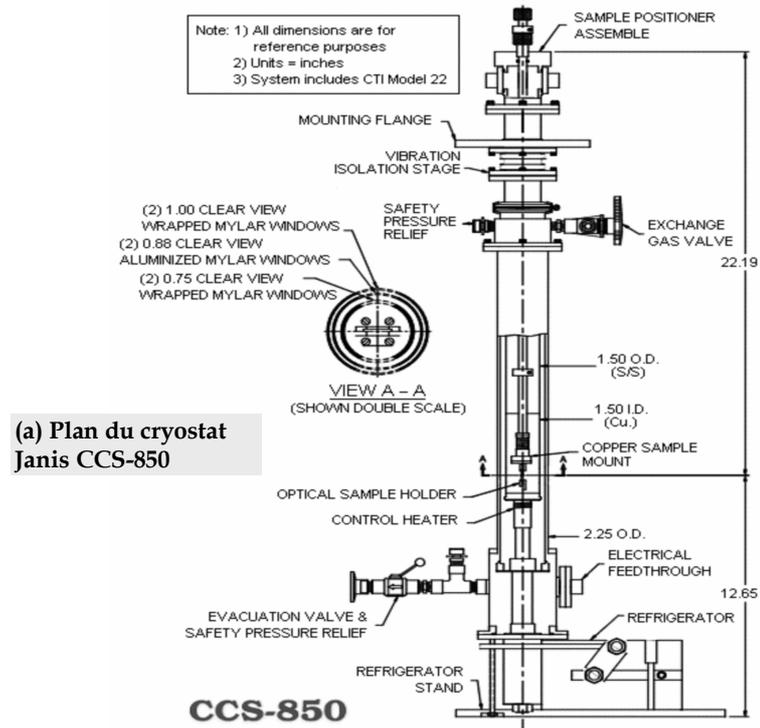
T (K)	Débit (mL.min ⁻¹)	He	He-1%CH ₄	He-5%CH ₄	He-10%CH ₄	He-5%CO	Ar-5%CH ₄
300	4	710 (30)	810 (40)	1035 (100)	1035 (150)	1015 (150)	1050
	8	640 (30)	725 (50)	918 (100)	1000 (150)	970 (150)	980
100	4	-	-	-	1220 (60)	1200 (150)	1110
	8	-	-	~1200	1160 (60)	1150 (150)	1010

Tableau 2-3 : Hautes tensions (en V) de fonctionnement de la cellule CEMS-CXMS à 100 K et 300 K pour deux différents débits, les valeurs entre parenthèses sont les plages de fonctionnement [75].

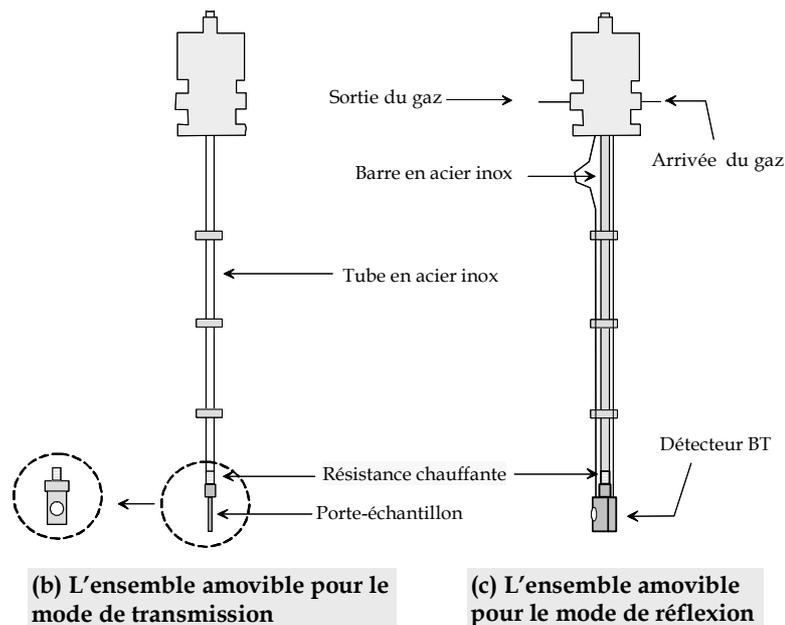
II. ELABORATION DU COMPTEUR

II-1. SYSTEME CRYOGENIQUE

La figure 2-9-a montre un plan simplifié du cryostat (à circuit fermé d'hélium, Janis CCS 850) conçu à l'origine pour la spectroscopie Mössbauer en mode de transmission.



(a) Plan du cryostat Janis CCS-850



(b) L'ensemble amovible pour le mode de transmission

(c) L'ensemble amovible pour le mode de réflexion

Figure 2-9 : Plan simplifié du cryostat Janis CCS-850 abritant le détecteur proportionnel (a), et de l'ensemble amovible utilisé en transmission (b) et en réflexion (c).

La tête froide est à 10 K et le refroidissement du porte-échantillon, situé à 2 mm de celle-ci, se fait par convection thermique (He ~ 1 atm.), ce qui permet l'isolation de l'échantillon des vibrations provenant du bloc réfrigérant (pompe à vide et compresseur d'hélium). La régulation de la température est assurée par une résistance chauffante en contact direct avec le porte-échantillon, ainsi la température d'analyse peut être choisie entre 15 et 300 K en mode de transmission. La conception du détecteur CEMS basse température a été pensée de façon à ce qu'il s'adapte sur ce cryostat sans aucune modification de ce dernier par simple permutation de l'ensemble amovible (figure 2-9 b et c). Les dimensions du détecteur sont dictées par le diamètre interne de la colonne du cryostat (25 mm) et la position de la fenêtre en Mylar[®] transparente aux rayonnements de la source Mössbauer. Le volume total du détecteur est limité à un cylindre de 25 mm de diamètre et de 45 mm de hauteur.

II-2. DESCRIPTION DU COMPTEUR

La figure 2-10 montre une photographie et un plan du détecteur ainsi que la disposition de la tête froide, de la résistance chauffante et de la sonde de température. Outre ses dimensions réduites, ce détecteur est similaire à ceux utilisés à température ambiante, à savoir qu'il comporte un corps usiné dans un laiton « UZ30 », une entrée et une sortie de gaz, le tuyau de sortie abritant le fil haute tension (Au/W, 40 μ m) qui est fixé à l'intérieur du détecteur sur un anneau en PMMA. L'échantillon situé à 2 mm de l'anode est relié à la masse (corps du détecteur) à l'aide d'un ressort métallique. Ce dernier assure également la conduction thermique entre l'échantillon et le corps du détecteur. La fenêtre transparente aux rayonnements γ est de 1 cm de diamètre. Le volume disponible permet d'accueillir un absorbant de 16 mm de diamètre et 7 mm d'épaisseur maximum.

Le premier prototype du détecteur, que nous appellerons par la suite D1, ayant permis de réaliser des spectres Mössbauer satisfaisants est constitué d'une enceinte en laiton (UZ30) avec des tubes d'arrivée et de sortie de gaz en plastique (PTFE et PFA). Le tube de sortie de gaz abrite le fil haute tension, l'ensemble est entouré d'un film en aluminium afin de réduire le bruit électromagnétique ambiant. La fenêtre transparente au rayonnement γ consiste en une feuille en Mylar[®] aluminisé. L'étanchéité est assurée par un joint en caoutchouc entre le couvercle et le corps du détecteur et d'une colle servant à fixer les tubes de gaz et la fenêtre en Mylar[®].

Le détecteur D1 est amélioré au fur et à mesure de la résolution des problèmes techniques pour aboutir à sa version finale que nous appellerons par la suite D2. Ce dernier est le résultat de nombreux ajustements qui se sont révélés nécessaires dans le choix et l'assemblage de certains matériaux du compteur afin d'aboutir à une configuration permettant une utilisation pérenne. Tous ces ajustements ont eu pour objectif d'améliorer l'étanchéité de l'ensemble du

système afin de maintenir la composition du gaz constante dans le temps. Ainsi, les tuyaux d'arrivée et de sortie du gaz initialement en polymère ont été progressivement remplacés par des tubes en aciers. Cette dernière configuration permet d'éliminer l'entrée d'impuretés due à la porosité des tuyaux et de rendre étanche la jonction tubes/corps du détecteur en substituant le collage des parties métalliques par un brasage métallique.

Le système de contrôle du débit a dû être amélioré par rapport à celui utilisé initialement avec le détecteur D1 (bulleur à glycérine). En effet, comme l'a montré Capèans à température ambiante [49], nous observons une diminution continue du signal lorsque le bullage est réalisé en sortie dans de la glycérine, que l'on peut associer à une pollution de la composition du gaz de remplissage. Afin de minimiser les retours d'impuretés dans le système, nous avons opté pour l'utilisation d'une électrovanne dont nous contrôlons les durées d'ouverture et de fermeture.

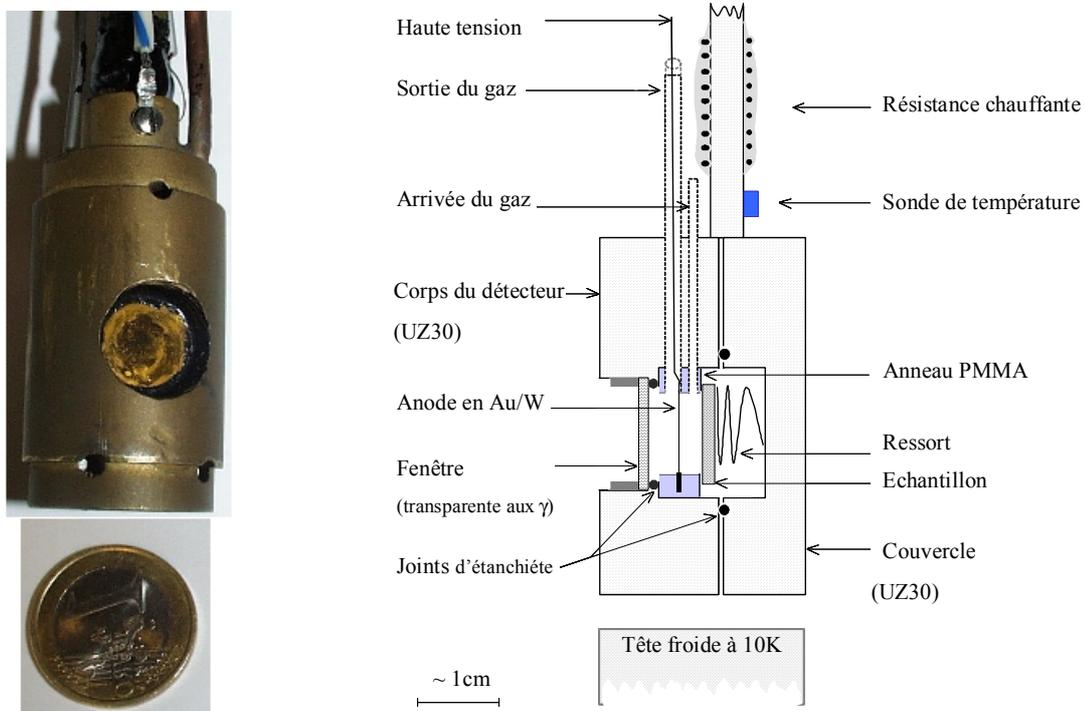


Figure 2-10 : Photographie, plan du détecteur et sa disposition par rapport à la tête froide.

Pour la fenêtre du détecteur, nous avons testé, en plus du Mylar® aluminisé, le Kapton® mais leur étanchéité s'est détériorée dans le temps en raison des sollicitations thermiques ainsi que mécaniques dues au protocole de purge du détecteur avant la mise en fonctionnement. Cette fenêtre est finalement réalisée avec une plaque de PMMA d'une épaisseur de 2 mm. Enfin, après avoir testé plusieurs types de colles pour la fixation de la fenêtre sur le corps en laiton, l'assemblage entre le corps du détecteur et le couvercle amovible est réalisée également avec de l'indium, les joints en caoutchouc n'assurant pas une étanchéité satisfaisante à basse température. Le

détecteur doit être isolé du bruit électromagnétique ambiant par la liaison de toutes les parties métalliques à la masse et par protection du fil anodique sur toute sa longueur.

Les gaz étudiés dans ce travail, ont été choisis afin de couvrir le domaine de température le plus large possible. En se basant sur les travaux publiés sur le fonctionnement du détecteur scellé, nous avons choisi d'étudier les gaz suivants : He-5%CH₄, He-5%N₂, Ne pur et He pur (tableau 2-4). Le comportement de ces gaz a fait l'objet d'études pour des détecteurs scellés [3, 5-7, 18, 19, 30, 63-73]. En ce qui concerne les détecteurs à flux, très peu d'études sont à noter [8, 75, 76].

Gaz	Composition molaire	Impuretés (ppm)				Température de condensation (1 bar)
		H ₂ O	O ₂	N ₂	C _n H _m	
He	-	3	2	-	0,5	4,2 K
Ne	-	< 20	< 2	< 4	0,5	27 K
He-CH ₄	95%-5%	-	-	-	-	88 K (CH ₄)
He-N ₂	95%-5%	-	-	-	-	61 K (N ₂)

Tableau 2-4 : Composition et températures de condensation à 1,5 bar des gaz étudiés.

Avant chaque utilisation, le détecteur doit être nettoyé soigneusement à l'éthanol et le joint d'indium doit être remplacé. Ensuite, le système de circulation de gaz doit être purgé plusieurs fois (remplissage de gaz + vidange à l'aide d'une pompe à vide ~ 10⁻⁵ bar).

III. CONTROLES PRELIMINAIRES

III-1. REGLAGES PRELEMINAIRES ET DEFINITION DU PARAMETRE DE CONTROLE

III-1-1. Choix de la tension de fonctionnement

La chaîne d'acquisition des spectres Mössbauer est identique à celle utilisée habituellement à température ambiante. A la sortie du détecteur, le signal électrique est transféré par le biais d'un préamplificateur vers un amplificateur d'un gain réglable (1 à 1000). La tension appliquée est choisie de telle sorte à avoir un signal satisfaisant à la sortie de l'amplificateur, c'est à dire de l'ordre de 1 à 5 V (figure 2-11).

Pour une température donnée, une plage en tension de fonctionnement du compteur peut être définie. Le seuil inférieur correspond à la tension permettant l'obtention d'un signal de 50 mV en sortie de l'amplificateur et la tension maximale correspond soit à la saturation du signal (> 12 V) soit à l'apparition de décharges électriques au sein du compteur.

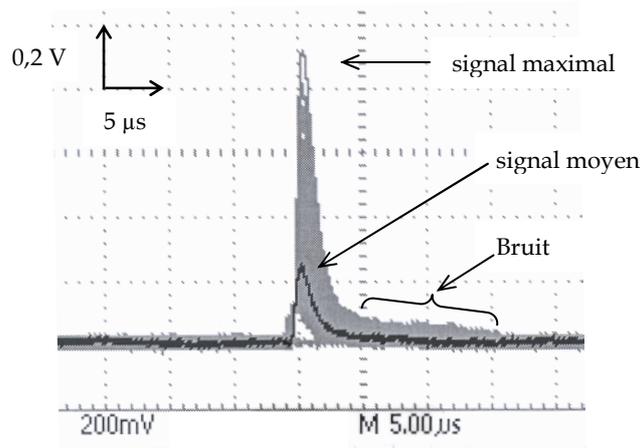


Figure 2-11 : Forme du signal Mössbauer à la sortie de l'amplificateur, cas de He-5%CH₄ à 150 K et 1400 V.

III-1-2. Sélection de l'énergie des électrons détectés

L'ensemble des spectres Mössbauer enregistrés dans ce travail ont été réalisés en mode d'«Integral Conversion Electron Mössbauer Spectroscopy». Dans ce mode de fonctionnement tous les électrons résultant de l'effet Mössbauer sont récoltés sans distinction de leur énergie. La désignation ICEMS est l'une des variantes du CEMS - par opposition à DCEMS qui sous-entend une sélection en profondeur - et est communément sous-entendue dans la simple désignation "CEMS". La figure 2-12-a montre deux spectres d'énergie types obtenus avec le détecteur D2 rempli d'hélium à 51 K, le premier obtenu sans résonance et le second en résonance. La différence entre les deux spectres d'énergie représente les électrons associés à l'effet Mössbauer

comme le montre l'agrandissement de la zone 2 (figure 2-12-b). Cette faible différence montre l'importance des émissions secondaires dans le cas de l'hélium. Ces émissions sont dues à plusieurs effets tels que l'effet photoélectrique, l'effet Compton etc. A ces émissions secondaires s'ajoutent des signaux parasites émanant de l'environnement immédiat du détecteur. Tout ceci contribue à créer le bruit électronique.

Dans un spectre d'énergie on distingue trois zones différentes, (spectres correspondants figure 2-12-c) :

Zone 1 : ce sont les électrons de très faible énergie. Ils sont principalement dus aux émissions secondaires au sein du détecteur et leur nombre est très élevé (ici coupé à 300 coups/min mais peut atteindre $\sim 2.10^3$ coups/min dans le cas de l'hélium). Aucun spectre ne peut être obtenu dans cette zone. Nous avons constaté que ce bruit dû aux émissions secondaires est plus important dans le cas des gaz purs.

Zone 2 et 3 : En plus des électrons d'émissions secondaires, ces deux zones contiennent également des électrons de conversion. Dans la zone 2, ils sont issus de la profondeur de l'échantillon, d'où leur faible énergie tandis que ceux de la zone 3 émanent de la proche surface de l'échantillon ce qui leur confère une énergie plus grande. Le spectre Mössbauer correspondant à la zone 2 possède un taux de comptage deux fois plus élevé que celui de la zone 3 ainsi qu'un rapport signal/bruit amélioré de 10%.

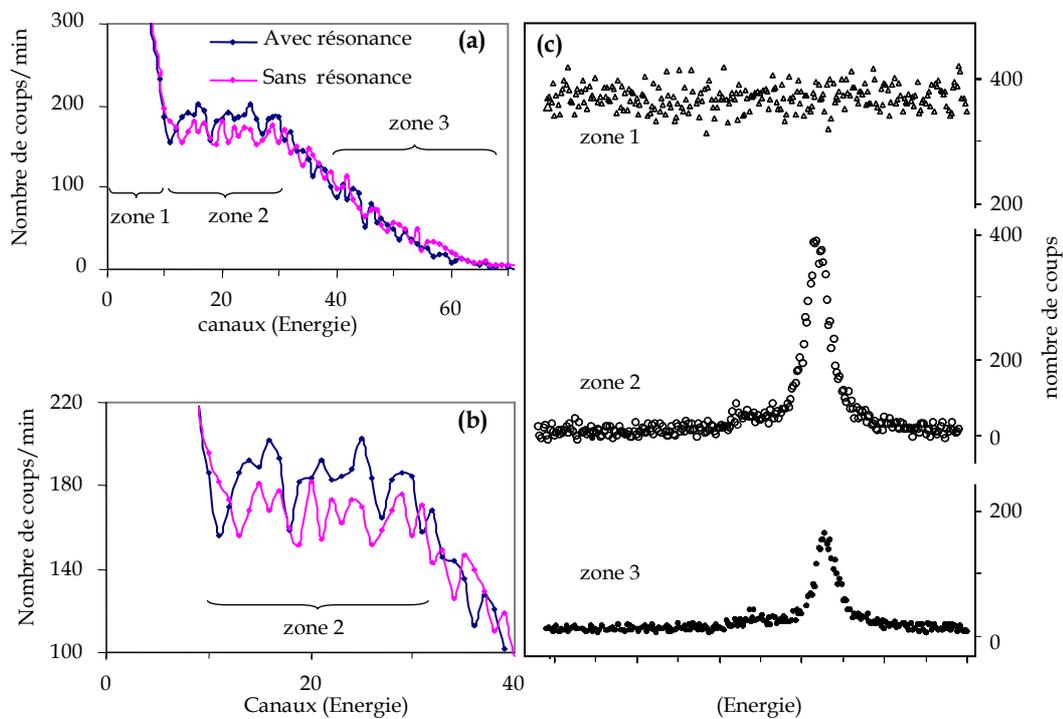


Figure 2-12 : (a) Spectre d'énergie du détecteur D2 rempli d'hélium à 51 K, (b) agrandissement de domaine 0-40 canaux (c) et spectres Mössbauer enregistrés dans chaque zone de même durée.

III-1-3. Définition du paramètre de contrôle

Pour étudier l'impact des paramètres de fonctionnement sur la réponse du détecteur, nous avons choisi de suivre l'évolution du rapport signal sur bruit défini par :

$$R = R(T) = \frac{H}{\sigma}$$

où $H = M - B$ déterminé à partir des spectres Mössbauer (figure 2-13), M étant l'émission maximale, B et σ étant respectivement la valeur moyenne et l'écart type de l'émission loin de la résonance (ligne de base ou encore bruit de fond).

Dans le cas de l'étain, le facteur Lamb-Mössbauer augmente considérablement lorsque la température diminue. De ce fait, pour s'affranchir de l'impact du facteur f et pour pouvoir comparer l'influence des paramètres d'une température à l'autre, une correction peut être apportée au rapport R . Il est difficile d'estimer l'impact des variations du facteur f avec la température sur σ .

Expérimentalement σ fluctue très peu d'une température à l'autre. Le rapport corrigé, noté R_c a donc été défini en supposant σ indépendant de la température :

$$R_c = R_c(T) = R \times \frac{f_{300K}}{f_T} = \frac{H}{\sigma} \times \frac{f_{300K}}{f_T}$$

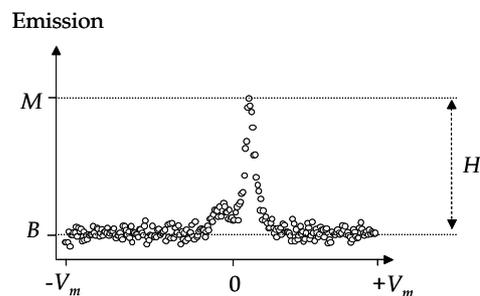


Figure 2-13 : Définition du rapport signal sur bruit R à partir d'un spectre Mössbauer.

III-2. CALIBRATION DE LA TEMPERATURE DE L'ABSORBANT

La sonde utilisée pour la régulation de température du détecteur (sonde 1) est positionnée, pour des raisons d'encombrement, sur la partie supérieure du détecteur à proximité de la résistance chauffante (figure 2-14-a).

La position de cette sonde ne permet pas la mesure directe de la température de l'échantillon et une campagne de mesures a montré qu'il existe un écart entre la température de l'échantillon (T_2) et la température (T_1) mesurée par la sonde (1). Pour mesurer cet écart de température, une deuxième sonde a été placée à l'intérieur du détecteur, d'abord sur un échantillon métallique, puis directement au sein du gaz. L'écart de température est identique

dans les deux cas. La figure 2-14-b représente la courbe $T_2 = f(T_1)$ et montre que les deux températures sont liées par une relation linéaire de type $T_2 = 0,96 T_1 - 1,77$ (K) avec $R^2 = 0,99$.

Cette relation a été vérifiée pour des débits de gaz allant de 0,5 à 30 mL.min⁻¹. Dans la suite de cette étude, les températures indiquées seront corrigées afin d'exprimer la température T_2 de l'échantillon

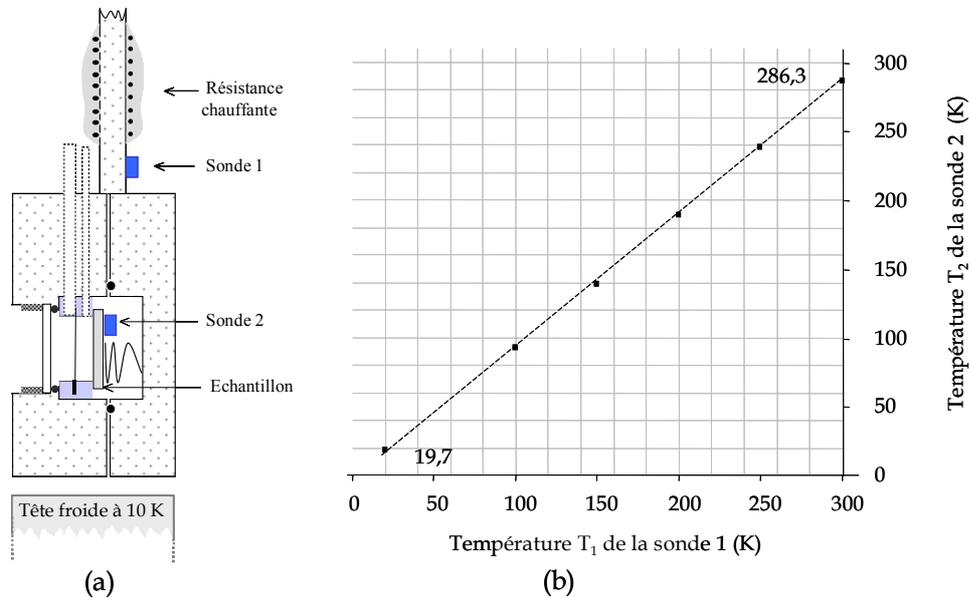


Figure 2-14 : Disposition des sondes de température (a), température de l'échantillon T_2 , en fonction de la température T_1 de la sonde 1 (b).

III-3. CONTROLE DES VIBRATIONS DU SYSTEME

La mise en service du système cryogénique, conçu pour la spectroscopie Mössbauer en mode de transmission, a nécessité un équilibrage délicat afin d'éviter que les vibrations issues du système de refroidissement (compresseur et pompe) ne soient transmises à l'absorbant. L'adaptation du détecteur CEMS sur ce système modifie le poids et la forme géométrique de l'ensemble amovible constitué de la canne, du détecteur et du système de fixation. Dans le cas où les vibrations sont transmises au détecteur, ceci se répercute inévitablement sur le spectre Mössbauer qui s'en trouve élargi, donc inexploitable. La figure 2-15 montre les spectres Mössbauer du fer métallique obtenus à 293 K avec notre compteur lorsque les appareils qui génèrent les vibrations sont en arrêt dans un premier temps (a) puis lorsqu'ils sont en fonctionnement (spectres (b) et (c) à 300 K et à 100 K respectivement). Les largeurs moyennes à mi-hauteur des raies des spectres sont identiques pour les deux configurations ($\Gamma/2 = 0,131 \pm 0,002$ mm.s⁻¹) et proches de la largeur naturelle du fer. Les modifications apportées n'entraînent donc aucun élargissement des raies Mössbauer.

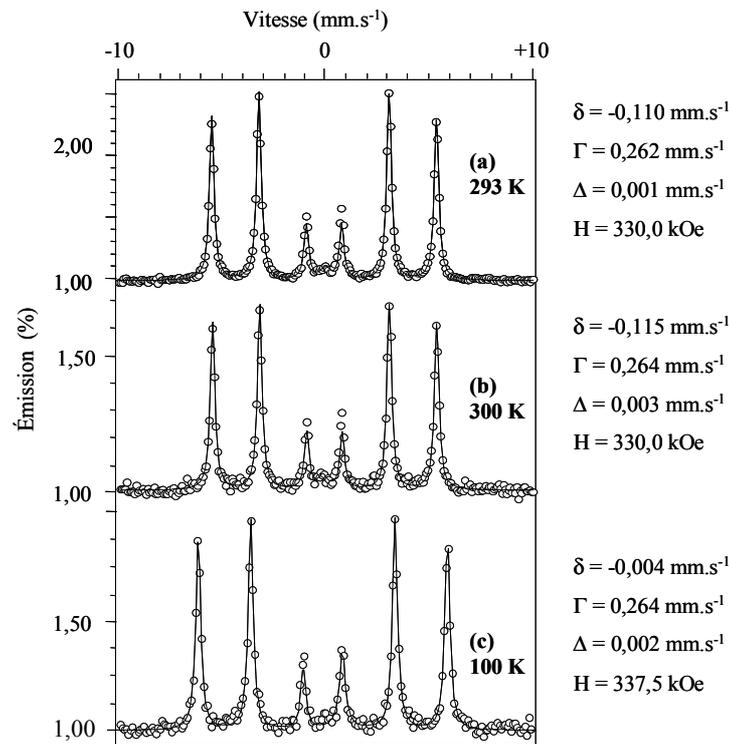


Figure 2-15 : Spectres Mössbauer de ^{57}Fe en CEMS (détecteur D2) (a) lorsque les appareils générant les vibrations sont arrêtés ou (b) en marche à 300 K et (c) à 100 K. Les valeurs de δ sont en référence par rapport à la source $^{57}\text{Co}(\text{Rh})$.

III-4. REPETABILITE DES RESULTATS

Avant d'étudier l'influence de certains paramètres sur le fonctionnement du détecteur il faut tout d'abord s'assurer de la répétabilité des mesures. Dans ce but, nous avons procédé à l'enregistrement d'une série de trois spectres Mössbauer à trois températures différentes (100 K, 150 K et 300 K), dans un ordre aléatoire, avec le mélange He-5%CH₄ et dans les conditions expérimentales suivantes :

- Suppression du gaz : 200 mbar (qui est mesurée par rapport à la pression atmosphérique et qui sera par la suite appelée pression)
- Durée du comptage : 8 h à 300 K, 3 h à 150 K et 100 K
- Débit du gaz : 10 mL.min⁻¹.
- Absorbant : feuille d'étain métallique enrichi en ^{119}Sn .

Comme le montre la figure 2-16, pour chaque température, la répétabilité obtenue est satisfaisante. Signalons que le spectre est constitué de deux contributions, un singulet majoritaire correspondant à l'étain métallique ($\delta_{100\text{ K}} = 2,55\text{ mm.s}^{-1}$) et un doublet de faible intensité indiquant la présence une couche d'oxyde SnO₂ ($\delta_{100\text{ K}} = 0,01\text{ mm.s}^{-1}$). L'aire relative de SnO₂ évolue avec la température conformément à l'évolution des facteurs Lamb-Mössbauer.

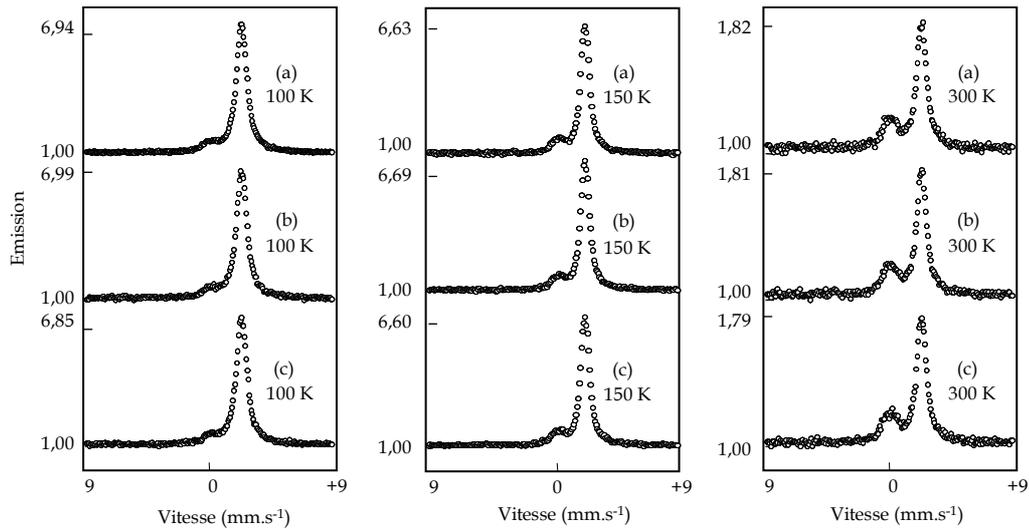


Figure 2-16 : Essais de répétabilité du détecteur D2 à 100 K, 150 K et 300 K.

IV. INFLUENCE DES PARAMETRES DE FONCTIONNEMENT SUR LA REPOSE DU DETECTEUR

Le relevé des spectres Mössbauer nécessite souvent plusieurs jours de comptage. La stabilité du signal dans le temps est donc un objectif à atteindre. Afin d'étudier cette stabilité, nous avons suivi l'évolution du paramètre R avec le temps. Nous allons montrer l'influence de l'étanchéité du détecteur sur la stabilité du signal en comparant les résultats obtenus avec deux détecteurs différents : le premier, D1, présentant des problèmes avérés d'étanchéité et le deuxième, D2, correspondant à la configuration finale intégrant toutes les améliorations mentionnées dans le paragraphe II-2. Cette comparaison est réalisée en deux étapes, la première sans renouveler le gaz et la seconde avec un renouvellement contrôlé. Pour les tests réalisés sans renouvellement de gaz, l'électrovanne installée à la sortie du gaz du détecteur est maintenue fermée et la pression de gaz est de 500 mbar. Lors des tests avec renouvellement de gaz, l'électrovanne permet de définir la fréquence et la durée d'ouverture. Les résultats présentés ici ont été tous réalisés avec un temps d'ouverture de l'électrovanne de 0,5 seconde toutes les 10 minutes. La pression de gaz est maintenue à 500 mbar, chaque ouverture de l'électrovanne permettant un renouvellement d'environ 0,5 mL de gaz ce qui correspond approximativement au volume interne du détecteur.

Les spectres Mössbauer sont enregistrés toutes les 3 heures avec une réinitialisation de l'acquisition entre deux spectres consécutifs. Les différents tests ont été réalisés à l'aide de deux sources, $^{57}\text{Co}^*$ et $^{119\text{m}}\text{Sn}$, avec comme absorbant deux feuilles métalliques enrichies respectivement en ^{57}Fe et ^{119}Sn .

IV-1. INFLUENCE DU RENOUVELLEMENT DU GAZ DE REMPLISSAGE

IV-1-1. Fonctionnement sans renouvellement de gaz

La figure 2-17 montre l'évolution du signal Mössbauer avec le temps pour les deux détecteurs D1 et D2. Cette évolution, normalisée par rapport au premier spectre enregistré après 3h de comptage est représentée par le paramètre R/R_{3h} , où R_{3h} le rapport signal/bruit du premier spectre de chaque série. Cette normalisation permet la comparaison des résultats obtenus à différentes températures.

Le détecteur D1, insuffisamment étanche, montre une diminution rapide et continue du signal avec le temps de comptage (courbes a, b, et c de la figure 2-17). Pour les températures supérieures à 150 K, le signal s'éteint complètement en moins de 24 h de fonctionnement dans les cas les plus favorables. Cette dégradation est d'autant plus rapide que la température est basse, à 100 K l'extinction intervient après seulement 9 heures de fonctionnement. Les spectres Mössbauer obtenus à 150 K, après 3h et 15h de fonctionnement, illustrent la dégradation de la réponse du compteur (figure 2-18). Un comportement comparable a été observé avec les mélanges He-5%N₂ et He-5%CO à 77 K par Isozumi et al [30]. Après l'extinction du signal, lorsque l'on procède à une purge du détecteur le signal initial est restauré, et ce, pour toutes les températures étudiées. De même, une augmentation de la tension sans purge du compteur, permet également de restaurer partiellement le signal. Un asservissement de la tension appliquée permettrait donc d'augmenter la durée de fonctionnement du compteur comme l'ont proposé Kastner et al [77]. Cependant, ceci ne résout pas définitivement le problème de la détérioration constatée.

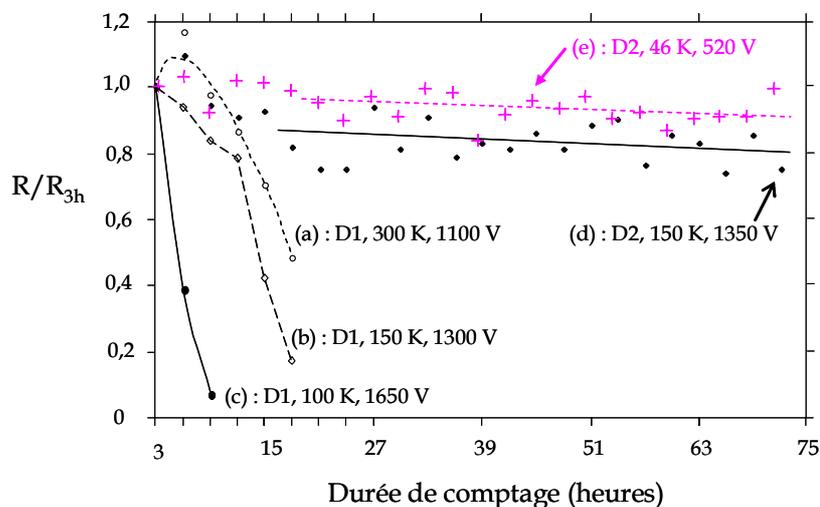


Figure 2-17 : Evolution du paramètre R/R_{3h} avec le temps, sans renouvellement de gaz pour les détecteurs D1 (a-c) et D2 (d et e) remplis de He-5%CH₄ (a-d) et de néon (e).

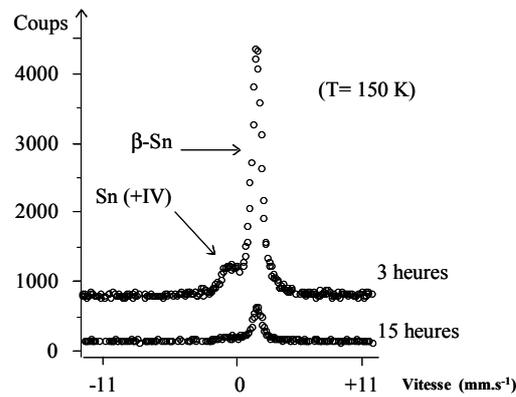


Figure 2-18 : Spectres Mössbauer obtenus avec le détecteur D1 après 3 et 15 heures de fonctionnement à 150 K et He-5%CH₄, sans renouvellement de gaz.

La dégradation de la réponse du détecteur D1 s'explique par une évolution de la composition du gaz au cours du fonctionnement. Puisque le signal se restaure par une augmentation de la tension appliquée, c'est que la proportion du gaz monoatomique, ici l'hélium, diminue. Ce résultat est cohérent avec une perte sélective de l'hélium ou une entrée d'impureté à l'intérieur du détecteur. La perte de l'hélium peut provenir de la perméabilité à l'hélium de certains matériaux utilisés dans la fabrication de ce compteur. Il peut s'agir des tuyaux de circulation du gaz qui sont en polymère, de la colle utilisée pour les fixer sur le corps du détecteur, de la fenêtre en Mylar[®], ou encore des joints d'étanchéité en caoutchouc. A température ambiante, Hendee et al ont observé des effets semblables sur un détecteur rempli de mélange Ar-10%CH₄ dont la fenêtre est en contact avec de l'hélium [48]. La perte d'hélium pourrait être également due à l'existence de micro-fuites qui s'aggravent à basse température à cause des différences de coefficient de dilatation thermique entre les matériaux utilisés (laiton, acier, colle, joints etc.).

Les essais réalisés avec le détecteur étanche D2 montrent une très faible diminution du signal comme le montrent les courbes (d) et (e) de la figure 2-17 obtenues à 150 K et 46 K, lorsque le compteur est rempli respectivement du mélange He-5%CH₄ et de néon pur. Le signal fluctue autour de sa valeur initiale ce qui permet le relevé de spectres sur une longue durée (plus de 300h) et ce, quelque soit la température de mesure.

IV-1-2. Fonctionnement avec renouvellement de gaz

Les tests réalisés avec renouvellement du gaz ont porté sur les mélanges He-5%CH₄ et He-5%N₂. Les courbes (a et b) de la figure 2-19 montrent l'évolution à 150 K du paramètre R/R_{3h} pour les deux détecteurs remplis de He-5%CH₄. La courbe (c) est obtenue à 300 K avec le détecteur D2. Le résultat est également satisfaisant avec le mélange He-5%N₂ à 61 K (courbe d).

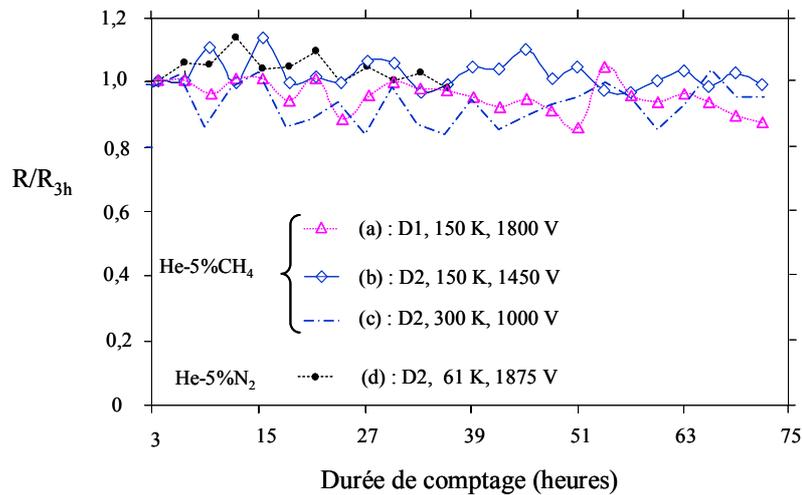


Figure 2-19 : Evolution de R/R_{3h} avec le temps lorsque le gaz est renouvelé en continu, (a) avec le détecteur D1, (b-d) avec le détecteur D2.

Lors de ces tests, le signal Mössbauer fluctue autour de sa valeur initiale pour les deux détecteurs. Ces fluctuations sont probablement dues aux variations permanentes de la pression atmosphérique [77, 78]. Notons néanmoins, que pour le détecteur D1, il a fallu plusieurs ajustements de la tension avant d’aboutir à la stabilité du signal et que la tension appliquée est plus élevée, 1800 V contre 1450 V pour D2. Notons enfin que cette stabilité n’a pu être atteinte que grâce à l’installation de l’électrovanne au bout du système de circulation du gaz. En effet, les brèves ouvertures de celle-ci empêchent l’infiltration des impuretés par la sortie du gaz.

IV-1-3. Conclusion

Pour conclure, le meilleur fonctionnement du compteur à gaz à basse température est obtenu lorsque l’ensemble du système de d’alimentation en gaz est parfaitement étanche. L’étanchéité de ce système est d’autant plus importante que la température d’utilisation du détecteur est basse et que le gaz de remplissage n’est pas renouvelé. Lors d’une utilisation régulière du compteur, nous constatons qu’il est difficile de maintenir une étanchéité parfaite du système dans le temps. En effet, en raison des cycles thermiques subis par les matériaux du détecteur et de son ouverture à chaque changement d’échantillon, il a été constaté occasionnellement des fuites subites en cours de comptage. En cas de fuite, un renouvellement régulier et contrôlé du gaz permet d’obtenir des résultats satisfaisants. Pour cette raison, nous adopterons dans la suite de ce travail, le détecteur D2 utilisé avec un renouvellement continu et contrôlé du gaz, ceci afin de s’affranchir d’éventuels problèmes d’étanchéité et d’évolution de la composition du gaz.

IV-2. INFLUENCE DE LA PRESSION DU GAZ DE REMPLISSAGE

Afin de s'affranchir des fluctuations de pression atmosphérique, l'influence de la pression du gaz sur la réponse du détecteur a été étudiée en suivant l'évolution de la hauteur maximale du signal délivré en sortie de l'amplificateur sur la plage de tension utilisable. Cette méthode permet d'obtenir une réponse instantanée du détecteur et donc d'acquérir un nombre important de données en un laps de temps relativement court. Ce n'est pas le cas de la méthode utilisant le rapport R qui nécessite plusieurs heures de comptage pour chaque changement de paramètres. Pour une température donnée, il a été montré que la variation de la hauteur du pulse traduit la variation de R et permet donc d'évaluer la performance de détection. Les essais ont été réalisés avec différents gaz (monoatomique et polyatomique) et à différentes températures.

IV-2-1. Cas du gaz monoatomique

Les tests de l'impact de la pression sur la réponse du détecteur ont été réalisés avec le détecteur D2 entre 100 mbar et 1 bar. La figure 2-20 présente la hauteur maximale du pulse en fonction de la tension dans le cas de l'hélium pour 51 K et 150 K. Sur cette figure est présentée également la courbe obtenue à 300 K pour une pression de 100 mbar, les courbes obtenues pour les autres pressions à 300 K n'ont pas été présentées du fait qu'elles coïncident avec celles obtenues à 150 K. Quelles que soient la pression et la température, une augmentation de type exponentielle de la hauteur du pulse est constatée avec la tension appliquée.

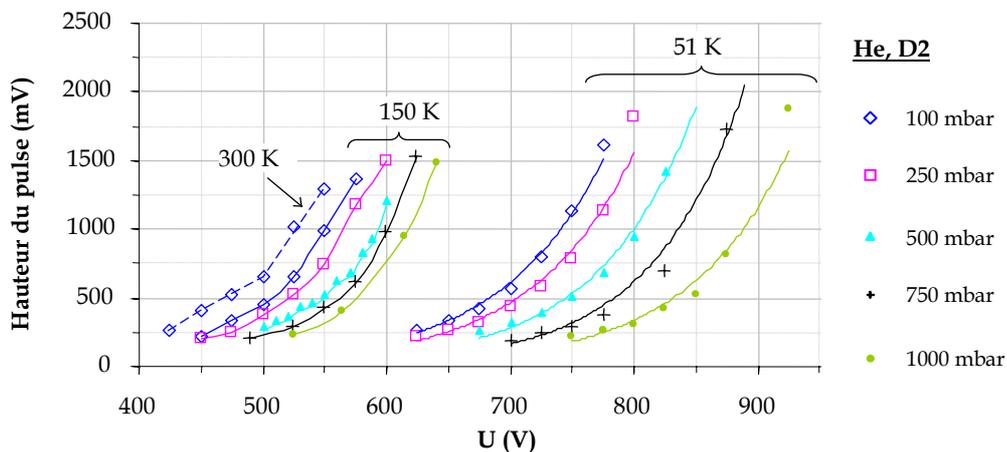


Figure 2-20 : Variation de la hauteur du signal du détecteur D2 en sortie de l'amplificateur en fonction de la tension appliquée et de la pression d'hélium à 51 K, 150 K et 300 K.

Pour obtenir un signal donné à une température déterminée, la tension appliquée doit être d'autant plus grande que la pression est élevée. Ceci est en accord avec les travaux de plusieurs auteurs montrant que la tension de polarisation du détecteur augmente avec la pression de gaz [14, 16, 28, 79]. Dans notre cas, pour conserver une hauteur de signal de 1 V en

sortie de l'amplificateur lorsque la pression augmente de 100 mbar à 1000 mbar à 150 K, il faut augmenter la tension de 70 V. A 51 K, et pour ce même écart de pression, la différence de tension est deux fois plus importante (150 V), ce qui montre que la sensibilité du détecteur à la pression augmente lorsque la température diminue. Ceci est particulièrement visible lorsque l'on compare les courbes obtenues pour une pression de 100 mbar à 51 K, 150 K et 300 K. Ce comportement peut s'expliquer par la variation de la densité du gaz qui est proportionnelle au rapport pression/température dans l'approximation du gaz parfait. Signalons que la tension seuil de fonctionnement (U_p) augmente avec la pression. Par ailleurs, la tension appliquée est d'autant plus basse que la température de travail est élevée. Ceci est en accord avec les résultats de la littérature [75].

Un comportement semblable à celui de l'hélium a été observé dans le cas du néon pur comme le montre la figure 2-21 obtenue à 75 K. Mais bien plus que la hauteur du signal global du détecteur, il est intéressant d'étudier l'effet de la pression sur le spectre Mössbauer. Ainsi, nous avons enregistré des spectres Mössbauer de l'étain à 250, 500 et 750 mbar de néon pour une tension de 520 V à 75 K.

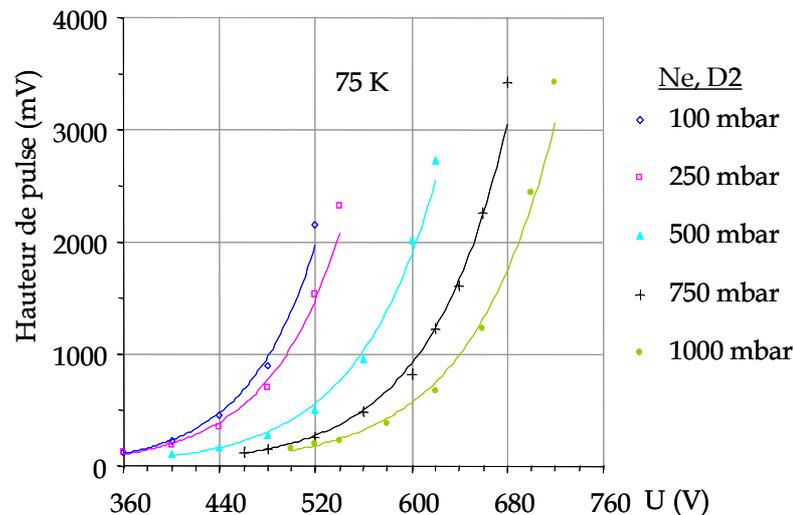


Figure 2-21 : Variation de la hauteur du signal du détecteur D2 en sortie de l'amplificateur en fonction de la tension appliquée et de la pression de néon à 75 K.

La figure 2-22 présente les spectres obtenus après 1 heure de comptage (a) ainsi que l'évolution du rapport R avec la pression (b). A cette température, le rapport R augmente lorsque la pression diminue comme attendu d'après les résultats de la figure précédente. Cependant cette variation de R avec la pression n'est pas du même ordre de grandeur que la variation de la hauteur du signal observée. Ceci s'explique par le fait que le signal enregistré en sortie du détecteur est global et contient, en plus du signal Mössbauer, du bruit provenant des émissions secondaires.

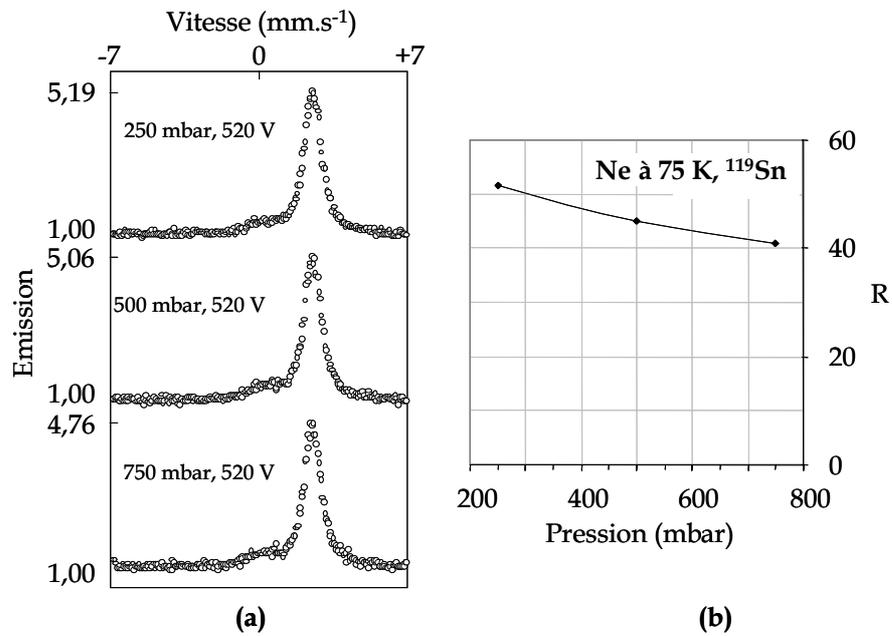


Figure 2-22 : Impact de la pression du gaz sur les spectres Mössbauer pour une tension de polarisation de 520 V (D2 rempli de néon à 75 K).

IV-2-2. Cas du gaz polyatomique

La figure 2-23 montre l'évolution du signal du détecteur avec la tension pour différentes pressions du mélange gazeux He-5%CH₄ à 300 K, 150 K et 94 K avec la source et l'absorbant d'étain.

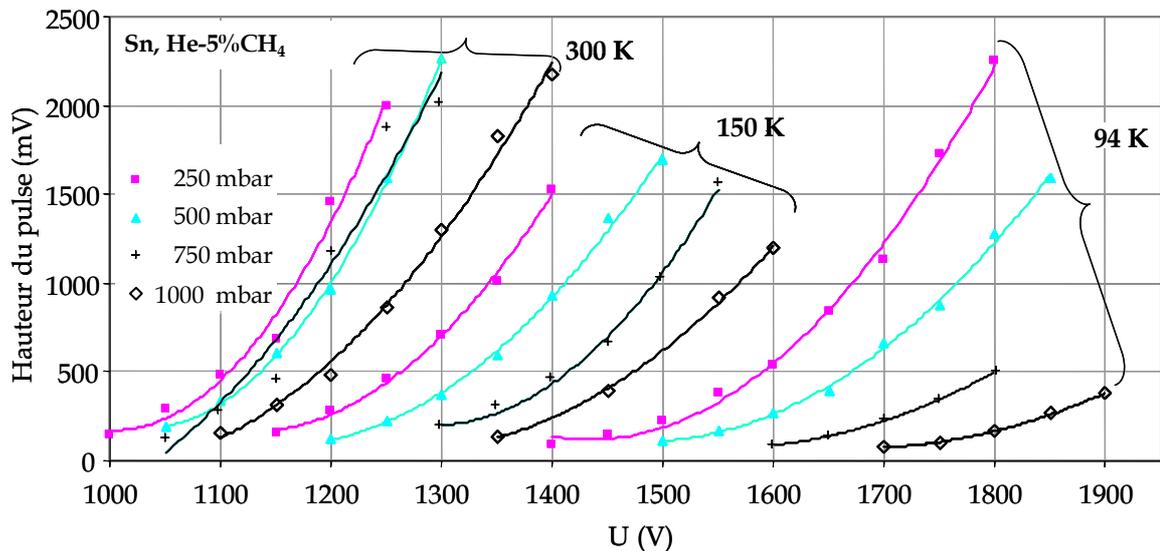


Figure 2-23 : Variation de la hauteur du signal du détecteur D2 en sortie de l'amplificateur en fonction de la tension appliquée et de la pression du mélange He-5%CH₄ à 300, 150 et 94 K.

Une première constatation est que les tensions de fonctionnement augmentent lorsque la température diminue, comme cela a été observé avec l'hélium pur. En ce qui concerne

l'influence de la pression sur le signal, un comportement semblable à celui de l'hélium est observé avec le mélange He-5%CH₄ : pour conserver un signal d'une amplitude donnée, la tension de polarisation est d'autant plus importante que la pression est élevée. Là encore le rôle de la pression devient plus important lorsque la température diminue, et la même interprétation peut en être faite, à savoir, la variation de la densité du gaz. Les spectres Mössbauer enregistrés à 150 et 750 mbar avec le mélange He-5%CH₄ gaz montrent que la pression de remplissage a un impact sur le paramètre R uniquement aux extrémités de la plage de fonctionnement en tension (figure 2-24). Pour les tensions intermédiaires, celles qui nous intéressent plus particulièrement car elles permettent d'optimiser R, la pression du gaz n'a pas d'impact notable sur la valeur de R. Ce paramètre ne sera donc pas primordial pour l'analyse Mössbauer. L'augmentation de la pression a pour effet de translater la courbe $R = f(U)$ de quelques dizaines de volts vers les hautes tensions.

Les courbes de variation de la hauteur du pulse maximale, en fonction de la tension U, peuvent être ajustées à l'aide de fonctions exponentielles type e^{aU} où a est une constante qui dépend du gaz de remplissage (0,014 pour Ne, 0,012 pour He et 0,008 pour He-CH₄). En conclusion, la sensibilité du détecteur à la pression est plus importante dans le cas où le gaz de remplissage est monoatomique.

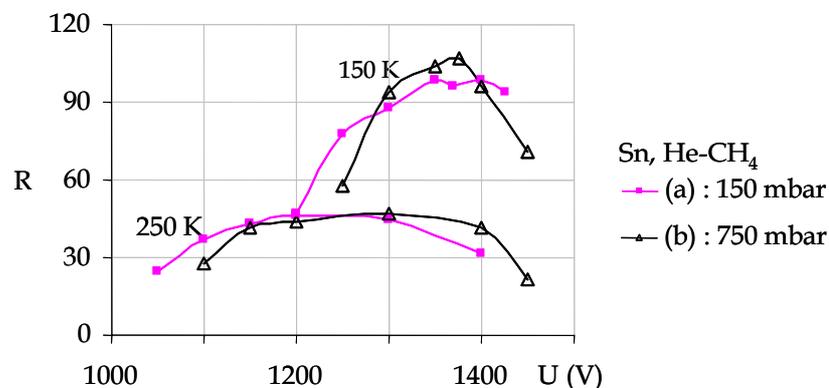


Figure 2-24 : Impact de la pression du gaz sur R d'un détecteur rempli du mélange He-CH₄ à 250 K et 150 K.

IV-3. INFLUENCE DE LA HAUTE TENSION SUR LE FONCTIONNEMENT DU DETECTEUR

IV-3-1. Mélange He-5%CH₄

La courbe de pression de vapeur du méthane indique que le méthane dans le mélange commence à se condenser à 88 K sous une pression de 500 mbar. Ce début de condensation représente une limite de température pour le fonctionnement du détecteur. Pour tous les mélanges He-(gaz polyatomique), cette limite peut être descendue en diminuant la pression

partielle de gaz polyatomique. Cependant, une teneur trop faible en gaz polyatomique rend le fonctionnement du détecteur instable.

Dans cette étude, nous avons constaté que pour une pression de 500 mbar le compteur peut fonctionner d'une manière stable de l'ambiante jusqu'à 94 K. Ceci est en accord avec les températures atteintes par quelques auteurs avec ce type de mélange [8, 75, 76]. Pour une pression de 200 mbar, le détecteur peut atteindre 85 K, cependant la plage de tension utilisable est très étroite et la durée de fonctionnement limitée en raison de la condensation partielle du méthane à l'intérieur du détecteur.

Comme cela a été décrit précédemment, une plage en tension de fonctionnement du compteur a été déterminée. Le seuil inférieur de la plage correspond à la tension permettant l'obtention d'un signal de 50 mV en sortie de l'amplificateur et la tension maximale correspond soit à la saturation du signal (> 12 V), soit à l'apparition de décharges électriques au sein du compteur, comme l'illustre la figure 2-25 pour un gain d'amplificateur de 20. Ces décharges apparaissent notamment à basse température.

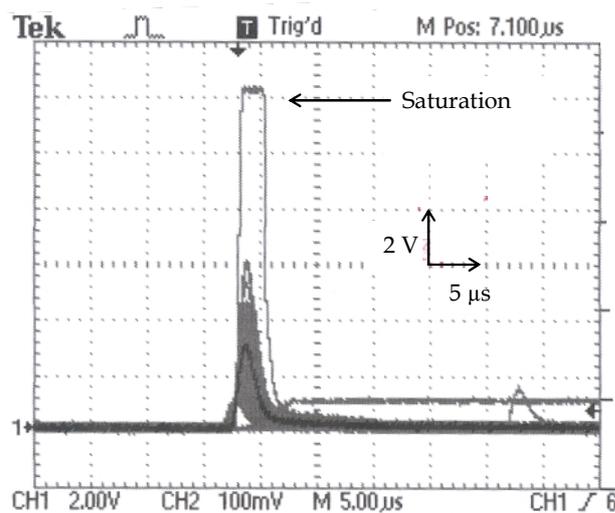


Figure 2-25 : Allure du signal électrique du détecteur D2 rempli du mélange He-5%CH₄ à 150 K au début de la saturation.

La figure 2-26 présente l'évolution de R avec la tension dans le cas de l'étain métallique à 85 K, 94 K, 150 K, 250 K et 300 K, ainsi que dans le cas du fer métallique à 125 K et 200 K. Comme cela a déjà été illustré sur la figure 2-24, le rapport R augmente avec la tension pour se stabiliser à une valeur maximale sur plusieurs dizaines, voire centaines de volts. Au-delà de ce palier, pour des températures supérieures à 125 K, le signal électrique observé à l'oscilloscope atteint la saturation, ce qui conduit à une décroissance de R, tandis qu'à 94 K, le signal observé à l'oscilloscope augmente continuellement et conduit à une décharge électrique sans passer par la saturation. Comme cela a déjà été constaté précédemment, la tension de fonctionnement

augmente lorsque la température diminue.

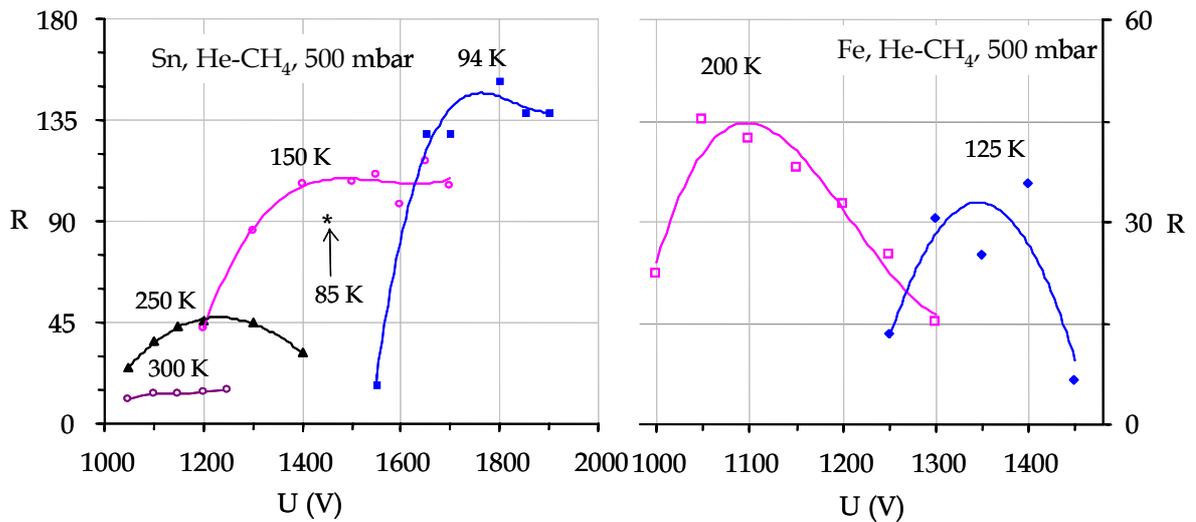


Figure 2-26 : Variation de R avec la tension appliquée au compteur D2 rempli de He-5%CH₄ à 500 mbar entre 94 et 300 K et à 200 mbar à 85 K.

Le comportement à 85 K et à 200 mbar, représenté par un seul point sur la figure ne suit pas la tendance. A cette température le signal n'est stable que sur quelques volts autour de 1450 V. Cette instabilité est due à une condensation partielle du méthane. Dans ces conditions de pression et de température, nous pouvons estimer à 50%, la proportion de méthane liquéfié. Ceci induit d'une part l'apparition des décharges électriques à cause de l'effet Malter (§ II-2-1) et d'autre part la diminution de la tension de fonctionnement due à la diminution de la proportion de méthane gazeux. La tension obtenue s'approche dans ce cas des tensions de fonctionnement observées lors de l'utilisation de l'hélium pur, comme cela sera montré dans un paragraphe suivant. Le tableau 2-5 récapitule les valeurs maximales de R ainsi que les plages de tensions de fonctionnement optimales pour l'enregistrement des spectres Mössbauer. Cette plage optimale de tension désigne les tensions permettant de conserver 75% de la valeur maximale de R . Dans le cas de l'étain, une augmentation de R est constatée quand la température diminue dans l'intervalle de température où le méthane reste à l'état gazeux (94-300 K). La faible valeur de R déterminée à 85 K s'explique par la condensation partielle du méthane sur les parois de la cellule ainsi que sur l'échantillon. Dans le cas du fer, R diminue au contraire légèrement avec la température.

L'augmentation du rapport R des spectres de l'étain lorsque la température diminue doit être interprétée en tenant compte de l'augmentation du facteur Lamb-Mössbauer de l'étain comme nous l'avons décrit précédemment. Pour s'affranchir de cet effet, nous comparerons le paramètre corrigé R_c défini au début du paragraphe § III. La dernière colonne du tableau 2-5 indique les valeurs maximales de R_c . Contrairement à R , l'écart entre les valeurs maximale de R_c

reste faible d'une température à l'autre. Cette interprétation est cohérente avec les résultats obtenus dans le cas du fer métallique dont le facteur Lamb-Mössbauer est peu sensible à la température. En conclusion, le rapport signal sur bruit du détecteur est peu influencé par la diminution de la température d'analyse.

Source	T (K)	U(V)	R	R _c
Sn	85	1450-1460	90	11
	94	1655-1900	148	20
	150	1290-1700	108	25
	250	1100-1370	46	29
	300	1050-1300	16	16
Fe	125	1285-1405	33	-
	200	1025-1190	44	-

Tableau 2-5 : Evolution de R et de R_c avec la tension appliquée pour le fer et l'étain avec le détecteur D2 rempli du mélange He-5%CH₄.

IV-3-2. He-5%N₂

Sous une pression de 500 mbar, l'azote contenu dans le mélange He-5%N₂ commence à condenser dès 61 K. Le signal électrique en sortie de la chaîne d'amplification électronique a la même allure que celui observé dans le cas du mélange He-5%CH₄ mais avec une amplitude au moins dix fois plus faible. De plus, des décharges électriques apparaissent systématiquement avant d'atteindre la saturation du signal. La variation de R avec la tension, pour une pression interne de 500 mbar, est présentée sur la figure 2-27 dans le cas de l'étain à 61, 75, 100 et 200 K.

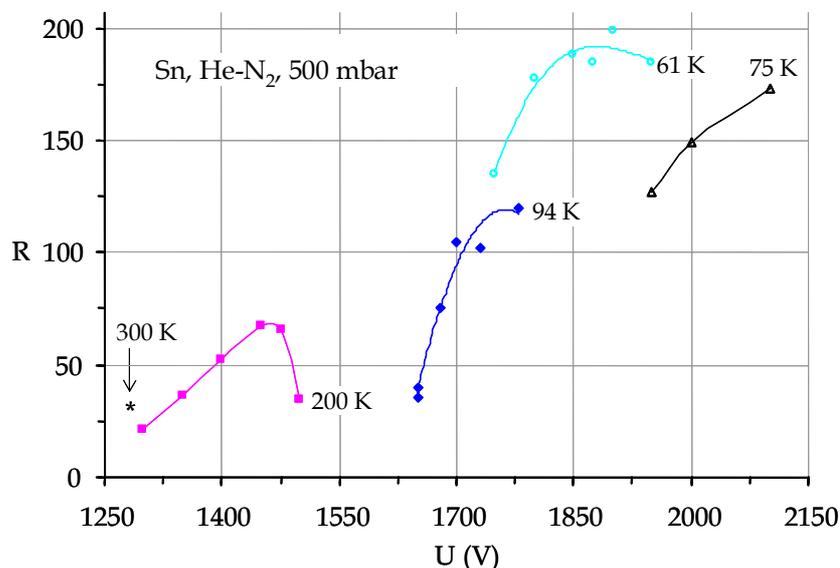


Figure 2-27 : Evolution de R en fonction de la tension appliquée U pour le détecteur D2 rempli du mélange He-5%N₂.

La variation de R avec la tension est semblable à celle observée avec le mélange He-5%CH₄, il y a augmentation de R avec la tension appliquée jusqu'à atteindre un maximum. Une seule valeur de R est donnée à titre indicatif à 300 K sur la figure 2-27 puisqu'au dessus de 250 K, le signal est instable et des décharges électriques ont lieu quelques heures après le lancement du spectre.

A 200 K, R décroît rapidement avec la tension sur la fin de la plage de tension. Pour les températures inférieures, les décharges électriques interviennent dans le détecteur alors que R est à sa valeur maximale. Les résultats obtenus sont regroupés dans le tableau 2-6. Entre 200 et 75 K, la tension de fonctionnement augmente lorsque la température diminue. A 61 K, la condensation de l'azote se manifeste par une baisse de la tension de fonctionnement par rapport à celle requise à 75 K. Ce phénomène est similaire à ce qui a été observé à 85 K avec le mélange He-5%CH₄. Les valeurs corrigées R_c sont peu différentes d'une température à l'autre. Cette fois encore, le rapport signal sur bruit est donc peu dépendant de la température d'analyse dans le domaine étudié.

Source	T (K)	U (V)	R	R _c
Sn	61	1760-1950	191	18
	75	1960-2100	173	19
	94	1695-1780	119	16
	200	1390-1485	70	25
	300	1280-1290	29	29

Tableau 2-6 : Récapitulatif des valeurs maximales de R et de R_c et des plages de tension optimale U avec un remplissage au mélange He-5%N₂.

IV-3-3. Néon

La température de condensation du néon est d'environ 27 K à pression atmosphérique, mais dans la pratique nous avons constaté que le fonctionnement est stable depuis la température ambiante jusqu'à 41 K, limite basse de température imposée la le cryostat. Le comportement du détecteur rempli de néon a été étudié à 94 K, 75 K et 41 K. Dans son fonctionnement, ce gaz se différencie des deux mélanges précédents par la forme et l'amplitude du signal électrique. Dans les conditions habituelles du traitement du signal électrique à la sortie du préamplificateur, les pulses obtenus à la sortie de l'amplificateur sont mal définis et d'une amplitude très faible, voir figure 2-28-a. Cette forme du signal est due à l'absence d'un gaz de coupure qui permet de limiter la création d'électrons secondaires dans le temps. Il est donc nécessaire de modifier les paramètres de la chaîne électronique du traitement du signal électrique. Pour cela, nous avons augmenté l'amplification de cette chaîne à 1000 et la constante

de mise en forme (shaping time) de 0,5 à 3 μs , comme cela a été fait dans le cas de l'hélium par Manolopoulou et al [80]. Le signal ainsi obtenu est représenté sur la figure 2-28-b. Au-delà de 6 μs , le temps de mise en forme n'a plus d'impact sur la forme du signal

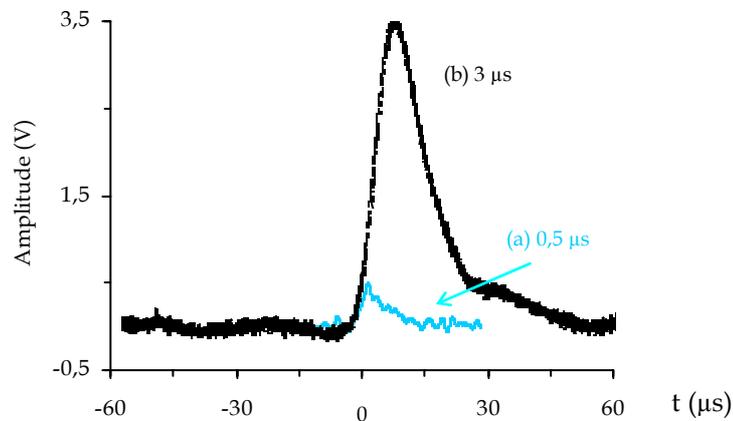


Figure 2-28 : Signaux obtenus avec un temps de mise en forme de la chaîne d'amplification électronique de (a) 0,5 μs et (b) 3 μs .

L'étude de l'évolution de R avec la haute tension a été réalisée à 41 K, 75 K et 94 K (figure 2-29), les valeurs optimales de R et de R_c ainsi que celles de U sont regroupées dans le tableau 2-7. A 94 K et 75 K, une augmentation rapide de R avec la tension est constatée, avec ensuite une stabilisation autour de la valeur maximale sur un domaine d'une centaine de volts. A 41 K, R augmente continûment avec la tension jusqu'aux décharges électriques sans donner lieu à une plage de tension où R est stable. Notons enfin que l'utilisation de ce gaz conduit à la détérioration rapide du fil anodique lors d'un fonctionnement prolongé sous décharges électriques, qui peut conduire à sa rupture.

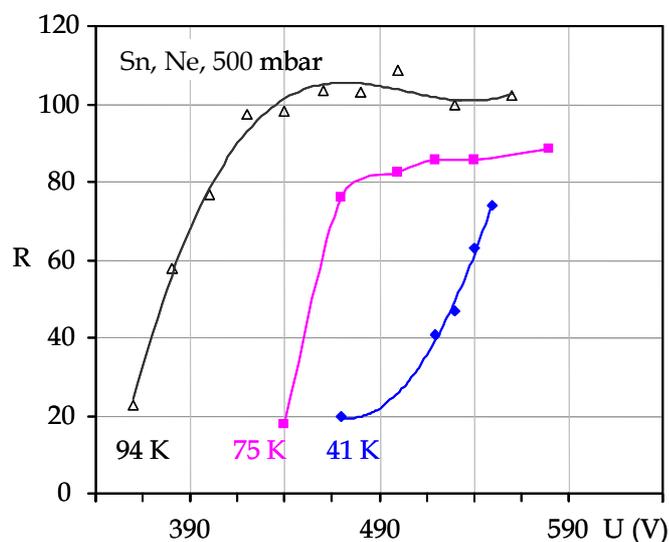


Figure 2-29 : Evolution de R en fonction de la tension appliquée U pour le détecteur D2 rempli au néon.

Source	T (K)	U (V)	R	R _c
Sn	41	535-550	75	6
	75	465-580	89	10
	94	400-560	105	14
	300	420-430	13	13

Tableau 2-7 : Récapitulatif des valeurs maximales de R, de R_c et des plages de tension optimale U avec un remplissage au néon

IV-3-4. Hélium

La faible température de condensation de l'hélium en fait le gaz le plus employé pour les analyses basses températures. Les tests réalisés avec le détecteur D2 rempli de ce gaz ont montré que son utilisation est stable et que la température minimale de fonctionnement est de 41 K.

Le signal électrique à la sortie de l'amplificateur est très semblable à celui qui a été observé dans le cas du néon pur, c'est-à-dire un faible signal qui nécessite de régler l'amplificateur sur un gain et une constante de mise en forme élevés. Les courbes illustrant l'évolution de R avec la tension à différentes températures sont représentées sur la figure 2-30 (traits pleins), les valeurs optimales de R, U et R_c sont regroupées dans le tableau 2-8.

Source	Détecteur	T (K)	U (V)	R	R _c
Sn	D2	41	910-950	78	7
		51	775-890	107	10
		75	675-725	104	12
		150	550-590	72	16
	D1	56	1100-1120	170	16
		150	950-970	93	21
		200	840-860	69	25
		300	720-740	20	20

Tableau 2-8 : Récapitulatif des valeurs optimales de R et de U avec un remplissage à l'hélium des détecteurs D1 et D2 et pour ¹¹⁹Sn.

Comme cela a été observé pour les gaz précédents, pour chacune des températures étudiées, on constate que R augmente avec la tension et que la tension de fonctionnement est d'autant plus élevée que la température du gaz est basse. Entre 51 K et 150 K, la valeur maximale de R augmente avec la baisse de la température de fonctionnement en suivant l'évolution thermique du facteur Lamb-Mössbauer. A 41 K la variation de R avec la tension est

très rapide et la plage des tensions utilisables est moins large que pour les autres températures. Comme cela a été observé dans le cas du néon, le rapport signal sur bruit corrigé R_c montre une légère diminution avec la température.

La figure 2-30 présente également les courbes de R obtenues avec le détecteur D1 (traits pointillés). La présence d'impuretés dans ce dernier se manifeste par des tensions de polarisation plus élevées. Celles-ci sont probablement responsables de l'étroitesse des plages de tensions utilisables. Notons également que le rapport signal/bruit du détecteur D1 est plus important comparé à celui de D2. La température de fonctionnement la plus basse atteinte dans ces conditions, 56 K, indique que certaines impuretés peuvent avoir des températures de condensation très basses. Il peut s'agir de trace d'azote puisque les valeurs de R à 56 K sont très proches de celles déterminées dans le cas du mélange He-5%N₂ à 61 K.

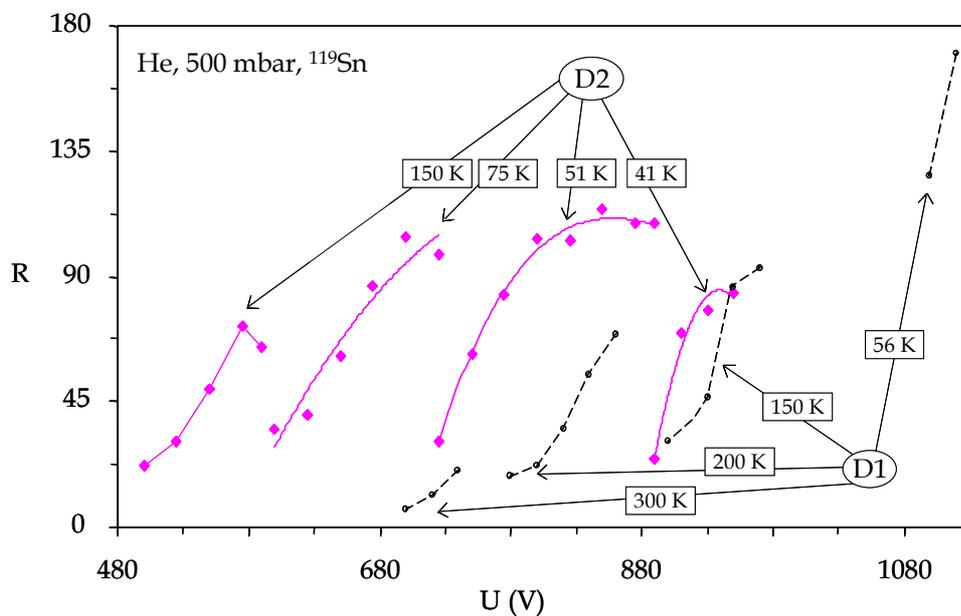


Figure 2-30 : Evolution de R en fonction de la tension appliquée U avec un remplissage d'hélium (D1 et D2).

Enfin notons que certains auteurs ont signalé des difficultés d'utilisation des détecteurs scellés sous l'hélium [30]. En effet, des décharges électriques apparaissent dans le compteur dès que l'on atteint la tension seuil, rendant son utilisation très instable. Le fonctionnement du détecteur est plus stable lorsque des impuretés sont présentes dans le gaz. Ces impuretés peuvent provenir de l'extérieur ou des matériaux utilisés dans la construction du détecteur. Sans impuretés, le détecteur semble fonctionner uniquement en dessous de 23 K [64, 66, 70]. Ruskov et al indiquent également que leur compteur à flux ne fonctionne pas quand l'hélium est trop pur [23]. Dans notre cas, le fonctionnement est très stable entre 300 K et 41 K dans les deux configurations, avec ou sans renouvellement de gaz.

La plage de tension optimale étant très étroite et les tensions très proches de celles conduisant aux décharges électriques, il arrive très souvent que le compteur subisse des décharges électriques durant son fonctionnement, ce qui génère du bruit sur les spectres, et qui peut également conduire à la destruction du détecteur après une utilisation prolongée. La figure 2-31 montre l'état de l'anode (fil en W/Au) après quelques semaines d'utilisation de l'hélium comme gaz remplissage, la surface de la partie du fil servant à collecter les électrons est complètement détériorée tandis que la partie protégée par le PMMA est intacte. Dans ces conditions, il est préférable de s'éloigner de quelques dizaines de volt de la tension menant aux décharges quitte à ne pas être dans les conditions optimales de comptage et à devoir augmenter le temps d'analyse.

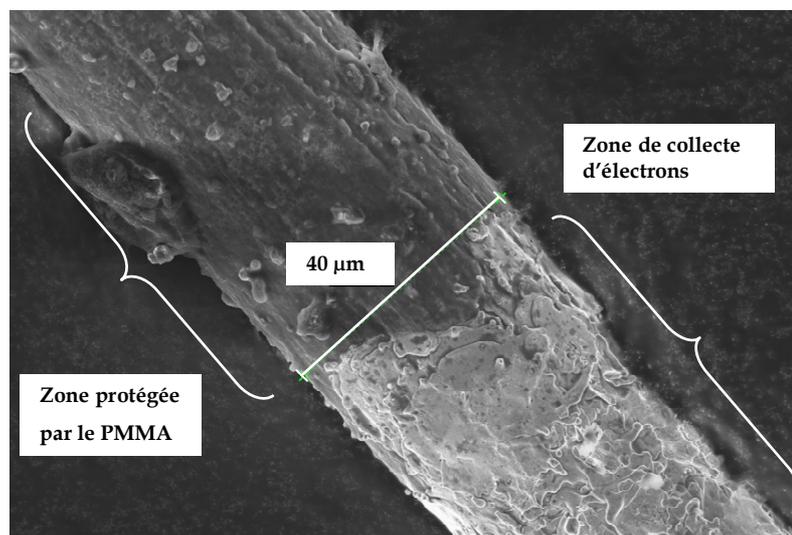


Figure 2-31 : Vieillessement du fil anodique suite aux décharges électriques au sein du détecteur D1 rempli d'hélium.

V. APPLICATION

Le but de cette section est de tester le fonctionnement de notre détecteur avec un exemple d'application nécessitant l'utilisation de la basse température. La détermination du facteur Lamb-Mössbauer faisant partie de nos objectifs et nécessitant une variation de la température, nous examinerons la possibilité de la déterminer dans ce mode de réflexion. Nous pourrions alors comparer les résultats avec ceux présentés au chapitre précédent. Dans le chapitre suivant (3) nous verrons un autre exemple d'utilisation de ce détecteur dans la détection des produits de corrosion de l'étain.

Comme nous l'avons expliqué au chapitre 1, la détermination du facteur Lamb-Mössbauer est réalisée à partir de l'évolution avec la température de l'aire spectrale $A = A_{\text{exp}} / B$ avec A_{exp} l'aire expérimentale du spectre et B la ligne de base associée au bruit de fond. La ligne de base B dépend principalement des paramètres suivants :

- Les rayonnements : toutes les radiations parasites (source + radiations ambiantes) qui interagissent avec le gaz du détecteur contribuent à la ligne de base (bruit).
- Absorbant : l'épaisseur de celui-ci et la nature des éléments chimiques contenus déterminent l'absorption et par conséquent la ligne de base.
- La tension de polarisation du détecteur : d'une manière générale, plus celle-ci est importante plus la ligne de base est élevée.

En mode de transmission ces paramètres peuvent être conservés identiques pour l'enregistrement des spectres Mössbauer à toutes les températures nécessaires à la détermination du facteur Lamb-Mössbauer. Pour cela, il suffit de travailler avec la même source, le même absorbant et le même détecteur avec une même tension de polarisation. En mode de réflexion, la situation est différente puisque il est nécessaire de changer la tension de polarisation à chaque changement de température. De ce fait, l'aire spectrale dépend de la tension de polarisation. Cela a pour conséquence d'apporter une incertitude sur la valeur du facteur Lamb-Mössbauer. La figure 2-32-a illustre la variation de la quantité $\ln(A_{\text{exp}})$ dans le cas de β -Sn entre 125 K et 300 K obtenue avec le mélange He-5%CH₄. Les points carrés de cette figure ont été obtenus en choisissant la tension de polarisation optimale déterminée précédemment.

La température de Debye ainsi déterminée est de 121 ± 9 K, légèrement inférieure à celle obtenue en transmission (140 ± 3 K). Pour voir l'effet de la tension de polarisation sur l'aire spectrale, celle-ci a été déterminée pour différentes tensions à 150 K et 300 K (cercles pleins de la figure 2-32-a). Pour les deux températures, l'aire spectrale diminue avec la tension de polarisation comme le montre les figures 2-32-b et c. Dans ce cas précis, l'erreur sur la température de Debye qui peut résulter de cette dispersion de valeurs de l'aire spectrale est d'environ 18 K et se traduit par une différence de facteur Lamb-Mössbauer de 0,03 et 0,04 respectivement à 295 K et 5 K.

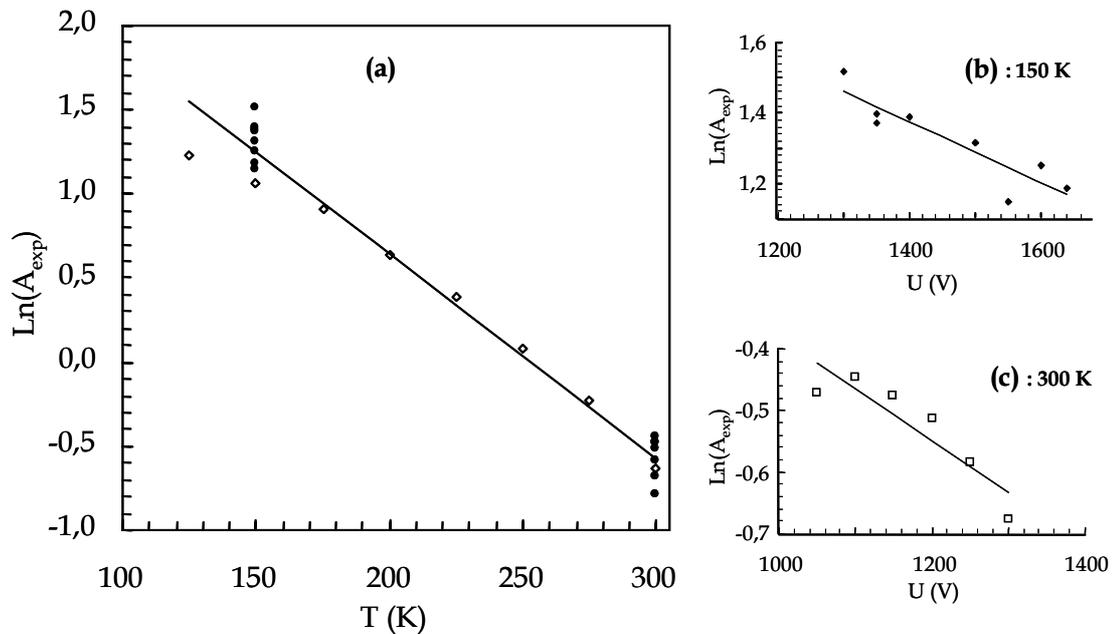


Figure 2-32 : Variation de l'aire spectrale de l'étain avec la température (a) et avec la tension de polarisation à (b) 150 K et (c) à 300 K.

A notre connaissance l'unique étude portant sur la détermination du facteur Lamb-Mössbauer en mode de réflexion a été publiée très récemment par Mantovan et al [79]. Les auteurs de cette étude ont utilisé un détecteur à gaz d'une géométrie sensiblement différente de la notre (Parallel-plate) avec comme gaz de remplissage He-5%CH₄. Ces auteurs ont pu déterminer des valeurs de facteur Lamb-Mössbauer en CEMS identiques à celles obtenues en transmission à la fois dans le cas de l'étain (β -Sn et SnO₂) et du fer (ϵ -FeSi). Contrairement à nos résultats, les auteurs de cette étude affirment que le rapport signal sur bruit de leur détecteur ne dépend ni de la pression du gaz ni de la tension de polarisation. Cette affirmation est également contraire aux résultats d'une étude portant sur les performances de ce type de géométrie (Parallel-plate) et qui a montré une dépendance évidente du rapport signal/bruit d'une part de la tension de polarisation et d'autre part de la pression du gaz [14]. Comme nous l'avons montré pour tous les gaz étudiés dans ce travail, un rapport signal/bruit indépendant de ces deux paramètres n'est obtenu que sur un domaine de tension plus au moins large en fonction du gaz utilisé et de la température de mesure. Si ces auteurs se trouvaient dans une telle plage de tension, on peut effectivement admettre l'accord trouvé entre les deux modes de détection.

Il est donc possible de déterminer le facteur Lamb-Mössbauer en CEMS, mais la précision des résultats n'est pas garantie à cause de cette dépendance entre les performances du détecteur et les paramètres de fonctionnement qui doivent être modifiés à chaque changement de température. Un moyen permettant de s'affranchir de cette difficulté est d'analyser simultanément le matériau à caractériser et un autre pour lequel le facteur Lamb-Mössbauer est déjà connu.

CONCLUSIONS

La fabrication d'un détecteur Mössbauer dédié à l'analyse de surface à basse température a été achevée. De nombreux ajustements ont été nécessaires afin de contourner les difficultés techniques liées d'une part à son adaptation pour le cryostat JANIS et d'autre part à son fonctionnement à basse température. Le dernier prototype permet un fonctionnement fiable entre 41 K et 300 K. L'étanchéité du détecteur se révèle être le facteur primordial afin d'obtenir un bon fonctionnement du détecteur à basse température. Le choix des matériaux de construction a donc été fait en ce sens, ce qui a permis d'obtenir une répétabilité satisfaisante des analyses et un parfait contrôle de la température de l'absorbant.

L'influence de plusieurs paramètres sur la performance du détecteur a été testé avec des gaz monoatomiques (He et Ne) et polyatomiques (He-5%CH₄ et He-5%N₂).

- La tension de polarisation apparaît comme le paramètre le plus influent sur la performance du détecteur. Pour une température donnée, il existe une plage de tension dans laquelle la performance est optimale. Cette plage se révèle plus étendue dans le cas des gaz polyatomiques. La tension de fonctionnement augmente lorsque la température du gaz diminue.

- Pour des pressions du gaz de remplissage comprises entre 1 et 2 bars, la performance est peu affectée, notamment pour les gaz polyatomiques. Une augmentation de pression se traduit par un déplacement de la plage de tension de fonctionnement de quelques dizaines de volt vers les hautes tensions.

- Les gaz polyatomiques permettent d'atteindre plus facilement un fonctionnement stable du détecteur. Cependant leur utilisation est limitée en température en raison de la condensation du gaz de coupure.

- Les gaz monoatomiques permettent d'atteindre les températures les plus basses. L'obtention d'un régime de fonctionnement stable est plus difficile à atteindre en raison de l'étroitesse de la plage de tension utilisable. Dans la limite haute des plages de tensions, des décharges électriques peuvent avoir lieu au sein du détecteur conduisant à la détérioration de l'anode.

La figure 2-33 présente un bilan des températures d'utilisation des différents gaz étudiés lors de ce travail. Les traits pleins correspondent aux températures testées et qui conduisent à un bon fonctionnement du détecteur. Les domaines de température représentés par des traits en pointillés correspondent quant à eux à un fonctionnement instable du détecteur. Le cryostat utilisé ne permet pas de stabiliser des températures inférieures à 41K, cette dernière est donc la limite basse dans cette étude.

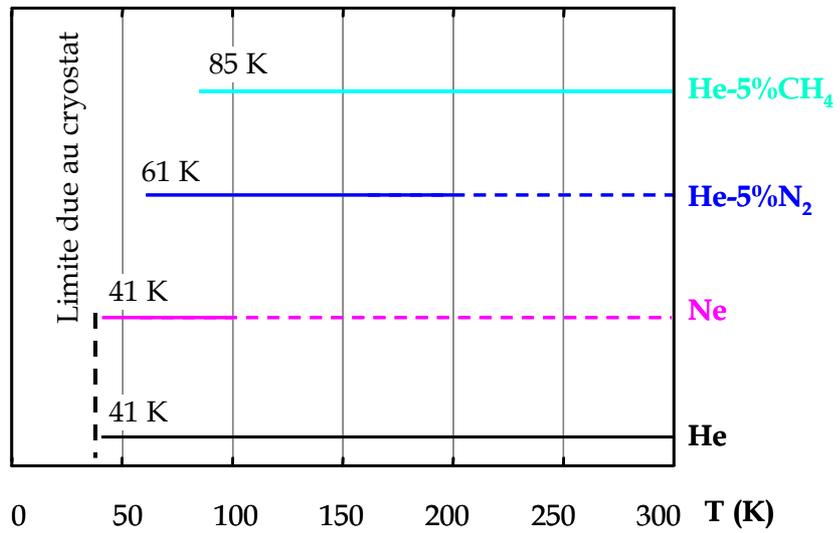


Figure 2-33 : Domaines de température de fonctionnement stable (traits pleins) et instables (traits pointillés) du détecteur à gaz.

Ce dispositif expérimental sera utilisé dans le cadre de la caractérisation physicochimique des couches de corrosion atmosphérique de l'étain et des bronzes qui fait l'objet du chapitre suivant.

REFERENCES

- [1] **S. A. Korff**, *Electron and Nuclear Counters*, D. V. NOSTRAND, Second Edition (1955) London.
- [2] **J. Fenger**, *Desin of simple Mössbauer resonance counter*, Nucl. Instr. and meth. 69 (1969) 268-70.
- [3] **Y. Kobayashi, K. Fukumura, Y. Isozumi et al**, *CEMS study of corrosion on iron foil at low temperatures.*, Hyperfine. Interact. 39 (1988) 419-25.
- [4] **F. Richomme, A. Fnidiki, P. Auric et al**, *Study of Tb/Fe multilayers by temperature-dependent CEMS*, Hyperfine. Interact. 92 (1994) 1243-47.
- [5] **Y. Kobayashi, K. Fukumura, Y. Isozumi et al**, *Magnetic properties of corrosion products investigated by CEMS at low temperatures near 4.2 K*, Hyperfine. Interact. 57 (1990) 1923-28.
- [6] **K. Fukumura, Y. Kobayashi, A. Nakanishi et al**, *Proportional counter at 13-300K and its application to CEMS*, Hyperfine. Interact. 69 (1991) 755-58.
- [7] **R. Katano, T. Fufii, Y. Kobayashi et al**, *Cryogenic resonance-electron Mössbauer spectroscopy with a helium-filled proportional counter*, Nucl. Instr. and Meth. A 280 (1989) 285-87.
- [8] **A. P. Kuprin, L. Cheng, D. W. Lee et al**, *Magnetism and structure of Fe/Cu multilayers studied by low-temperature conversion electron Mössbauer spectroscopy*, J. Appl. Phys. 85 (1999) 5738-40.
- [9] **L. Cheng, Z. Altounian, D. H. Ryan et al**, *Enhanced Fe moment at Pd/Fe interfaces studied by low temperature conversion electron Mössbauer spectroscopy*, J. Appl. Phys. 91 (2002) 7188-90.
- [10] **S. Cheremisin, Dudkin, M., Yu, A.**, *Wide aperture delta-loop anode proportional counter*, Nucl. Instr. and meth. A 430 (1999) 48-53.
- [11] **A. Barra, R. Boucliera, M. Capeánsa et al**, *Recent advances in the construction and testing of MSGCs*, 392 (1997) 99-104.
- [12] **G. Puil**, *Le developpement de MICROMEGAS, un nouveau détecteur gazeux*, These de Doctorat (2000) Université de Caen.
- [13] **D. Allspach, D. Ambrose, M. Binkley et al**, *Aging in the Large CDF Axial Drift Chamber*, ICFA Instrum. Bull. vol. 27 (2005)
- [14] **T. Saito, Y. Kobayashi, M. K. Kubo et al**, *Development and application of parallel-plate avalanche counter for in-beam Mössbauer Spectroscopy*, J. Rad. Nuc. Chem. 255 (2003) 519-22.
- [15] **F. Maurice and J. Ruste**, *Ensembles de comptage en spectrometrie de rayons X à dispersion de longueur d'onde et à selection d'energie : principe, contrôle, réglage.*, CEA, Gid-sur-Yvette, CEA-R-4909 (1978)
- [16] **M. E. Rose and S. A. Korff**, *An investiation of the proprties of proportional counter*, Phys. Rev. 59 (1941) 850-59.
- [17] **M. E. Rose and W. E. Ramsey**, *The behavior of proportional counter at low voltages*, Phys. Rev. 61 (1942) 198-99.
- [18] **Y. Isozumi, R. Katano, S. Ito et al**, *After-pulse from helium-filled proportional counter at low temperatures near 4.2K*, Nucl. Instr. and Meth. A 355 (1995) 443-52.
- [19] **S. Masaoka, R. Katano, S. Kishimoto et al**, *A model for the operation of helium-filled proportional counter at low temperatures near 4.2 K*, Nucl. Instr. and Meth. B 171 (2000) 360-72.
- [20] **S. A. Korff**, *Recent studies at high elevations*, Rev. Mod. Phys. 11 (1939) 211-19.

- [21] **W. E. Ramsey**, *Measurment of discharge characteristics of Geiger-Müller counter*, Phys. Rev. 57 (1940) 1022-29.
- [22] **C. G. Montgomery and D. D. Montgomery**, *The discharge mechanism of Geiger-Müller counters*, Phys. Rev. 57 (1940) 1030-40.
- [23] **T. Ruskov, R. Ruskov, D. Paneva et al**, *Contribution of back-scattered electromagnetic rays to the Mössbauer conversion electron spectrum*, Nucl. Instr. and Meth. B 159 (1999) 60-66.
- [24] **E. C. Farmer and S. C. Brown**, *A study of the deterioration of methane-filled Geiger-Müller counters*, Phys. Rev. 74 (1948) 902-05.
- [25] **L. S. Smith**, *Ionization and dissociation of polyatomic molecules by electron impact. 1- Methane*, Phys. Rev. 51 (1937) 263-75.
- [26] **S. S. Friedland**, *On the life of self-quenching counter*, Phys. Rev. 74 (1948)
- [27] **J. Va'vra**, *Physics and chemistry of aging, early developments*, Nucl. Instr. and Meth. A 515 (2003) 1-14.
- [28] **D. J. Grey, R. K. Sood and R. K. Manchanda**, *Resolution and spectral characteristics of ultra high pressure proportional counters using various quench gases*, Nucl. Instr. and Meth. A 527 (2004) 493-511.
- [29] **M. Baaliouamer, C. Belaragueb and D. Mazed**, *Gas gain measurement in Helium-isobutane mixtures filled-proportional counter*, Nucl. Instr. and Meth. A 382 (1996) 490-94.
- [30] **Y. Isozumi, M. kurakado and R. Katano**, *A proportional counter resonance-electron mössbauer spectroscopy at low temperatures down to 77.3 K*, Nucl. Instr. and meth. 204 (1983) 571-75.
- [31] **J. E. Batemen**, *A general parametric model for the gain of gas avalanche counters with particular attention to non-cylindrical geometries*, Physics Reports 375 (2003) 411-43.
- [32] **K. Mitev, P. Ségur, A. Alkaa et al**, *Study of non-equilibrium electron avalanches, application to proportional counters*, Nucl. Instrum. Methods Phys. Res. A 538 (2005) 672-85.
- [33] **T. Z. Kowalski and B. Mindur**, *Manifestation of aging effects in gas proportional counters*, Nucl. Instr. and Meth. A 515 (2003) 180-84.
- [34] **J. Va'vra and A. B. A. Breskin, R. Chechik, and E. Shefer,**, *Study of CsI photocathodes*, Nucl. Instr. and Meth. A 387 (1997) 154-62.
- [35] **J. Va'vra**, *Can TMEE photocathode be used for high rate applications ?*, Nucl. Instr. and Meth. A 367 (1995) 353-57.
- [36] **J. Va'vra**, *Review of wire chamber aging*, Nucl. Instr. and Meth. A 252 (1986) 547-63.
- [37] **J. Va'vra, P. Coyle, J. Kadyk et al**, *Measurment of electron drift parameters for helium FC₄-based gases*, Nucl. Instr. and Meth. A 324 (1993) 113-26.
- [38] **M. Capeáns, C. Garabatos, R. D. Heuer et al**, *Aging properties of straw proportional tubes with a Xe-CO₂-CF₄ gas mixture*, Nucl. Instr. and Meth. A 337 (1993) 122-26.
- [39] **R. Bouclier, M. Capeáns, C. Garbatos et al**, *Ageing of microstrip gas chambers: problems and solutions*, Nucl. Instr. and Meth. A 381 (1996) 289-319.
- [40] **M. Capèans**, *Status of the outer tracker for the HERA-B experiment*, Nucl. Instr. and Meth. A 446 (2000)
- [41] **A. S. Schwarz**, *Summary of session 4: Classical Aging*, Nucl. Instr. and Meth. A 515 (2003) 239-41.
- [42] **A. S. Schwarz**, *IonCool- A versatile code to characterize gas-filled ion bunchers and coolers (not only) for nuclear physics applications*, Nucl. Instr. and Meth. A 566 (2006) 233-43.

- [43] **M. Hohlmann, C. Padilla, N. Tesch et al**, *Aging phenomena in gaseous detectors –perspectives from the 2001 workshop*, Nucl. Instr. and Meth. A 494 (2002) 179 –93.
- [44] **Y. Bagaturia, O. Baruth, D. H.B. et al**, *Studies of aging and HV break down problems during development and operation of MSGC and GEM detectors for the Inner tracking system of HERA-B*, Nucl. Instr. and Meth. A 490 (2002) 223-42.
- [45] **K. Kurvinen, J. Ojala and T. S. Sarme**, *Analysis of organic compounds formed in electron avalanches in a proportional counter filled with Ar/C₂H₄ gas mixture*, Nucl. Instr. and Meth. A 515 (2003) 118-25.
- [46] **L. Malter**, *Thin film field emission*, Phys. Rev. 50 (1936) 48-58.
- [47] **A. M. Boyarski**, *Model of high current breakdown from cathode field emission in aged wire chambers*, Nucl. Instr. and Meth. A 535 (2004) 632-43.
- [48] **C. F. Hendee, S. Fine and W. B. Brown**, *Gas-flow proportional counter for soft X-ray detection*, Rev. Sci. Instrum. 27 (1956) 531-35.
- [49] **M. Capèans**, *Aging and materials*, Nucl. Instr. and Meth. A 515 (2003) 73-88.
- [50] **R. Bouclier, C. Garabatos, G. Manzin et al**, *Ageing studies with microstrip gas chambers*, Nucl. Instr. and Meth. A 348 (1994) 109-18.
- [51] **K. R. Swanson and J. J. Spijkerman**, *Analysis of thin surface layers by Fe-57 Mössbauer backscattering spectrometry*, J. Appl. Phys. 41 (1970) 3155-58.
- [52] **L. K. Perry, D. H. Ryan and R. Gagnon**, *Studing surfaces and thin films using Mössbauer Spectroscopy*, Hyperfine. Interact. 170 (2006) 131-43.
- [53] **T. Bonchev and S. Amin**, *Determination of the probability of recoilless re-emission in the Mössbauer effect by an experiment on the geometry of scattering*, J. Phys. C 21 (1988) 2035-44.
- [54] **J. P. Schunck, J. M. Friedt and Y. Llabador**, *Spectroscopie Mössbauer de ⁵⁷Fe et ¹¹⁹Sn par detection des electrons de conversion et auger application a des etudes de surface*, Rev. Phys. Appl. 10 (1975) 121-26.
- [55] **J. R. Gancedo, J. Z. Davalos, M. Garcia et al**, *The use of Mössbauer spectroscopy in surface studies*, Hyperfine. Interact. 110 (1997) 41-50.
- [56] **J. R. Gancedo, M. Garcia, J. F. Marco et al**, *Corrosion studies by CEMS. Facing the experiment*, Hyperfine. Interact. 111 (1998) 83-92.
- [57] **Z. Bonchev, A. Jordanov and A. Minkova**, *Method of analysis of thin surface layers by the mössbauer effect*, Nucl. Instr. and Meth. 70 (1969) 36-40.
- [58] **P. Refait, P. Bauer and J.-M. R. Génin**, *Low temperature CEMS determination of the morphology of rust*, Hyperfine. Interact. 69 (1991) 831-34.
- [59] **P. Bauer and G. Marchal**, *Low tempertaure conversion electron Mössbauer spectroscopy*, ICAME (1995) Rimini, Italy, 895-98.
- [60] **J. A. Sawicki, B. D. Sawicka and J. Staneck**, *Conversion electron Mössbauer spectroscopy at low temperatures.*, Nucl. Instr. and Meth. 138 (1976) 565-66.
- [61] **S. A. Korff, W. D. B. Spatz and N. Hilberry**, *Temperature coefficients in self-quenching counters*, Rev. Sci. Instrum. 13 (1942) 127-27.
- [62] **O. Parkash**, *On the temperature dependence of counter characteristics in self-quenching G-M counters*, Phys. Rev. 79 (1949) 568-69.
- [63] **S. Masaoka, R. Katano and Y. Isozumi**, *Electric discharge of helium-filled proportional counter at liquid helium temperature.*, Nucl. Inst. Meth. B. 160 (2000) 172-81.

- [64] **S. Kishimoto, Y. Isozumi, R. Katano et al**, *Recent developments in low-temperature proportional counters*, Nucl. Instr. and Meth. A 255 (1987) 213-16.
- [65] **Y. Isozumi, M. Kurakado and R. Katano**, *High-temperature proportional counter and its application to resonance-electron Mössbauer spectroscopy.*, Rev. Sci. Instrum. 52 (1981) 413-18.
- [66] **Y. Isozumi, S. Kishimoto, R. Katano et al**, *Helium-filled proportional counter for low-temperature operation (4.2-300K) and its application to cryogenic resonance-electron Mössbauer spectroscopy.*, Rev. Sci. Instrum. 52 (1987) 293-98.
- [67] **K. Fukumura, R. Katano, Y. Kobayashi et al**, *Helium-filled proportional counter operated at low temperatures higher than 13 K.*, Nucl. Instr. and Meth. A 301 (1991) 482-84.
- [68] **Y. Isozumi, S. Ito, T. Fufii et al**, *Helium-filled proportional counter for low-temperature operation (1.75-4.2K) and its application to cryogenic resonance-electron Mössbauer spectroscopy II*, Rev. Sci. Instrum. 60 (1989) 3262-65.
- [69] **K. Fukumura, A. Nakanishi, Y. Kobayashi et al**, *Operation of a gas-filled proportional counter for CEMS at temperatures between 15-77K*, Nucl. Instr. and Meth. B 61 (1991) 127-31.
- [70] **S. Kishimoto, Y. Isozumi, R. Katano et al**, *Operation of helium-filled proportional counter at low temperatures (4.2-295K)*, Nucl. Instr. and Meth. A 262 (1987) 413-18.
- [71] **S. Masaoka, R. Katano and Y. Isozumi**, *Analysis of outputs from a helium-filled proportional counter at liquid helium temperature*, Nucl. Instr. and Meth. B 179 (2001) 133-44.
- [72] **S. Kishimoto and Y. Isozumi**, *Gas gain of helium-filled proportional counter at low temperatures (-4.2K)*, Nucl. Instr. and Meth. A 286 (1990) 262-64.
- [73] **Y. Kobayashi, K. Fukumura and A. Nakanishi**, *Low-temperature CEMS with a proportional counter for investigating magnetic properties of fine particles.*, ICAME (1995) SIF, Bologna, 899-903.
- [74] **J. A. Sawicki**, *Cryogenic helium counter of particles*, Nucl. Instr. and Meth. 152 (1978) 577-78.
- [75] **D. C. Cook**, *A gas flow proportional counter for the Mössbauer study of surfaces between 100K and 400K.*, Hyperfine. Interact. 29 (1986) 1463-66.
- [76] **L. X. Liao, D. H. Ryan and Z. Altounian**, *A simple conversion electron detector for Mössbauer Source experiments*, Rev. Sci. Instrum. 64 (1993) 679-82.
- [77] **A. Kastner, G. Lugert and G. Bayreuther**, *Operation of a cryogenic conversion electron proportional counter for Mössbauer spectroscopy*, Hyperfine. Interact. 42 (1988) 1145-48.
- [78] **S. Kane, J. May, J. Miyamoto et al**, *An aging study of a MICROMEAS with GEM preamplification*, Nucl. Instr. and Meth. A 515 (2003) 261-65.
- [79] **R. Mantovan and M. Fanciulli**, *Development of a parallel-plate avalanche counter to perform conversion electron Mössbauer spectroscopy at low temperature*, Rev. Sci. Instrum. 78 (2007) 639021-25.
- [80] **M. Manolopoulou, M. Fragopoulou, S. Stoulos et al**, *Study on response of ^3He and ^4He proportional counters to monoenergetic fast neutrons*, Nuclear Instruments and Methods A 562 (2006) 371-79.

Chapitre 3 :
**« Corrosion atmosphérique des alliages
CuSn9, CuSn3Zn9 et CuZn33 »**

Sommaire du chapitre 3

INTRODUCTION.....	123
I. ETAT DES CONNAISSANCES.....	124
I-1. CORROSION DE L'ETAIN.....	124
I-1-1. Corrosion de l'étain en milieu aqueux.....	124
I-1-2. Corrosion atmosphérique de l'étain.....	124
I-1-2-1. Aspects cinétiques.....	124
I-1-2-2. Essais en atmosphère contrôlée.....	125
I-1-2-3. Essais sur sites réels.....	125
I-2. CORROSION ATMOSPHERIQUE DU CUIVRE.....	126
I-2-1. Aspects cinétiques.....	126
I-2-2. Produits de corrosion atmosphérique du cuivre.....	127
I-3. CORROSION ATMOSPHERIQUE DES BRONZES.....	128
I-3-1. Aspects cinétiques.....	129
I-3-2. Produits de corrosion atmosphérique des bronzes.....	130
I-4. DISSOLUTION DES COUCHES DE CORROSION PAR RUISSELLEMENT DES EAUX DE PLUIES.....	130
I-4-1. Dissolution du cuivre.....	131
I-4-2. Dissolution du zinc.....	132
I-4-3. Dissolution de l'étain.....	132
I-4-4. Principaux paramètres gouvernant la dissolution des métaux.....	132
II. CONDITIONS EXPERIMENTALES.....	134
II-1. DESCRIPTION ET PREPARATION DES ECHANTILLONS.....	134
II-2. DESCRIPTION DU SITE D'EXPOSITION.....	134
III. RESULTATS ET DISCUSSIONS.....	136
III-1. CINETIQUES DE CORROSION.....	136
III-1-1. Variation de masse des échantillons.....	136
III-1-1-1. Cas des faces exposées aux précipitations (FS).....	136
III-1-1-2. Cas des faces non exposées aux précipitations (FI).....	137
III-1-2. Cinétiques de corrosion.....	138
III-2. CARACTERISATION DES PRODUITS DE CORROSION.....	140
III-2-1. Diffraction des rayons X et spectroscopie infrarouge.....	140

III-2-1-1. <i>Cuivre et ses alliages</i>	140
III-2-1-2. <i>Etain et zinc</i>	145
III-2-2. <i>Spectroscopie Mössbauer</i>	147
III-2-2-1. <i>Analyse à température ambiante</i>	147
III-2-2-2. <i>Analyse à basse température</i>	149
III-3. DISSOLUTION DES PRODUITS DE CORROSION PAR LES PLUIES.....	152
III-3-1. <i>Cas des métaux purs</i>	152
III-3-2. <i>Cas des alliages</i>	154
III-3-3. <i>Comparaison entre la vitesse de corrosion et les quantités de cuivre lessivé</i>	157
III-4. DISCUSSION DES RESULTATS.....	159
III-4-1. <i>Influence des éléments d'alliages sur la corrosion des alliages</i>	159
III-4-1-1. <i>Influence de l'étain</i>	159
III-4-1-2. <i>Influence du zinc</i>	160
III-4-2. <i>Influence de quelques paramètres extérieurs sur le runoff</i>	161
III-4-2-1. <i>Influence du pH</i>	161
III-4-2-2. <i>Influence de la teneur en SO₂</i>	162
CONCLUSIONS DU CHAPITRE	164
REFERENCES	166

INTRODUCTION

La corrosion atmosphérique représente une forme principale de dégradation des matériaux. Le comportement des matériaux métalliques face à ce type de dégradation dépend de leurs caractéristiques physico-chimiques et des conditions environnementales. Les études de corrosion des matériaux métalliques ont principalement concerné les métaux et alliages les plus utilisés industriellement comme les aciers, le cuivre, le zinc ou encore l'aluminium [1-12, 13, 14]. L'étain métallique fait partie des métaux dont la corrosion atmosphérique a été peu explorée car généralement considérée comme aboutissant à la simple formation de l'oxyde SnO₂ [15, 16]. La corrosion des bronzes monophasés, peu riches en étain, est souvent traitée comme celle du cuivre pur. L'identification des produits de corrosion des éléments d'alliage comme l'étain a été peu approfondie car ils restent très minoritaires, souvent masqués et donc difficiles à identifier par les techniques de caractérisation usuelles [17].

Dans ce chapitre, nous visons deux objectifs, le premier est d'étudier la corrosion atmosphérique de l'étain et des trois alliages à base de cuivre, CuSn9, CuSn3Zn9 et CuZn33 exposés en environnement urbain dans la proche banlieue de Rouen (Haute Normandie, France). Des travaux antérieurs ont démontré les potentialités de la spectroscopie Mössbauer dans la caractérisation des produits de corrosion de l'étain métallique. Nous appliquerons donc cette technique dans l'étude des bronzes, en réalisant notamment des analyses de surface à basse température, rendues possibles par la réalisation du compteur proportionnel décrit au chapitre précédent. Le second est estimer les quantités de cuivre, d'étain et de zinc lessivées par ruissellement des pluies sur des bronzes exposés aux intempéries, et de comparer ces résultats avec ceux obtenus parallèlement pour les métaux purs. Ces résultats permettront de savoir si le phénomène de lessivage par les pluies des éléments constitutifs d'un alliage peut être traité avec des données acquises à partir des métaux purs ou bien doit faire l'objet d'une étude spécifique.

I. ETAT DES CONNAISSANCES

I-1. CORROSION DE L'ÉTAİN

I-1-1. Corrosion de l'étain en milieu aqueux

Les domaines d'utilisation de l'étain sont multiples et anciens puisque la fabrication des bronzes a commencé dès le deuxième millénaire avant Jésus Christ [18, 19]. Actuellement, l'étain est intensivement utilisé en élément d'alliage, afin d'améliorer les propriétés mécaniques et la résistance à la corrosion. Il est également utilisé comme revêtement protecteur sur différents matériaux, dont le célèbre « fer blanc », mais également sur le cuivre, le nickel et leurs alliages [20]. Dans le domaine de l'électronique, l'étain pur ou en alliage est apprécié pour les soudures en raison de son faible point de fusion et ses excellentes propriétés électriques [21, 22].

L'essentiel des études de corrosion de l'étain utilisé en tant que revêtement sont des études électrochimiques en milieu aqueux, dans lequel l'étain s'avère relativement stable sur un large domaine de pH grâce à la formation d'une couche d'oxyde protectrice [23-25]. Dans des électrolytes variés, les produits de corrosion observés sont principalement SnO et SnO₂ ainsi que leurs formes hydratées de type SnO₂.nH₂O et SnO.mH₂O. La distinction entre les oxydes anhydres et hydratés est rarement catégorique dans ce type d'études, les techniques d'analyse utilisées ne permettant pas une détermination précise de la nature exacte des produits formés [26-28].

En présence des acides HCl ou H₂SO₄ dilués, la réactivité de l'étain est très faible, voire nulle. Cependant, ces deux acides concentrés conduisent, respectivement à la formation de SnCl₂ et SnSO₄ [29, 30]. L'acide nitrique HNO₃, même dilué, agit sur l'étain pour former le nitrate d'étain Sn(NO₃)₂ [29, 31]. Les bases alcalines, quant à elles, réagissent avec Sn en formant des hydroxostanates [31] en plus des oxydes d'étain (IV) [32].

I-1-2. Corrosion atmosphérique de l'étain

I-1-2-1. Aspects cinétiques

La corrosion atmosphérique de l'étain directement exposé aux pluies (exposition dite « outdoor ») conduit à la formation d'amas de produits de corrosion grisâtres qui recouvrent progressivement toute la surface [33]. Les premières études réalisées aux Etats-Unis en sites réels sur des durées de 10 à 20 ans, ont montré que la vitesse de corrosion de l'étain est plus importante dans les régions maritimes et dans les villes industrialisées que dans les zones rurales [34-36]. A l'inverse, les résultats de Jouen et al mettent en évidence une corrosion très importante en atmosphère rurale [37]. Le tableau 3-1 présente quelques vitesses de corrosion

annuelles, exprimées en prise de masse et en épaisseur d'étain corrodé après différents temps d'exposition et dans différents types d'environnements.

	Variation de masse ($\mu\text{g}\cdot\text{cm}^{-2}\cdot\text{an}^{-1}$)		Vitesse de corrosion ($\mu\text{m}\cdot\text{an}^{-1}$)	
	Jouen et al [33] (1 an)	Finkelday [34] (10 ans)	Friend [36] (4 ans)	Hiers et al [35] (20 ans)
Site marin	-	800	2,3	1,8-2,8
Site industriel	330	600	-	1,3-1,8
Site rural	510	100	-	0,5
Site urbain	190	-	-	-

Tableau 3-1 : Vitesses de corrosion atmosphérique de l'étain en sites marin, industriel et rural (déterminées après dissolution de la couche de corrosion).

I-1-2-2. Essais en atmosphère contrôlée

Quelques essais en laboratoires montrent globalement que les polluants atmosphériques SO_2 , NO_2 et H_2S altèrent peu l'étain et conduisent à la formation d'oxydes d'étain. La formation de ces oxydes est également observée en oxydation sèche de l'étain [38-40]. Les gaz CO et NH_3 quant à eux n'ont aucun effet sur l'étain. Seul Cl_2 semble interagir directement avec l'étain en formant le chlorure d'étain SnCl_2 [41, 42]. Dans leur étude sur la corrosion des contacteurs électriques revêtus d'étain, Yasuda et al rapportent néanmoins la formation de sulfates d'étain (II) et d'étain (IV) en présence de SO_2 ainsi que la formation des chlorures SnCl_2 et $\text{SnCl}_2\cdot 2\text{H}_2\text{O}$ pour des mélanges contenant Cl_2 avec SO_2 et/ou NO_2 [43]. Sasaki et al signalent la formation probable d'un nitrate d'étain en plus des oxydes lors d'essais de corrosion en présence de NO_2 [44]. Lors d'essais avec 4 gaz (NO_2 , SO_2 , H_2S , Cl_2) réalisés dans le cadre de la norme CEI 68-2-60, il a été montré la formation systématique de l'oxyde SnO_2 ainsi que d'un hydroxy-chlorure d'étain (II), $\text{Sn}_2(\text{OH})_3\text{Cl}$, dont les proportions sont croissantes lorsque le rapport de concentration $\text{H}_2\text{S}/\text{Cl}_2$ diminue dans le mélange gazeux [37]. Lors d'un autre essai combinant ces mêmes gaz à 81% d'humidité relative et à 85°C , seuls les oxydes d'étain ont été détectés [45].

I-1-2-3. Essais sur sites réels

Très peu d'études concernent la corrosion de l'étain en sites extérieurs. Pour certains auteurs, seuls les oxydes SnO et SnO_2 sont formés à la surface de l'étain [46-49]. Pour d'autres, l'oxyde $5\text{SnO}\cdot 2\text{H}_2\text{O}$ et l'hydroxy-chlorure $\text{Sn}_2(\text{OH})_3\text{Cl}$ sont détectés lors d'une exposition en atmosphère industrielle fortement polluée au chlore [50, 51]. Jouen a montré que les couches de corrosion d'échantillons d'étain exposés en atmosphère urbaine, industrielle et rurale étaient toutes composées majoritairement de l'oxyde $\text{SnO}_2\cdot n\text{H}_2\text{O}$ avec un ou plusieurs composés très minoritaires d'étain (II) autres que SnO , dont vraisemblablement un sulfate d'étain [37].

En exposition atmosphérique protégée des pluies, exposition dite « indoor », Tidblad ne décèle que les oxydes SnO et SnO₂ comme produits de corrosion de l'étain après plusieurs années d'exposition [13]. De même, ces deux oxydes sont détectés en XPS par Zakipour et Leygraf après une année d'exposition de revêtements d'étain électrodéposé sur du nickel dans des centraux téléphoniques [42].

Suite à l'exposition en atmosphère intérieure d'un objet ancien riche en étain, De Ryck et al ont rapporté la formation d'un hydroxy-chlorure d'étain qu'ils soupçonnent d'être Sn₃O(OH)₂Cl₂ ou Sn₂₁Cl₁₆(OH)₁₄O₆ [52], ces deux composés se révélant finalement être identique, l'abhurite [53].

I-2. CORROSION ATMOSPHERIQUE DU CUIVRE

Etant donné les nombreuses utilisations du cuivre (architecturales, électriques etc.), l'étude de son comportement dans divers types d'environnements a bénéficié d'un grand intérêt depuis le début du siècle dernier. Les études portant sur l'impact des paramètres métallurgiques et environnementaux ont engendré un nombre considérable de publications qui ont fait l'objet de plusieurs synthèses [8, 10, 54-58]. Les différents aspects de la corrosion atmosphérique de ce métal étant connus, le but de ce paragraphe est de rappeler les éléments essentiels concernant la cinétique, la nature des produits de corrosion formés et le mécanisme de leur formation.

I-2-1. Aspects cinétiques

La vitesse de corrosion du cuivre en exposition extérieure a fait l'objet de plusieurs études dans différents environnements et à différentes durées d'exposition [5, 8, 59-69]. L'échelle de temps de formation de la patine varie d'un type d'environnement à l'autre et a subi des évolutions au cours des dernières décennies. On observe plusieurs étapes dans l'établissement de cette patine et l'on constate que quelle que soit l'atmosphère considérée, la vitesse de corrosion décroît rapidement dans les premières années pour rester constante et faible par la suite. L'évolution de cette vitesse peut être illustrée par la figure 3-1 représentant les résultats d'une récente étude réalisée en Espagne [62]. La cinétique de corrosion reste toujours particulièrement élevée en atmosphère industrielle et marine en raison de l'impact important du SO₂ et des ions Cl⁻ sur la corrosion du cuivre.

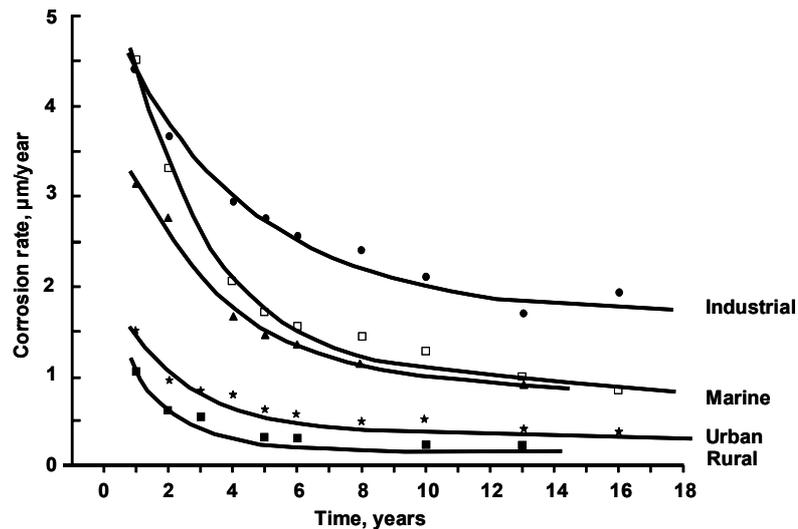


Figure 3-1 : Evolution de la vitesse de corrosion du cuivre avec la durée d'exposition dans différents types d'atmosphères, d'après De la Fuente et al [62].

I-2-2. Produits de corrosion atmosphérique du cuivre

Aux premiers stades de la corrosion du cuivre, une fine couche de cuprite Cu_2O est formée sur la surface. Sa formation ternit la surface corrodée qui passe en quelques jours du rouge au brun et à termes au vert ou au noir selon la nature de l'environnement et la durée d'exposition. La cuprite, phase relativement stable dans l'eau, constitue le composé majoritaire (>50% en masse) dans la couche de corrosion quelle que soit la nature du site d'exposition, sa proportion dans la couche de corrosion augmentant avec la durée d'exposition [62, 70, 71]. La nature des composés formés après la cuprite dépend essentiellement des teneurs en SO_2 et en Cl^- dans l'environnement [7, 59, 72-77].

La figure 3-2, adaptée de la référence [70], présente de façon schématique les scénarios possibles de formation de la patine suivant la nature du polluant majoritaire dans l'atmosphère et selon l'exposition ou non de la surface aux pluies. Dans cette figure, les lignes continues indiquent l'évolution de la composition de la patine quelle que soit l'exposition aux précipitations. Les lignes en pointillées correspondent quant à elles à des évolutions rencontrées uniquement sur des zones protégées des précipitations.

Dans un environnement riche en Cl^- , on trouve couramment la nantokite CuCl avec de l'atacamite et/ou paratacamite $\text{Cu}_2\text{Cl}(\text{OH})_3$ dans la patine. CuCl semble être un précurseur dans la formation des hydroxy-chlorures ($\text{Cu}_2\text{Cl}(\text{OH})_3$) [5, 62, 70, 71, 78].

En milieu riche en SO_2 , trois différents scénarios conduisant à la formation de la brochantite $\text{Cu}_4\text{SO}_4(\text{OH})_6$ ont été mis évidence : le premier, indépendant de l'exposition ou non aux pluies, passe par la formation d'un précurseur de la brochantite, la posnjakite $\text{Cu}_4\text{SO}_4(\text{OH})_6 \cdot \text{H}_2\text{O}$, dont la proportion dans la patine passe par un maximum après quelques

années d'exposition, puis diminue progressivement au profit de la brochantite [5, 6, 8, 62, 68, 70, 71, 78-80].

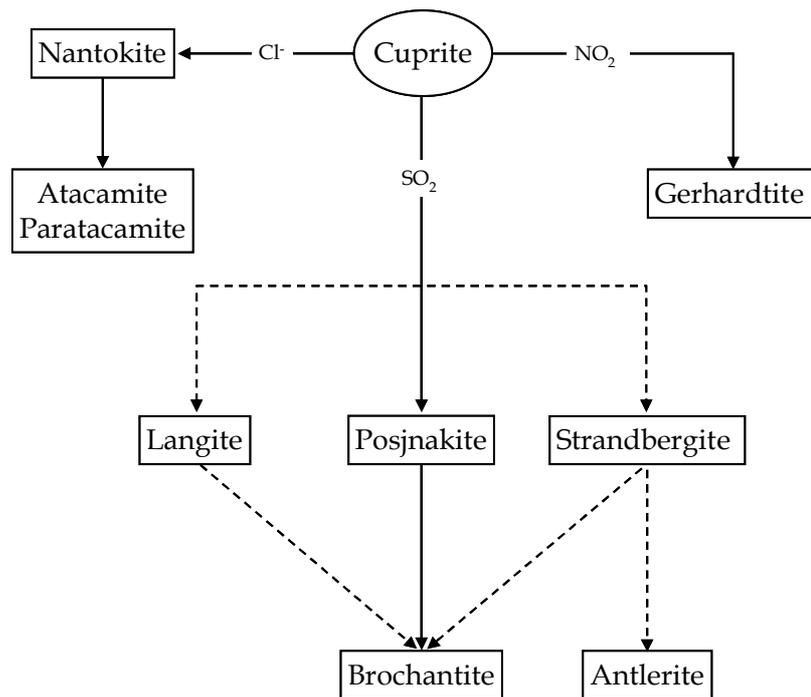


Figure 3-2 : Les principaux scénarios de formation de la patine suivant la nature du polluant majoritaire et selon l'exposition de la surface aux précipitations.

Lorsqu'une zone est peu ou pas exposée aux précipitations deux situations peuvent être distinguées selon la teneur en SO_2 :

- Une faible teneur en SO_2 favorise la formation de la langite $\text{Cu}_4\text{SO}_4(\text{OH})_6 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, suggéré comme autre précurseur de la brochantite [62, 70, 71].

- Une teneur élevée en SO_2 peut donner lieu à la formation de la strandbergite $\text{Cu}_{2,5}\text{SO}_4(\text{OH})_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, phase apparaissant en faible proportion, plutôt dans les premiers stades de corrosion et qui se transforme par la suite en antlérîte $\text{Cu}_3\text{SO}_4(\text{OH})_4$ et vraisemblablement par la suite en brochantite [71, 81]. Signalons que la formation de l'antlérîte nécessite une forte acidité de l'électrolyte. Enfin, dans certains sites riches en NO_2 , la formation de gerhardtite $\text{Cu}_2\text{NO}_3(\text{OH})_3$ a également pu être observée dans la patine [37, 69, 78, 82, 83].

I-3. CORROSION ATMOSPHERIQUE DES BRONZES

L'étude de la corrosion atmosphérique des bronzes est principalement motivée par l'objectif de comprendre, afin de mieux prévenir, les mécanismes de dégradation des biens culturels que représentent les statues en bronzes ornant les métropoles historiques dans les quatre coins du monde [84-93]. La compréhension des mécanismes conduisant à la corrosion des bronzes est également d'un grand intérêt dans le secteur de la connectique où cet alliage est très utilisé [43, 94-100].

I-3-1. Aspects cinétiques

Les données concernant la vitesse de corrosion des bronzes d'une composition proche de ceux que nous avons étudiés sont peu nombreuses (tableau 3-2). Ces vitesses de dégradation se situent globalement dans la fourchette inférieure des valeurs rapportées pour le cuivre [59, 61, 78, 101].

		Vitesse de corrosion ($\mu\text{m}\cdot\text{an}^{-1}$)					
Lieu et durée d'exposition		Chine, 1 an	Suède, 2 ans	Italie, ~ 2 ans	USA, 7 ans	Suède, 7 ans	
Teneur massique en étain		5	4,8 à 9,1	6	5	2	4,8 à 9,1
Atmosphère	rurale	-	0,2-0,8	-	0,6	0,8	0,2-0,6
	urbaine	1,1	0,9-1,4	0,35-0,7	1	-	0,9-1,0
	marine	2,1	1,2-2,0	-	2,5	0,5	0,9-1,1
	industrielle	5,5-6,2		-	1,6	1,5	
Référence		[59]	[78]	[101]	[61]	[78]	

Tableau 3-2 : Vitesse de corrosion de quelques alliages monophasés CuSn après 1 à 7 ans d'exposition dans des sites urbains, ruraux, marins et industriels.

Les résultats de Mattson et Holm montrent que la vitesse de corrosion des alliages monophasés CuSn diminue lorsque la teneur de l'alliage en étain augmente comme l'illustre la figure 3-3, adaptée de la référence [78]. Les bronzes se corrodent plus lentement en milieu urbain et rural qu'en milieu marin. Comme pour le cuivre, une diminution de la vitesse de corrosion est constatée avec la durée d'exposition, mais celle-ci est beaucoup moins prononcée [78, 101, 102].

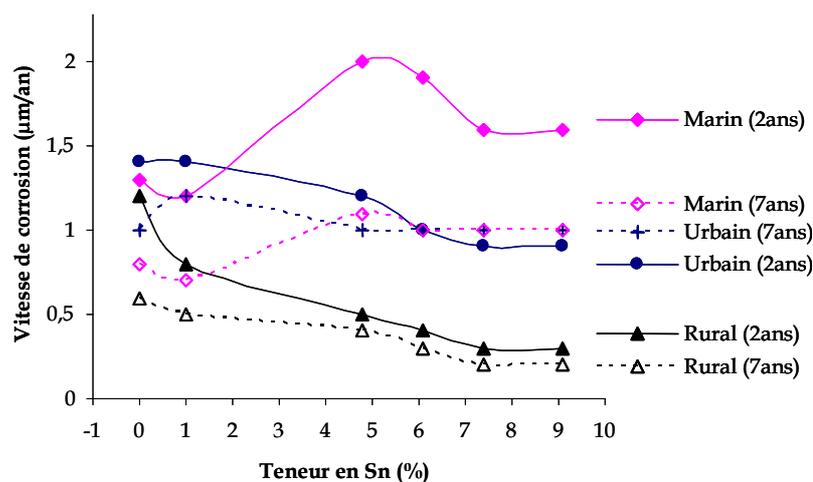


Figure 3-3 : Impact de la teneur (% atomique) en Sn sur la vitesse de corrosion des bronzes exposés 2 et 7 ans, lignes continues et lignes pointillées respectivement, en sites marin, urbain et rural [78].

I-3-2. Produits de corrosion atmosphérique des bronzes

Des études menées en laboratoire sur les premiers stades de corrosion, ont mis en évidence une attaque hétérogène de la surface contrairement au cuivre dont l'attaque est uniforme [103-105]. Les produits de corrosion observés en corrosion atmosphérique des bronzes restent toutefois identiques à ceux rencontrés sur le cuivre, que ce soit en outdoor [17, 78, 88, 92, 101, 102] ou lors des essais réalisés en laboratoire [104-115]. La plupart des auteurs ne considèrent pas ou peu la formation de composés d'étain. En effet, très souvent, l'importance des produits de corrosion du cuivre dans la patine masque la réponse des composés d'étain très minoritaires [102, 112]. La présence d'étain dans la couche de corrosion est parfaitement mise en évidence avec la plupart des techniques employées, mais celles-ci permettent rarement une identification fine de la nature du (ou des) composé(s) formé(s). Un consensus émerge cependant pour désigner l'oxyde stannique nanométrique comme étant le seul produit de corrosion de l'étain dans ces alliages [78, 91, 93, 111-113]. D'autres composés plus rares sont rapportés lors d'essais en laboratoire, comme CuSnO_3 [116] ou encore $\text{CuSn}(\text{OH})_6$ [105]. Des études menées par Robbiola et al sur la caractérisation des patines formées sur des bronzes exposés en plein air montrent un enrichissement en étain de l'interface bronze/patine ainsi que la présence d'un oxyde d'étain (IV) amorphe et hydraté ($\text{SnO}_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$) [17, 88, 113, 117].

Robbiola et al ont développé un modèle permettant d'expliquer la formation des patines des bronzes dans le sol, l'eau et en atmosphère [88, 89, 117]. Dans le cas des environnements peu agressifs, ce modèle prévoit la formation d'une couche d'oxyde d'étain qui protège partiellement le substrat et lui permet de garder sa surface d'origine [117]. La progression de la corrosion est contrôlée par la diffusion du cuivre à travers la couche d'oxyde d'étain mais également par la diffusion des polluants. Rappelons que certains auteurs avaient décrit le mécanisme de corrosion des bronzes α par une dissolution préférentielle de l'étain, la destannification [118].

I-4. DISSOLUTION DES COUCHES DE CORROSION PAR RUISSELLEMENT DES EAUX DE PLUIES

Une récente étude portant sur la présence des métaux dans les sédiments de plusieurs régions françaises indique de fortes concentrations de métaux lourds tels que le plomb, le zinc et le chrome [119]. Parmi les sources de contamination des sols, la dissolution par les pluies des produits de corrosion issus de l'interaction des métaux avec l'atmosphère est de plus en plus prise en considération [120]. C'est le cas notamment aux Etats Unis et en Suède, où l'impact de la pollution métallique des sols issue de la corrosion des matériaux de construction est étudiée depuis une vingtaine d'années [121-123]. L'objectif des toutes premières études a été d'acquérir

des données concernant les quantités de métaux solubilisés par les pluies sur des métaux purs et principalement en atmosphère urbaine. Le cuivre et le zinc, utilisés dans la réalisation d'ouvrages extérieurs, ont ainsi été activement étudiés. Une seconde étape, actuellement en cours, est de construire des modèles prédictifs de ce type de pollution des sols en fonction de paramètres environnementaux à déterminer, et d'étudier l'impact de ces rejets métalliques sur l'écosystème [124-127].

Les alliages n'ont pas encore véritablement fait l'objet de travaux. Pourtant, d'un point de vu corrosion, les effets des éléments d'alliages peuvent être très différents sur la dissolution d'un matériau métallique, soit en l'amplifiant si une corrosion sélective se produit, soit en la diminuant si l'un des éléments forme des produits protecteurs. On notera toutefois quelques études sur la dissolution du chrome et du nickel dans les aciers inoxydables et la dissolution du zinc et de l'aluminium dans les revêtements galvanisés [128-131].

I-4-1. Dissolution du cuivre

Les produits de corrosion formés sur le cuivre sont partiellement solubles. Contrairement à la vitesse de corrosion qui diminue avec le temps d'exposition, toutes les études menées montrent que la vitesse de dissolution de la patine reste constante dans le temps. Le tableau 3-3 présente quelques vitesses déterminées dans différents sites.

Métaux	Atmosphères	Quantités lessivées g.m ⁻² .an ⁻¹	Références
Cuivre	Rural	0,6-0,9	[66, 132]
	Urbain	0,7-2,1	[126, 132]
	Marin	1,38	[127]
	Industriel	3,93	[133]
Zinc	Urbain	1,9-2,1	[130, 134]
	Industriel	4,5 - 8,72	[133, 135]
Etain	Industriel	0,04	[133]

Tableau 3-3 : Vitesses de dissolution par les pluies de Cu, Zn et Sn exposés à 45° dans différentes atmosphères.

Après trois ans d'exposition d'échantillons de cuivre en atmosphère urbaine, Karlén et al ont montré que la totalité du cuivre contenu dans les eaux de ruissellement était biologiquement assimilable [124]. Dans le domaine de pH des eaux de ruissellement (5,6 à 6,4), plus de 87% du cuivre se trouve sous la forme de l'ion libre hydraté $\text{Cu}(\text{OH})_6^{2+}$ le reste étant des ions $\text{Cu}(\text{OH})^+$ et $\text{Cu}_2(\text{OH})_2^{2+}$. Des tests menés avec des eaux de pluies immédiatement collectées après ruissellement sur les patines de cuivre ont permis de montrer la toxicité de ces ions vis à vis des algues vertes *Raphidocelis subcapitata* lors de tests normalisés (OECD, 1984 ; ISO, 1989). Cependant, il est à noter que l'interaction des eaux de ruissellement avec le sol conduit d'une

part à la dilution des ions cuivriques et d'autre part à des réactions chimiques modifiant la nature chimique du cuivre et donc son assimilation biologique. D'après Buck et al $\text{Cu}(\text{OH})_6^{2+}$ se complexe à 99,9% en contact avec la matière organique [136]. L'impact sur l'écosystème du cuivre dissout, ainsi que celui d'autres métaux, fait l'objet d'études approfondies par différentes méthodes biologiques (sur bactéries [137] ou vers de terre [138])

I-4-2. Dissolution du zinc

Pour des raisons économiques et pratiques, le zinc est très utilisé en fabrication de toiture ainsi qu'en revêtement de l'acier (acier galvanisé). La corrosion atmosphérique du zinc conduit à la formation d'une couche de corrosion partiellement solubilisée par les pluies, entraînant donc une pollution des sols par le zinc. Tout comme pour le cuivre, la vitesse de dissolution du zinc dans la couche de corrosion par les pluies est constante avec le temps d'exposition. Les quantités annuelles sont généralement beaucoup plus importantes que pour le cuivre et varient de 1,9 à 2,1 $\text{g.m}^{-2}.\text{an}^{-1}$ et 4,5 à 8,72 $\text{g.m}^{-2}.\text{an}^{-1}$ en atmosphère urbaine et industrielle respectivement [125, 130, 133, 135].

Heijerick et al ont étudié la nature chimique du zinc présent immédiatement après le ruissellement des pluies sur du zinc corrodé, ainsi que la toxicité de ces eaux vis à vis des algues vertes *Raphidocelis subcapitata*. Pour un pH variant de 5,1 à 6,3, plus de 94% du zinc est présent sous la forme de l'ion libre Zn^{2+} , biologiquement assimilable et fortement toxique, le restant pouvant être complexé par des composés organique ou inorganique présents dans l'eau tels que SO_4^{2-} ou encore CO_3^{2-} [130, 137].

I-4-3. Dissolution de l'étain

L'étain n'étant pas utilisé tel quel dans la réalisation d'infrastructure, une seule étude a été menée à notre connaissance sur la dissolution des produits de corrosion de l'étain par les pluies [133]. Celle-ci montre que, contrairement au cuivre et au zinc, les produits de corrosion de l'étain, majoritairement $\text{SnO}_2.n\text{H}_2\text{O}$, ne sont pas solubilisés par les pluies. La présence d'étain dans les eaux de ruissellement est donc très faible, de l'ordre de 0,04 $\text{g.m}^{-2}.\text{an}^{-1}$ en atmosphère industrielle. Une étude portant sur l'impact des pluies naturelles et synthétiques sur un bronze CuSn5Zn5Pb5 a montré qu'aucune trace d'étain n'était présente les eaux de ruissellement [92].

I-4-4. Principaux paramètres gouvernant la dissolution des métaux

Des essais in situ et en laboratoire ont permis de mettre en avant les paramètres les plus influents sur le processus de dissolution du cuivre et du zinc [123, 135, 139, 140].

- Le volume de précipitation est bien entendu un paramètre capital puisque la quantité lessivée augmente presque linéairement avec le volume d'eau en conditions réelles d'exposition. Des essais en laboratoire ont montré en outre que la quantité lessivée est très importante dans les premiers stades d'une averse puis diminue rapidement avant de se stabiliser. La quantité lessivée au début de l'averse sera d'autant plus importante que la durée de la période sèche la précédant sera longue.

- L'intensité des pluies et l'inclinaison de la surface métallique conditionnent le temps de résidence de l'eau sur la surface corrodée. La quantité de produit de corrosion solubilisée augmente avec ce temps de résidence. Une pluie fine et une surface peu inclinée seront donc favorables à la solubilisation des couches de corrosion.

- Un pH acide des pluies se traduit par une solubilisation plus prononcée des produits de corrosion et augmente ainsi la quantité de métaux lessivés.

- Parmi les polluants atmosphériques, la teneur en SO_2 semble être la plus importante à prendre en considération. En effet, Jouen et al ont pu montrer que les produits de corrosion solubilisés sur le cuivre et le zinc sont majoritairement des sulfates de type $MSO_4 \cdot xH_2O$, dont les proportions dans la couche de corrosion sont croissantes avec la teneur en SO_2 dans l'atmosphère [141]. Odnevall Wallinder et al ont établi la corrélation linéaire suivante entre les quantités de zinc lessivées et la teneur en SO_2 [142] :

$$R = 0,19 + 0,023[SO_2] \quad (\text{iii-1})$$

Où R est l'épaisseur équivalente de métal lessivé par les pluies en $\mu\text{m}/\text{an}$ et $[SO_2]$ la concentration en dioxyde de soufre en $\mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$.

Très récemment une corrélation affinée a été établie à partir de données expérimentales provenant de 28 sites d'Europe, des Etats-Unis et d'Asie afin de prédire la dissolution du cuivre par les précipitations en combinant les teneurs en SO_2 , les quantités et le pH des pluies ainsi que l'inclinaison de la surface métallique [126] :

$$Q_L(\text{Cu})(\text{g}\cdot\text{m}^{-2}\cdot\text{y}^{-1}) = (0,37[SO_2]^{0,5} + 0,96 V_p 10^{-0,62\text{pH}}) \left(\frac{\cos(\theta)}{\cos(45^\circ)} \right) \quad (\text{iii-2})$$

avec $Q_L(\text{Cu})$ la quantité annuelle de cuivre lessivé par les pluies, V_p , la quantité de précipitation en $\text{mm}\cdot\text{an}^{-1}$, $[SO_2]$ la concentration en dioxyde soufre en $\mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$ et θ l'angle d'inclinaison de la surface par rapport à l'horizon. D'après l'auteur, ce modèle prédictif est restreint aux atmosphères peu polluées en SO_2 ($< 3\mu\text{g}/\text{m}^3$).

II. CONDITIONS EXPERIMENTALES

II-1. DESCRIPTION ET PREPARATION DES ECHANTILLONS

Les matériaux concernés par cette étude sont l'étain, le cuivre et le zinc, les deux bronzes CuSn9 et CuSn3Zn9 ainsi que le laiton CuZn33. Les caractéristiques de ces matériaux ont été décrites au § II-2 du chapitre 1. Des échantillons d'une surface de 15x10 cm², ont été utilisés pour récupérer les eaux de ruissellement en vue de déterminer les quantités de métaux lessivés par les pluies durant la première année. Les faces non exposées directement aux précipitations sont protégées de la corrosion par application d'un adhésif. Un échantillon inerte en PMMA de même surface est utilisé pour récolter les eaux de ruissellement pour servir de référence pour l'analyse cationique et la détermination du pH des eaux de pluie.

Des échantillons plus petits d'une surface de 4x3 cm² ont été quant à eux utilisés pour suivre la cinétique de corrosion ainsi que pour la caractérisation des couches de corrosion au cours de l'exposition. Avant exposition, la surface de chaque échantillon a été préparée par abrasions mécaniques successives avec du papier Si-C jusqu'au grade 1000. Les échantillons sont ensuite nettoyés par ultrasons, dégraissés et rincés à l'alcool isopropylique. Deux séries d'échantillons ont été préparées pour chaque matériau exposé (figure 3-4) :

- Echantillons avec faces inférieures protégées de la corrosion à l'aide d'un adhésif : la corrosion a donc lieu uniquement sur la face supérieure (FS).
- Echantillons avec faces supérieures protégées de la corrosion par un adhésif : on s'intéresse dans ce cas uniquement à la corrosion de la face inférieure (FI).

II-2. DESCRIPTION DU SITE D'EXPOSITION

L'exposition des échantillons a été réalisée entre juillet 2004 et octobre 2006 en atmosphère urbaine dans la ville Saint-Etienne du Rouvray, localisée dans la banlieue sud de Rouen. Ce site a été sélectionné en raison de la présence d'un point de contrôle permanent de polluants et des conditions climatiques de l'organisme de surveillance de la qualité de l'air Air-Normand. Les polluants contrôlés sur ce site sont NO, NO₂, SO₂, O₃, et le taux de particules PM10* et PM2,5†. Le tableau 3-4 présente les teneurs annuelles moyennes en polluants sur toute la durée d'exposition, calculées à partir de moyennes journalières. Ce tableau présente également la quantité de précipitation et le pH moyen des eaux de pluie.

* PM10 : particules dont le diamètre médian est inférieur à 10 µm.

† PM2,5 : particules dont le diamètre médian est inférieur 2,5 µm.

Concentration en $\mu\text{g}/\text{m}^3$						Pluies (sur 1 an)	
NO	NO ₂	SO ₂	O ₃	PM10	PM2,5	Quantité (mm)	pH moyen
7,5	24,6	8,3	40,9	19,01	12,20	817	4,7

Tableau 3-4 : Concentrations moyennes des polluants, quantité de précipitation et pH moyen des eaux de pluie sur le site d'exposition.

La figure 3-4 présente le dispositif utilisé. La disposition des échantillons lors de cette campagne d'exposition a été réalisée en tenant compte des prescriptions de la norme ISO 8565 sur les essais de corrosion in situ. Ainsi, les échantillons sont fixés à l'aide de pinces en polymère sur des plaques en PMMA elles-mêmes attachées sur un châssis en aluminium incliné à 45°. Les surfaces sont exposées plein sud à une hauteur supérieure à 80 cm du sol.

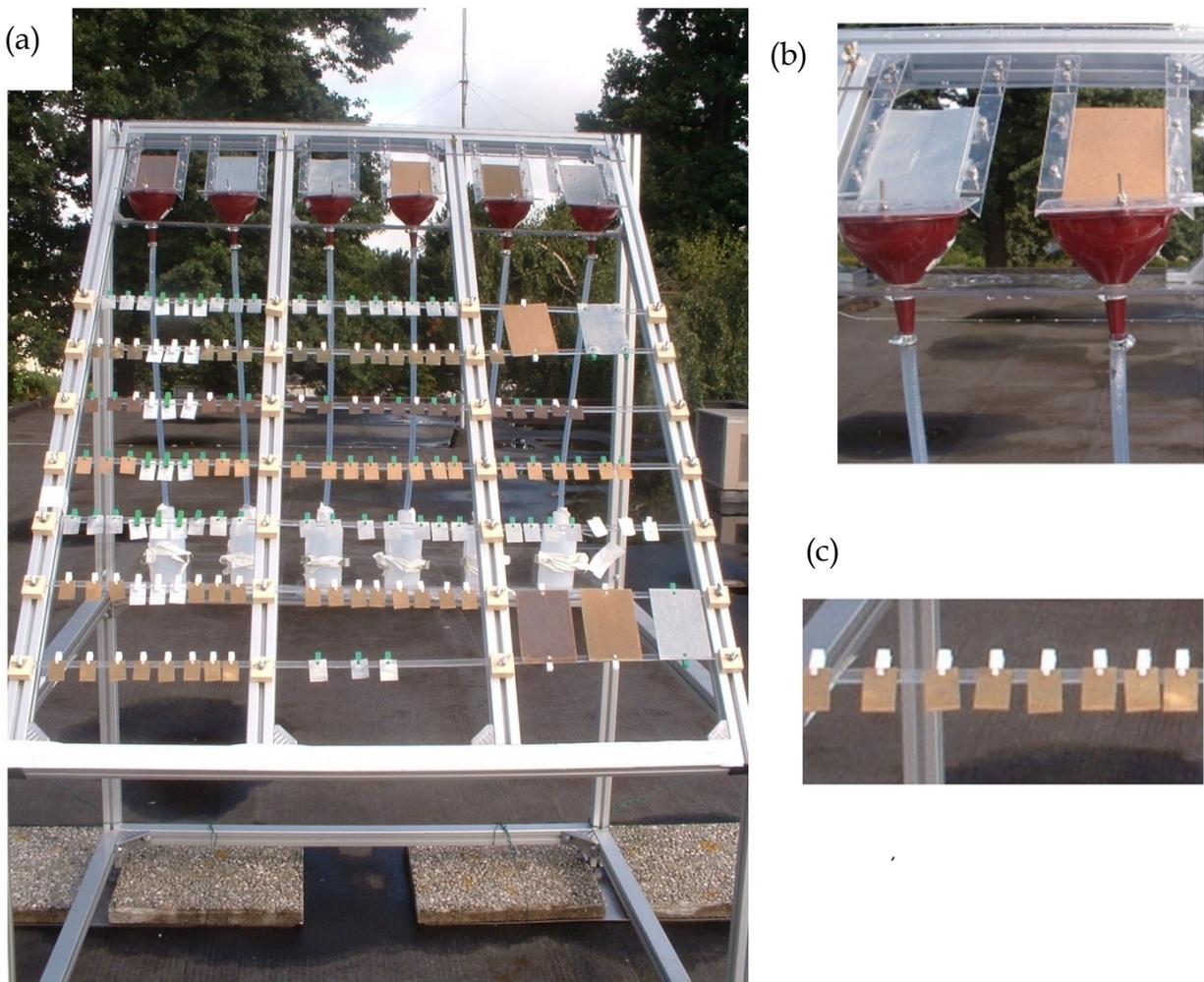


Figure 3-4 : (a) Dispositif expérimental utilisé pour la campagne d'exposition, (b) échantillon de récupération des eaux de ruissellement, (c) échantillons utilisés pour la détermination de la cinétique et la caractérisation des couches de corrosion.

III. RESULTATS ET DISCUSSIONS

III-1. CINETIQUES DE CORROSION

III-1-1. Variation de masse des échantillons

Toutes les variations de masse présentées sont des moyennes obtenues à partir de trois échantillons de mêmes dimensions, exposés dans des conditions similaires, pesés et remis sur site le jour même du prélèvement.

III-1-1-1. Cas des faces exposées aux précipitations (FS)

La figure 3-5 présente la variation de masse des échantillons FS en fonction de la durée d'exposition. Les courbes du cuivre et des deux bronzes CuSn9 et CuSn3Zn9, montrent des variations de masse très similaires : une faible augmentation de masse dès les premières semaines d'exposition, suivie d'une perte de masse continue par la suite, traduisant la dissolution d'une partie de la couche de corrosion par les pluies.

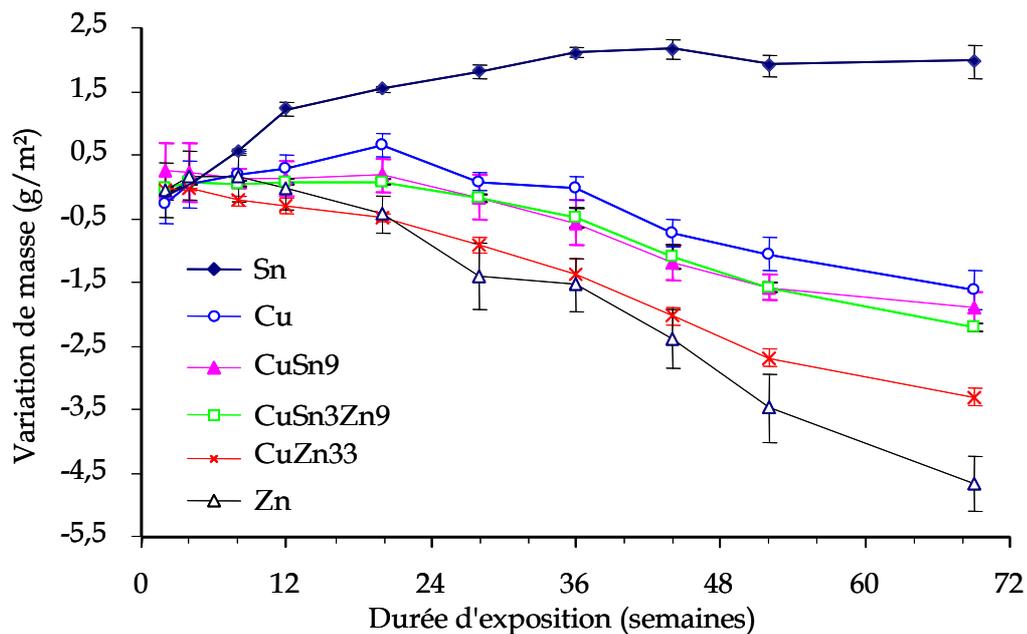


Figure 3-5 : Variation de masse observée dans le cas d'échantillons avec face exposée aux précipitations (FS). Les barres d'erreur représentent l'écart type sur les pesées des trois échantillons prélevés pour chaque mesure.

Après un an d'exposition, les pertes de masses sont de 1,06 g/m² pour le cuivre et 1,59 g/m² pour CuSn9 et CuSn3Zn9. La présence et la teneur des éléments d'alliage dans les bronzes ne semblent pas affecter significativement la variation de masse en comparaison avec le cuivre. La variation de masse annuelle des échantillons de cuivre est cohérente avec de précédentes

études faites sur d'autres sites urbains de la région rouennaise [37, 133, 143]. Le comportement du zinc est similaire à celui des alliages de cuivre. La perte de masse est cependant plus importante, atteignant 3,66 g/m² après 1 an d'exposition. Ceci traduit une quantité de produits de corrosion solubles plus importante que sur le cuivre et ses alliages. La variation de masse du laiton avec la durée d'exposition est intermédiaire entre celle du cuivre et celle du zinc. Après un an d'exposition, la perte de masse est de 2,69 g/m². En ce qui concerne les échantillons d'étain, le comportement se différencie nettement des autres matériaux puisque on assiste à une prise de masse continue sur plusieurs mois. Après 36 semaines d'exposition, la prise de masse semble se stabiliser autour de 2,00 g/m², ce qui indique la formation d'une couche protectrice et non soluble contrairement au cas du cuivre et du zinc. Ces valeurs sont proches de celles déterminées dans ce type d'atmosphère lors d'une précédente étude [37]. Le tableau 3-5 regroupe les valeurs de variations de masses des échantillons après une année d'exposition.

Matériaux	Variation de masse (g.m ⁻² .an ⁻¹)	
	FS	FI
Cu	-1,06	+0,82
Sn	+1,90	+4,29
Zn	-4,68	+0,97
CuSn9	-1,59	+1,61
CuSn3Zn9	-1,59	+0,33
CuZn33	-2,69	+0,08

Tableau 3-5 : Variations des masses en g.m⁻².an⁻¹ après une année d'exposition des échantillons avec face exposée (FS) ou non (FI) aux précipitations.

III-1-1-2. Cas des faces non exposées aux précipitations (FI)

Les variations de masse des échantillons de la série FI sont représentées dans la figure 3-6. Cette face n'étant pas ou très peu lessivée par les pluies, les produits de corrosion sont moins solubilisés, ce qui explique les gains de masse constatés pour l'ensemble des matériaux après un an d'exposition. A l'exception de l'étain, les prises de masse atteignent leurs maximums entre 36 et 44 semaines pour commencer à baisser d'une manière significative par la suite.

L'étain se différencie à nouveau des autres matériaux avec une augmentation continue de la masse de la couche de corrosion, cette fois quasi-linéaire, pour atteindre 4,29 g/m² après 1 an d'exposition. Cette prise de masse est 2,6 fois plus importante que celle constatée sur la face directement exposée aux pluies. Ce phénomène a déjà été constaté dans d'autres types d'atmosphères où les prises de masse étaient entre 1,3 et 2,6 fois plus importantes sur la face (FI), non exposée aux pluies [37]. Cette différence ne peut pas s'expliquer par la dissolution de

produits de corrosion de l'étain par les pluies sur la face lessivée de l'échantillon puisque comme nous le montrerons plus tard dans ce travail, la concentration de cations d'étain mesurée dans les eaux de ruissellement de l'échantillon d'étain est négligeable. Cette différence pourrait s'expliquer par une différence de vitesse de corrosion due à la différence d'exposition des deux faces au soleil. En effet, l'eau adsorbée sur la face supérieure, exposée plein sud, est évaporée rapidement alors que la face inférieure reste humide plus longtemps ce qui favorise le processus de corrosion.

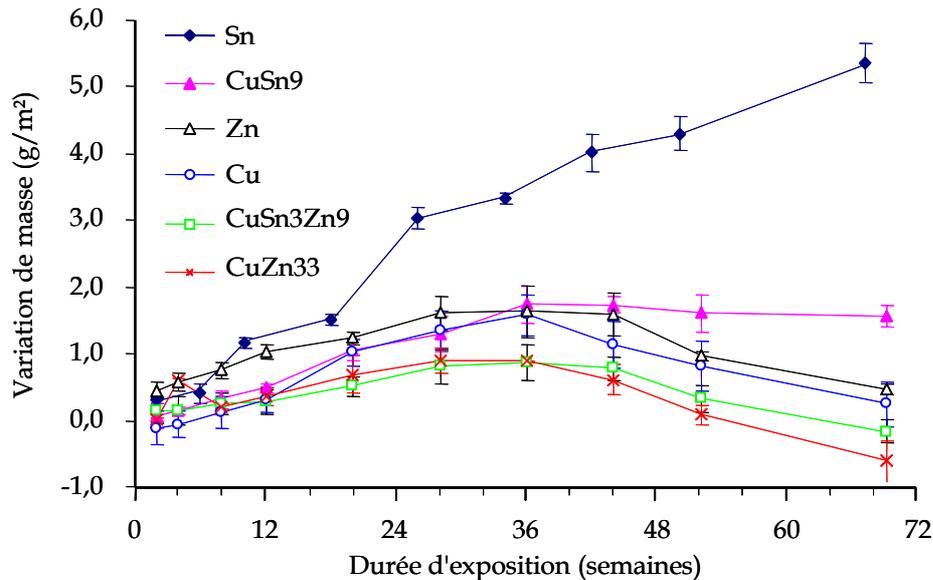


Figure 3-6 : Variation de masse observée dans le cas d'échantillons avec face non exposée aux précipitations (FI). Les barres d'erreur représentent l'écart type sur les pesées des trois échantillons prélevés pour chaque mesure.

Les comportements de tous les autres matériaux présentant des produits de corrosion solubles sont similaires, avec une prise de masse qui atteint un maximum après 36 semaines d'exposition, comprise entre 0,87 g/m² pour CuSn3Zn9 et 1,75 g/m² pour CuSn9. La masse chute ensuite plus ou moins rapidement, à l'exception de CuSn9. Ceci traduit une dissolution partielle des produits de corrosion solubles formés sur cette face. Les variations de masse des échantillons après une année d'exposition sont données dans le tableau 3-5. Le comportement du bronze CuSn9, dont la masse se stabilise dans le temps, est sans doute lié à sa teneur en étain.

III-1-2. Cinétiques de corrosion

Les vitesses de corrosion ont été estimées pour le cuivre et ses alliages après dissolution de la couche de corrosion selon un protocole mettant en jeu une réaction de complexation entre les ions Cu²⁺ et l'éthylène diamine [144]. L'efficacité du procédé de dissolution a été contrôlée

par analyse de la surface des deux bronzes, d'une part par spectrométrie IR sous incidence quasi-rasante, d'autre part par spectrométrie Mössbauer en mode CEMS particulièrement sensible à la détection de l'oxyde d'étain natif. Les spectres Mössbauer après dissolution de la couche de corrosion ont confirmé la seule présence du pic d'absorption du substrat, indiquant la dissolution totale des produits de corrosion. Le tableau 3-6 présente les vitesses de corrosion V_{corr} (variation moyenne de masse annuelle de substrat après dissolution de la couche de corrosion) et les masses moyennes annuelles des patines M_p correspondantes, pour les périodes d'exposition de 0 à 52 semaines, de 0 à 114 semaines et de 52 à 114 semaines d'exposition sur les échantillons directement exposés (FS) ou non (FI) aux précipitations.

Périodes (semaines)		V_{corr} (g.an ⁻¹ .m ⁻²)			M_p (g.an ⁻¹ .m ⁻²)		
		[0-52]	[52-114]	[0-114]	[0-52]	[52-114]	[0-114]
Cu	FS	13,8	5,6	9,3	13,9	3,5	8,2
	FI	-	-	7,1	-	-	7,3
CuSn9	FS	7,0	4,3	5,5	4,5	3,6	4,0
	FI	-	-	7,7	-	-	8,8
CuSn3Zn9	FS	10,5	4,3	7,1	9,0	2,0	5,2
	FI	-	-	6,9	-	-	6,5

Tableau 3-6 : Vitesses de corrosion et masses des patines pour Cu, CuSn9 et CuSn3Zn9 après 52 et 114 semaines d'exposition, pour les faces (FI) et (FS).

Pour les trois alliages de cuivre, la cinétique de corrosion des faces (FS), diminue avec le temps d'exposition, d'environ 59% pour Cu et CuSn3Zn9 et de 39% pour CuSn9 entre la première (0 à 52 semaines) et la deuxième année (52 à 114 semaines) d'exposition. Les vitesses de corrosion des deux bronzes, très différentes entre 0 et 52 semaines, sont par contre identiques entre 52 et 114 semaines.

Dès la première année, la présence d'étain améliore donc sensiblement la résistance à la corrosion du bronze CuSn9 puisque 9% en masse contribue à diminuer d'environ 50 % la cinétique de corrosion comparativement au cuivre pur. Dans le cas du bronze CuSn3Zn9, les éléments d'alliage améliorent la résistance à la corrosion (-25%), sans qu'un rôle particulier de l'étain et du zinc puisse être mis en évidence ici. Les masses des patines sur les faces (FS) varient dans le même sens que les vitesses de corrosion : $M_{p_{\text{Cu}}} > M_{p_{\text{CuSn3Zn9}}} > M_{p_{\text{CuSn9}}}$ en accord avec les observations visuelles faites sur ces trois matériaux : une épaisse couche de corrosion sur Cu et CuSn3Zn9 et une patine plus fine sur CuSn9.

Les vitesses de corrosion des faces inférieures ont été déterminées uniquement après 114 semaines d'exposition (tableau 3-6). Bien que protégées des intempéries, celles-ci ne se

corrodent pas nécessairement moins vite que les faces supérieures, comme le montre la vitesse de corrosion de CuSn9 qui est plus importante sur la face inférieure (d'environ 40%). Pour cet alliage, la masse de la patine est également deux fois plus importante sur la face non exposée (FI). Ce résultat, mis en parallèle avec les variations de masses des échantillons d'étain, illustre le rôle probablement prépondérant de l'étain dans le développement de la couche de corrosion.

Le cuivre et le bronze CuSn3Zn9 ont des comportements très proches, avec des vitesses de corrosion légèrement plus faibles sur la face inférieure que sur la face supérieure. Cependant, la masse de la patine du bronze est sensiblement plus importante sur la face (FI).

III-2. CARACTERISATION DES PRODUITS DE CORROSION

III-2-1. Diffraction des rayons X et spectroscopie infrarouge

III-2-1-1. Cuivre et ses alliages

Les produits de corrosion identifiés, par diffraction des rayons X, sur le cuivre sont ceux usuellement observés dans ce type d'atmosphère, à savoir la cuprite Cu_2O et la posnjakite $\text{Cu}_4\text{SO}_4(\text{OH})_6\cdot\text{H}_2\text{O}$ qui sont détectées dès les premières semaines d'exposition. La brochantite $\text{Cu}_4\text{SO}_4(\text{OH})_6$ quant à elle est visible en DRX à partir de 8 semaines. Des pics de faible intensité traduisant la présence d'atacamite ($\text{Cu}_2\text{Cl}(\text{OH})_3$) sont également visibles dès 8 semaines. Ces pics restent faibles tout au long de l'exposition (figure 3-7-1).

Des pics, très faibles, attribuables à la nantokite CuCl ont été observés lors des premiers mois d'exposition puis disparaissent après environ 9 mois d'exposition.

Les mêmes phases cristallines sont détectées dans les patines du bronze CuSn9, à l'exception de la nantokite. Cependant, les proportions sont très différentes de celles des patines de cuivre puisque les pics de Cu_2O sont moins intenses comparativement à ceux des hydroxy-sulfates figure 3-7-3. La proportion de sulfates dans la couche de corrosion semble être très importante et croît avec le temps d'exposition. Les pics caractéristiques de l'atacamite, visibles dès 12 semaines d'exposition restent systématiquement de faible intensité.

La couche de corrosion formée sur le bronze CuSn3Zn9 est constituée majoritairement de posnjakite et de cuprite. Ces deux phases sont détectées après 4 semaines d'exposition et l'intensité des pics de diffraction augmente avec le temps d'exposition. Notons que ce bronze se différencie clairement du cuivre et du bronze CuSn9 par l'absence quasi-totale de la brochantite. La présence d'atacamite en faible proportion est également détectée dès 12 semaines d'exposition (figure 3-7-2).

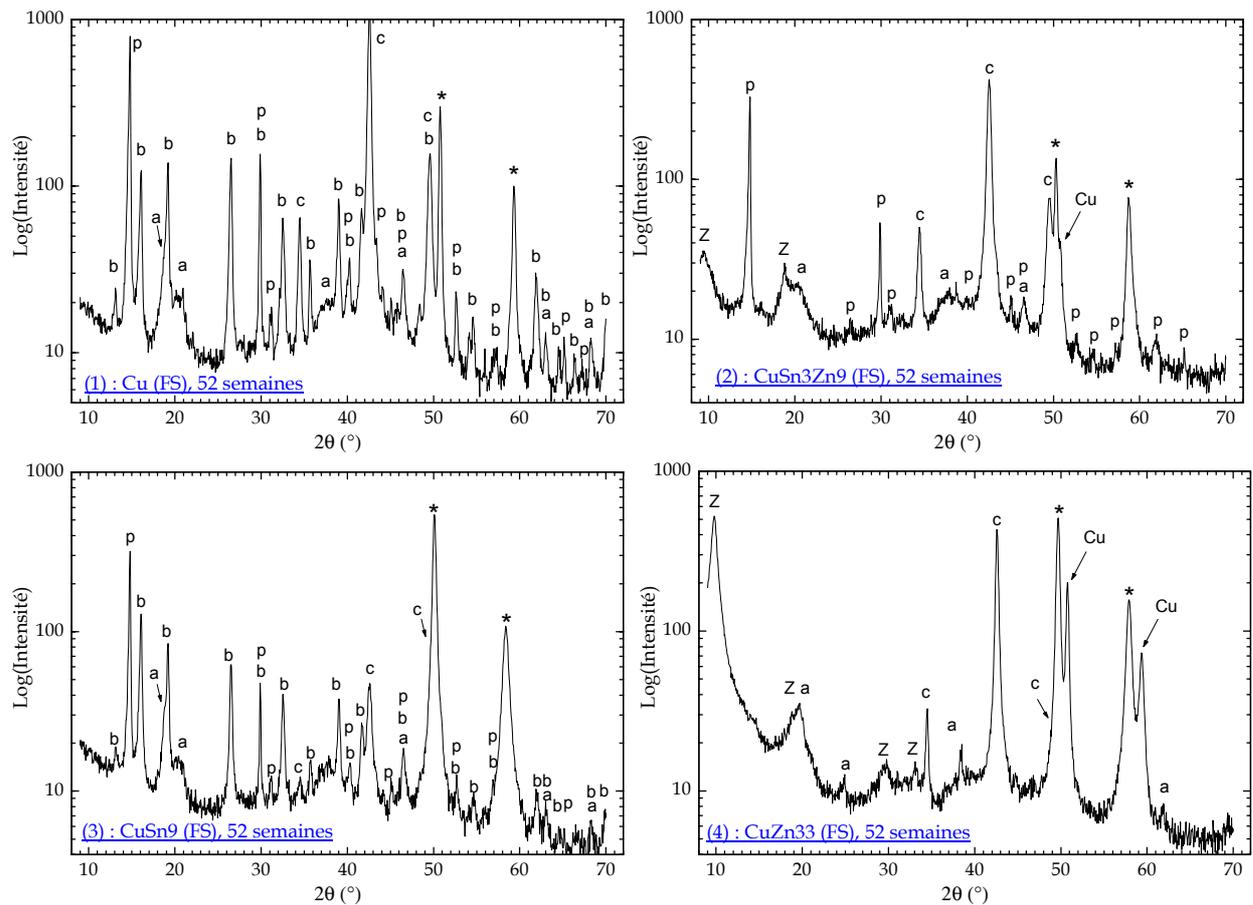


Figure 3-7 : Diffractogrammes X, après un an d'exposition du cuivre (1), des bronzes CuSn3Zn9 (2), CuSn9 (3) et du laiton CuZn33 (4). Les principaux composés de corrosion indexés sont l'atacamite a, la brochantite b, la cuprite c, la posnjakite p et l'hydroxy-sulfate de zinc z. Les pics des substrats sont indiqués par *.

La couche de corrosion des laiton est très différente de celles des autres alliages de cuivre en raison de la teneur importante en zinc. Deux produits de corrosion sont détectés sans ambiguïté, la cuprite Cu_2O et l'hydroxy-sulfate de zinc hydraté $\text{Zn}_4\text{SO}_4(\text{OH})_6 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ (voir figure 3-7-4).

Les figures 3-8-(1 à 8) présentent les spectres IR obtenus pour le cuivre et ses alliages en mode de réflexion spéculaire (RS 16) après 12 et 36 semaines d'exposition, les positions des différentes bandes d'absorption sont rassemblées dans le tableaux 3-7. Au-delà de 36 semaines, l'épaisseur et la rugosité de la couche de corrosion rendent inexploitable certains spectres infrarouge, notamment ceux du cuivre.

En accord avec la DRX, une bande d'absorption IR intense de la cuprite localisée entre 680 et 605 cm^{-1} est systématiquement détectée sur le cuivre et ses alliages et ce, tout au long de la période d'exposition.

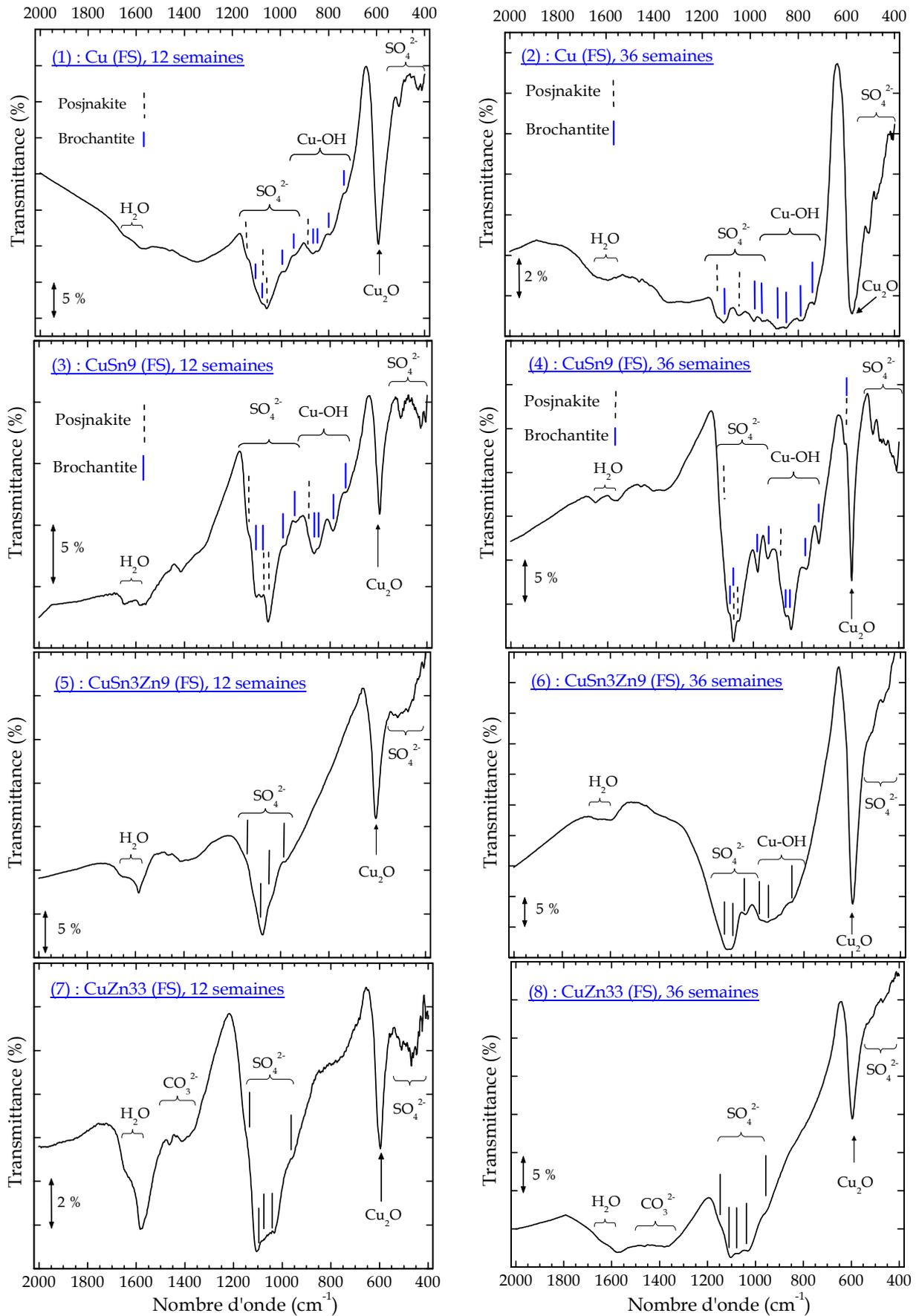


Figure 3-8 : Spectres IR des couches de corrosion (1-2) du cuivre, (3-4) des bronzes CuSn9, (5-6) CuSn3Zn9 et (7-8) du laiton CuZn33 après 12 et 36 semaines d'exposition (en RS 16).

En ce qui concerne le cuivre et le bronze CuSn9, les bandes d'absorption localisées entre 1000 cm^{-1} et 1150 cm^{-1} indiquent la présence de groupements sulfates dans la couche de corrosion (voir figures 3-8-(1 à 4)). Ces bandes sont attribuables aux hydroxy-sulfates $\text{Cu}_4\text{SO}_4(\text{OH})_6\cdot\text{H}_2\text{O}$ et $\text{Cu}_4\text{SO}_4(\text{OH})_6$ (tableau 3-7). Les six bandes d'absorption vers 726, 780, 844, 866, 940 et 982 cm^{-1} résultant de vibrations Cu-OH sont caractéristiques de la brochantite. Une autre vibration Cu-OH localisée vers 888 cm^{-1} est quant à elle attribuée à la posnjakite. Les bandes d'absorption principales de l'atacamite ne sont pas distinguées sur les spectres. Les bandes d'absorption visibles sur les spectres vers 1620 cm^{-1} sont caractéristiques de vibrations dans les molécules d'eau structurelle. L'absorption dans la région 1350-1450 cm^{-1} permet de suspecter la présence de nitrate, probablement la gerhardtite $\text{Cu}_2\text{NO}_3(\text{OH})_3$.

Pour le bronze CuSn3Zn9, les analyses IR confirment l'absence de la brochantite dans la couche de corrosion (aucune des six bandes d'absorption Cu-OH caractéristiques, figures 3-8-5 et 6). Cependant, on note des bandes d'absorption intenses, dues à des groupements sulfates. D'après les analyses de DRX, ces bandes proviennent de $\text{Cu}_4\text{SO}_4(\text{OH})_6\cdot\text{H}_2\text{O}$ et de $\text{Zn}_4\text{SO}_4(\text{OH})_6\cdot 5\text{H}_2\text{O}$. Les bandes d'absorption de ces deux composés ne sont pas suffisamment résolues pour être indexées.

Les spectres infrarouge de la couche de corrosion du laiton, figures 3-8-(7 et 8), indiquent principalement la présence de vibrations sulfates dont les positions sont en accord avec celles de $\text{Zn}_4\text{SO}_4(\text{OH})_6\cdot 5\text{H}_2\text{O}$ [145]. De faibles absorptions dans la région des vibrations carbonates sont également visibles, mais ne permettent pas une identification du composé. La brochantite et la posnjakite ne sont pas détectées, en accord avec la diffraction des rayons X.

Globalement, on notera que la diffraction des rayons X et la spectroscopie infrarouge ne permettent pas de mettre en évidence un produit de corrosion de l'étain dans les patines des deux bronzes. Les comportements de l'étain et du zinc purs seront présentés plus loin.

	Anion/Composé	Bandes d'absorptions en RS16 (m^{-1})
	Cu_2O	580-605
Cu	$\text{Cu}_4\text{SO}_4(\text{OH})_6\cdot\text{H}_2\text{O}$	420, 508, 888, 1037, 1060, 1137
	$\text{Cu}_4\text{SO}_4(\text{OH})_6$	420, 508, 726, 780, 844, 866, 940, 982, 1076, 1098
Sn	SnO_2	450-700
	SO_4^{2-}	965, 1045, 1130
	CO_3^{2-}	1380-1460
Zn	$\text{Zn}_4(\text{OH})_6\text{SO}_4\cdot 5\text{H}_2\text{O}$	600, 705, 958, 1114, 1165
	$\text{Zn}_5(\text{OH})_6(\text{CO}_3)_2$	690, 828, 1040, 1330, 1382, 1500

Tableau 3-7 : Bandes d'absorption infrarouge en RS16 observées pour les couches de corrosion des matériaux étudiés.

Sur les diffractogrammes des deux alliages CuZn33 et CuSn3Zn9, des pics de diffraction caractéristiques du cuivre métallique sont visibles dès 8 semaines et 36 semaines respectivement avec une intensité qui croît avec la durée d'exposition (figure 3-9). La présence de ce cuivre métallique peut s'expliquer par une dézincification de l'alliage.

La dézincification est un processus de corrosion galvanique observé généralement dans les laitons contenant plus de 15% de zinc utilisés dans des eaux stagnantes [146, 147]. Il conduit à la corrosion et la « dissolution » de l'élément le moins noble, le zinc, au profit de l'élément le plus noble qui reste dans l'alliage, le cuivre.

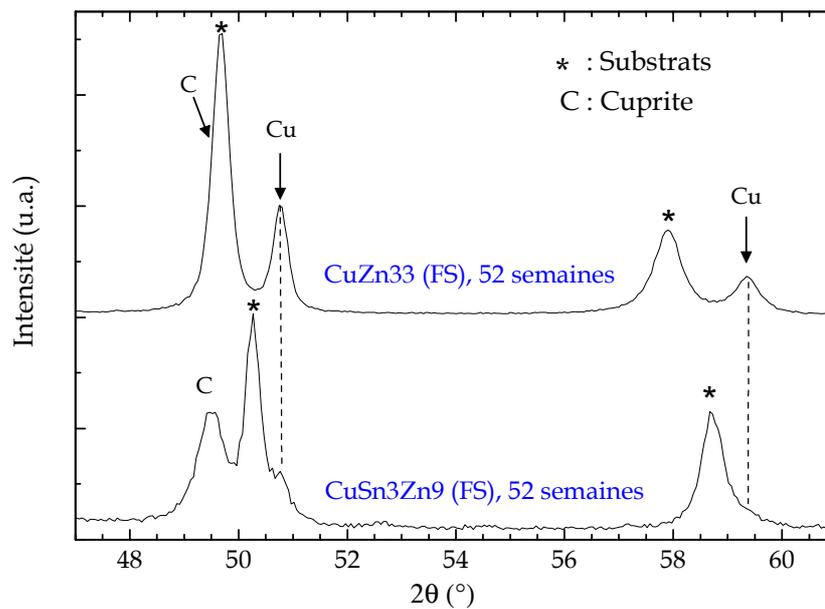


Figure 3-9 : Pics de diffraction du cuivre métallique observés dans les couches de corrosion du laiton CuZn33 et du bronze CuSn3Zn9.

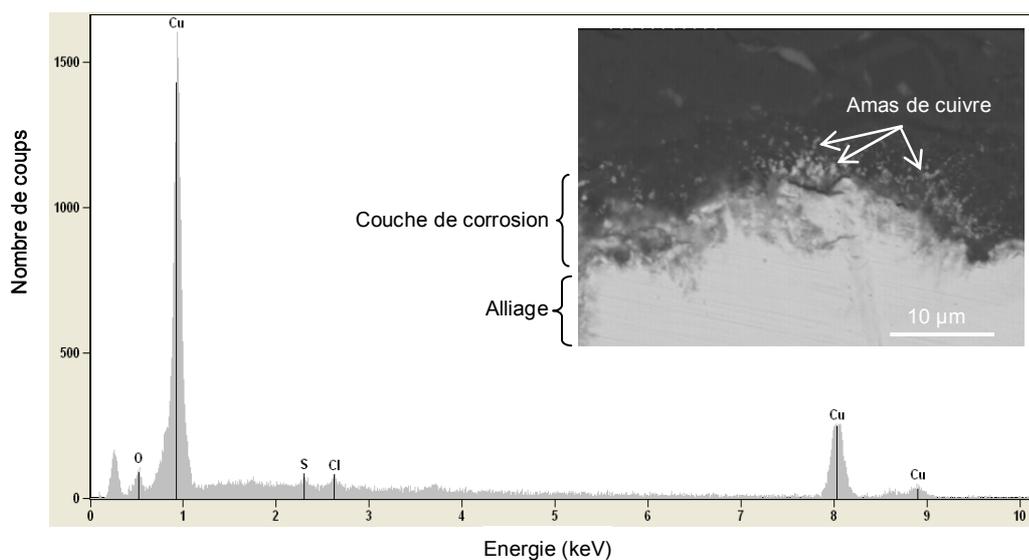


Figure 3-10 : Image MEB et analyse EDX des zones de cuivre pur dans la couche de corrosion du laiton CuZn33 exposé 114 semaines.

Deux modèles s'opposent pour expliquer ce type de corrosion. Dans le premier, le cuivre et le zinc sont tous deux corrodés. Les cations Zn^{2+} partent en solution tandis que les cations de cuivre se redéposent sous forme de cuivre métallique [147]. Dans le deuxième modèle, le zinc, attaqué préférentiellement, part en solution tandis que le cuivre reste dans l'alliage formant ainsi une couche de surface poreuse et mécaniquement fragile en raison de la disparition du zinc [148]. L'observation au microscope électronique de la couche de corrosion d'un laiton CuZn33 après 114 semaines (figure 3-10) d'exposition et l'analyse EDS montrent la formation d'amas de cuivre pur dans la couche de corrosion.

III-2-1-2. Etain et zinc

Dans le cas de l'étain, l'ensemble des diffractogrammes relevés tout au long de l'exposition présente des pics très élargis centrés sur ceux de SnO_2 (figure 3-11-1, courbe noire). Aucun autre produit de corrosion de l'étain n'a pu être détecté en DRX. La largeur des pics indique que l'oxyde d'étain est sous forme de petites cristallites dont la taille moyenne d'environ 5 nm a pu être estimée par la méthode de Scherrer. Ces pics de diffraction sont identiques à ceux observés pour l'oxyde stannique synthétique qui a été qualifié d'hydraté, $SnO_2 \cdot nH_2O$, et étudié au chapitre 1 (en bleu sur la figure 3-11-1).

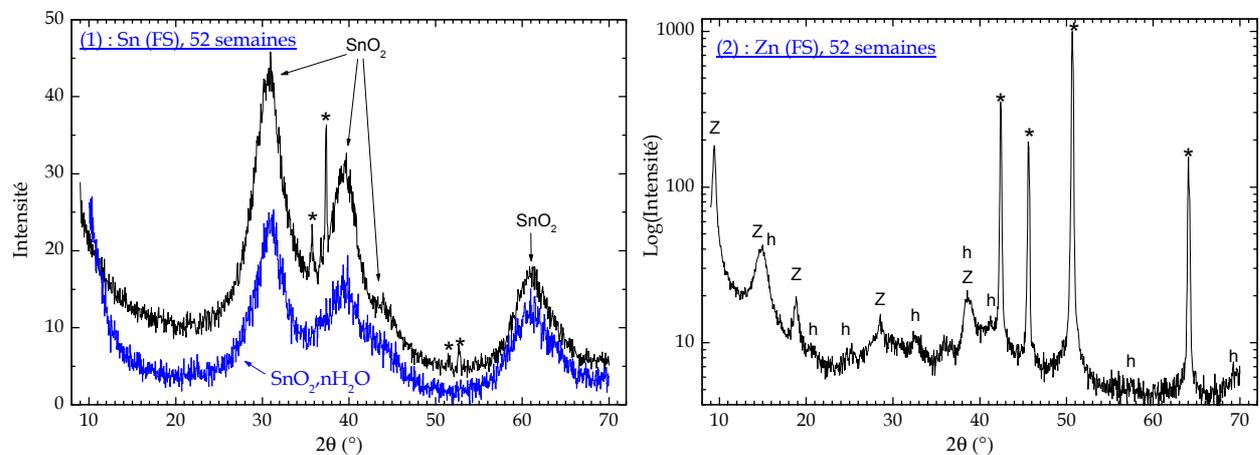


Figure 3-11 : Diffractogramme X de la couche de corrosion de l'étain (1) après un an d'exposition et de $SnO_2 \cdot nH_2O$ de synthèse (bleu). Diffractogramme de la couche de corrosion du zinc après un an d'exposition (2). Les pics des substrats sont indiqués par *.

La présence de SnO_2 est visible sur les spectres IR avec les deux bandes d'absorption intenses localisées entre 450 et 700 cm^{-1} . Tous les spectres présentent en plus des bandes d'absorption vers 965, 1045 et 1130 cm^{-1} caractéristiques des vibrations internes dans SO_4^{2-} . Deux bandes d'absorption vers 1380 et 1460 cm^{-1} pourraient indiquer la présence de carbonates dans la couche de corrosion (tableau 3-7). Ces groupements sulfates et carbonates ont déjà été

observés lors d'une étude précédente dans les couches de corrosion de l'étain, sans qu'aucune phase cristalline correspondante n'ait pu être identifiée [37]. Des analyses Mössbauer à basse température effectuées par la suite ont bien permis d'identifier l'oxysulfate $\text{Sn}_3\text{O}_2\text{SO}_4$ [149].

Dans le cas du zinc, l'hydroxy-sulfate de zinc pentahydraté $\text{Zn}_4(\text{OH})_6\text{SO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ semble être le produit de corrosion, cristallisé, majoritaire. Cette même phase est l'unique produit de corrosion du zinc détecté sur le laiton. La figure 3-11-2 présente le diffractogramme obtenu après un an d'exposition. Outre l'hydroxy-sulfate pentahydraté, on peut y observer systématiquement des pics élargis caractéristiques de l'hydrozincite $\text{Zn}_5(\text{OH})_6(\text{CO}_3)_2$. La présence de ces composés en DRX est en accord avec les spectres infrarouge de la couche de corrosion du zinc mettant en évidence la présence de groupements de carbonates de l'hydrozincite et de l'hydroxy-sulfate de zinc (figure 3-12-3 et 4) [145]. La position des principales bandes d'absorption est donnée dans le tableau 3-7.

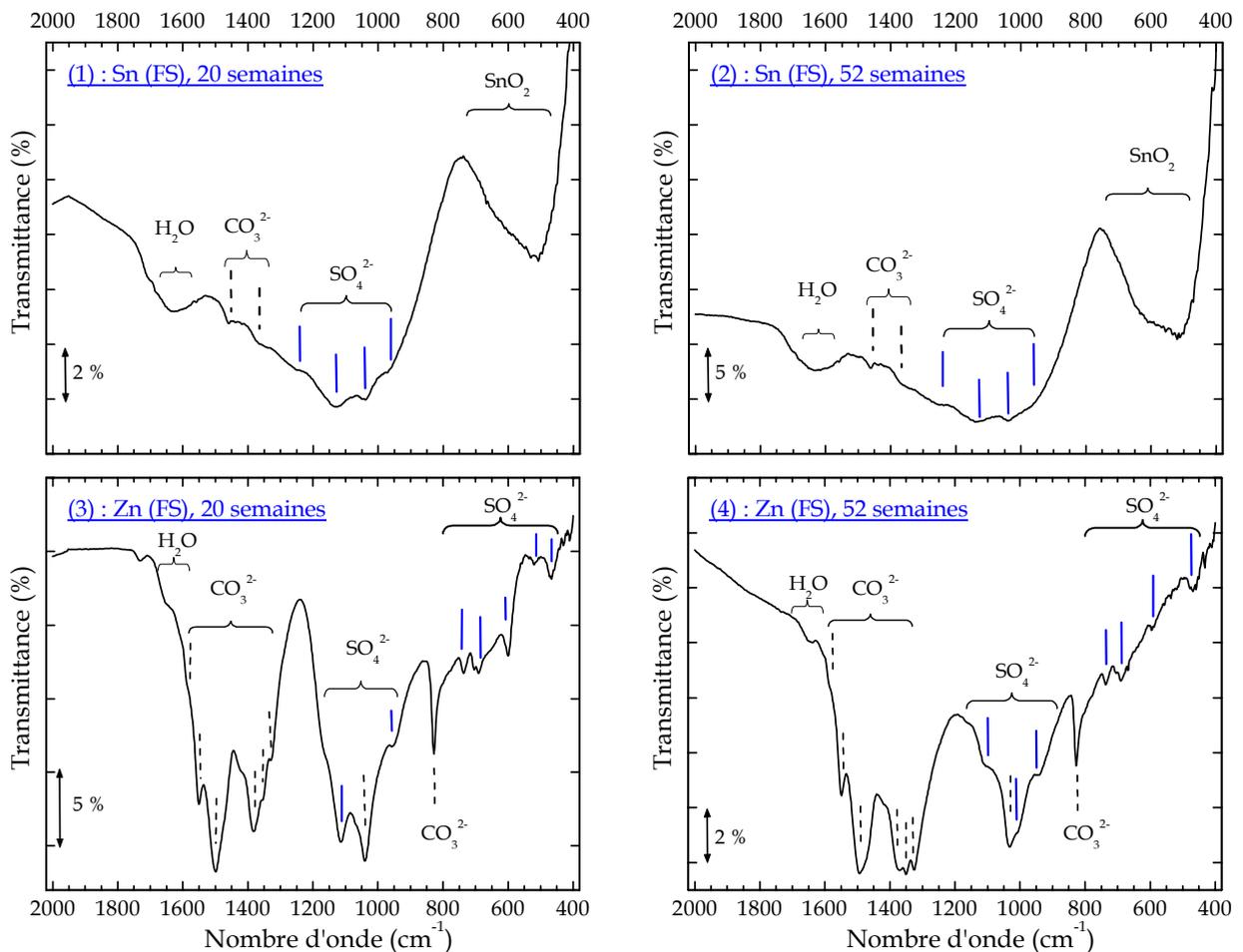


Figure 3-12 : Spectres IR des couches de corrosion de l'étain (1-2) et du zinc (3-4) après 20 et 52 semaines d'exposition (en RS 16).

III-2-2. Spectroscopie Mössbauer

III-2-2-1. Analyse à température ambiante

A température ambiante, l'analyse en CEMS des couches de corrosion de l'étain ainsi que celles de ses deux alliages CuSn9 et CuSn3Zn9 indique la formation d'une phase d'étain (IV) dès les premières semaines d'exposition, comme le montrent les spectres relevés après 4 semaines d'exposition (a, e et i de la figure 3-13). Signalons que les spectres obtenus pour les faces inférieures et supérieures sont identiques. Aucune phase d'étain (II) n'a été détectée sur tous nos échantillons contrairement à ce qui a été observé sur un site industriel de la région [150]. Rappelons que les analyses par DRX et IR n'ont pas permis la détection de composés d'étain dans les couches de corrosion des deux bronzes.

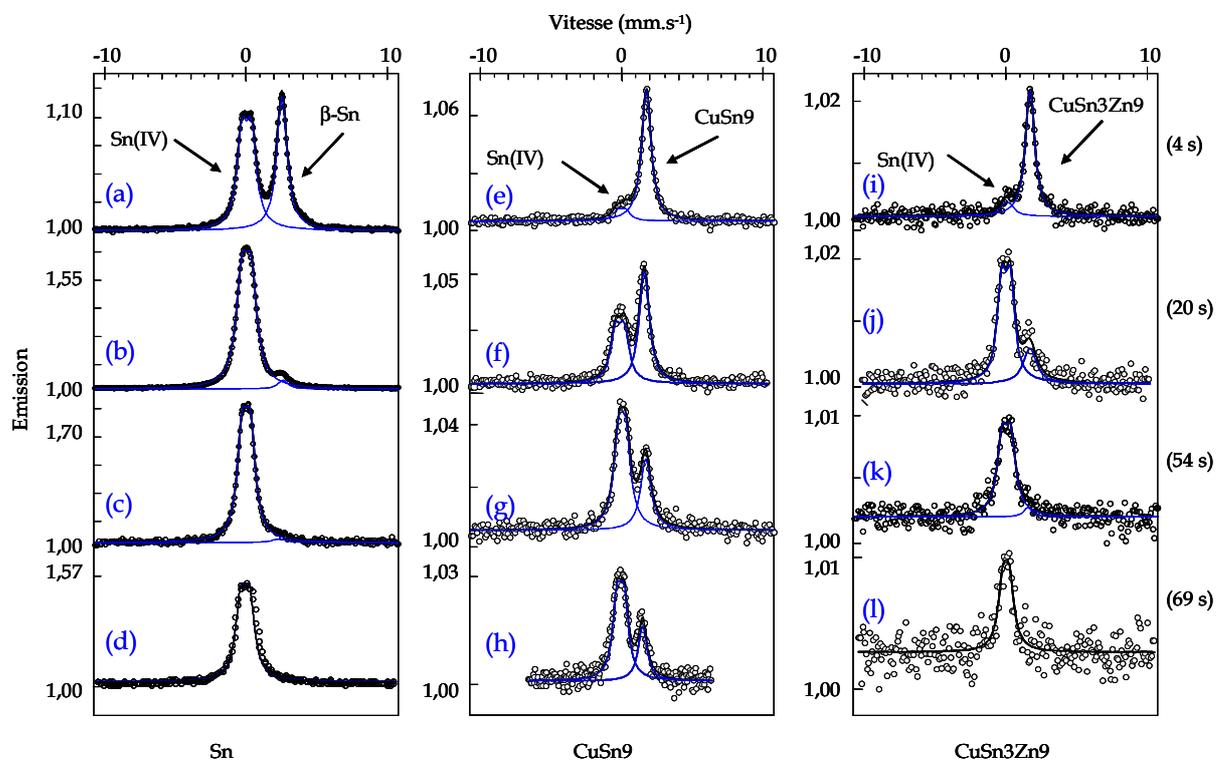


Figure 3-13 : Spectres CEMS à température ambiante de l'étain (a-d), des bronzes CuSn9 (e-h) et CuSn3Zn9 (i-l). Les durées d'exposition en semaines sont indiquées à droite entre parenthèse.

Les valeurs, moyennées sur la durée de l'exposition, des paramètres hyperfins obtenus à température ambiante pour les différentes phases (FS), sont regroupées dans le tableau 3-8. Pour les substrats, les paramètres obtenus sont identiques, aux incertitudes près, à ceux déterminés avant exposition (voir chapitre 1). Signalons notamment que la statistique des spectres obtenus et donc l'incertitude sur les paramètres ne permettent pas de distinguer les deux bronzes, ni a priori de mettre en évidence une variation de la teneur en étain dans l'alliage

avec la durée d'exposition. L'oxyde Sn(IV), ne peut pas quant-à lui être identifié par ses paramètres hyperfins. La séparation quadripolaire s'est en effet avérée comme étant le facteur le plus sensible aux variations structurales ou morphologiques, cependant ce paramètre est fortement corrélé avec la largeur de raie à mi-hauteur. Il est donc nécessaire d'adopter le facteur $\Delta+\Gamma$ comme facteur de référence pour une identification plus poussée. Ceci nécessite de compléter la base de données élaborée au chapitre 1 par des jeux de paramètres obtenus en CEMS sur les poudres de référence, ceci afin de s'affranchir de l'élargissement de raie observé entre les 2 modes d'enregistrement en liaison avec la différence d'épaisseur résonante prise en compte. En revanche, le facteur Lamb-Mössbauer de cet oxyde est une grandeur également à considérer comme facteur d'identification. Dans le cas présent il est certes inférieur à celui des oxydes cristallisés mais très supérieur à celui de l'oxyde nanométrique que nous avons assimilé comme hydraté, $\text{SnO}_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$. La diffraction de rayons X a montré que les deux oxydes type SnO_2 , de corrosion et hydraté, sont formés de cristallites de même taille, ce qui élimine le facteur taille comme critère de différenciation. On peut ainsi envisager d'interpréter leur différence de facteur Lamb-Mössbauer à l'aide des 2 autres facteurs influents, soit par une différence de taux d'hydratation et /ou de compactage.

Dans le cas de l'étain métallique, étant donné la largeur des pics de diffraction, on pourrait s'attendre à des sous-spectres Mössbauer élargis pour Sn(IV), ce qui n'a jamais été observé sur les échantillons directement exposés à la pluie (FS). Dans les cas des faces protégées de la pluie (FI), les sous-spectres de l'oxyde analysé après 114 semaines d'exposition sont plus élargis ($\Gamma = 1,08 \text{ mm.s}^{-1}$, $\Delta = 0,77$). Cet élargissement ainsi que l'augmentation de la séparation quadripolaire peut indiquer soit une évolution de la nature du composé d'étain (IV) développé soit un élargissement dû à l'épaisseur de la couche de corrosion, cette deuxième hypothèse semble être la plus probable.

Matériaux	Substrat métallique		Sn(IV)			
	$\delta \text{ (mm.s}^{-1}\text{)}$	$\Gamma \text{ (mm.s}^{-1}\text{)}$	$\delta \text{ (mm.s}^{-1}\text{)}$	$\Gamma \text{ (mm.s}^{-1}\text{)}$	$\Delta \text{ (mm.s}^{-1}\text{)}$	$f_{300 \text{ K}}$
Sn	$2,54 \pm 0,01$	$0,88 \pm 0,01$	$-0,01 \pm 0,01$	$0,88 \pm 0,03$	$0,63 \pm 0,03$	
CuSn9	$1,74 \pm 0,03$	$0,84 \pm 0,01$	$-0,01 \pm 0,02$	$0,86 \pm 0,02$	$0,57 \pm 0,06$	0,46
CuSn3Zn9	$1,74 \pm 0,04$	$0,86 \pm 0,10$	$-0,01 \pm 0,04$	$0,86 \pm 0,04$	$0,62 \pm 0,03$	

Tableau 3-8 : Paramètres Mössbauer à température ambiante des substrats corrodés ainsi que de l'oxyde Sn(IV) développé sur les faces directement exposées aux pluies (FS).

La proportion d'oxyde détectée évolue avec la durée d'exposition en accord avec l'évolution de la corrosion des échantillons. La figure 3-14 représente l'évolution de l'aire du

sous-spectre des substrats Sn, CuSn9 et CuSn3Zn9 en fonction de la durée d'exposition. Pour l'étain métallique, l'aire d'absorption ne représente que 5 % de l'aire totale du spectre après 5 mois d'exposition (spectres 3-13-a et b). Après un an d'exposition, l'étain est complètement recouvert d'oxyde et l'on détecte à peine les électrons de conversion émanant du substrat.

Dans le cas des bronzes, la réponse Mössbauer est très faible comme en témoignent les spectres de la figure 3-13. Ceci est dû notamment à la faible quantité d'étain tant dans la couche que dans le substrat, mais également au bruit engendré par les atomes de cuivre majoritaires dans la couche de corrosion. La baisse du pourcentage d'effet avec la durée d'exposition reflète par ailleurs la proportion croissante de cuivre dans la couche de corrosion. L'enregistrement de certains spectres de bronzes a nécessité parfois plusieurs jours de comptage avec une source d'environ 2 mCi †.

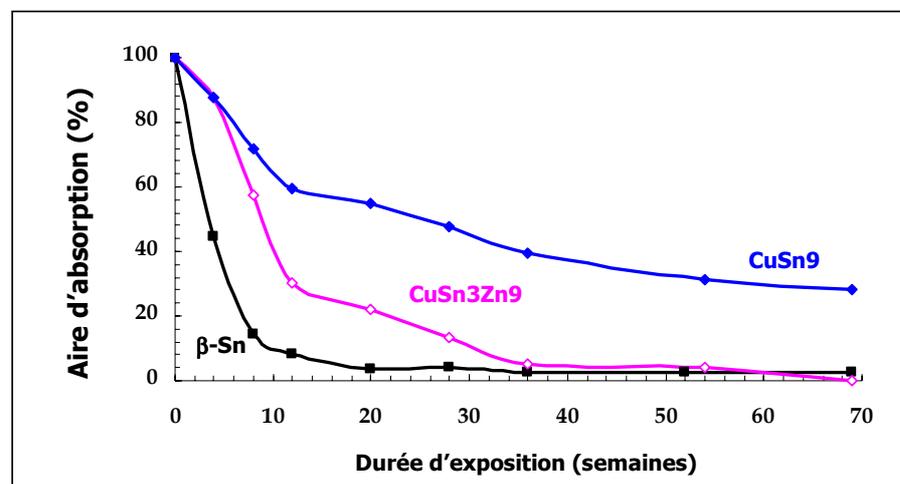


Figure 3-14 : Evolution, avec la durée d'exposition, des aires d'absorption des substrats de Sn, CuSn9 et CuSn3Zn9.

On peut noter que l'évolution de la réponse du substrat disparaît moins vite, sur le bronze CuSn9 que sur le bronze CuSn3Zn9. Ceci traduit une croissance de couche, toutes espèces confondues, plus lente sur le bronze CuSn9. Ceci est parfaitement en accord avec les observations visuelles des échantillons qui montrent que la couche de corrosion est peu épaisse sur CuSn9 contrairement à celle de CuSn3Zn9.

III-2-2-2. Analyse à basse température

Pour vérifier la formation ou non de composé d'étain (II) sur l'étain métallique, des échantillons correspondant à différentes durées d'exposition ont été analysés en CEMS à basse

† L'étude de bronzes nécessite l'emploi d'une source radioactive de plus forte activité que nous n'avons pas pu obtenir avant la fin de ce travail.

température. La figure 3-15 présente les spectres Mössbauer, relevés à 295 K, 94 K et 45 K, pour l'étain métallique après 12 et 69 semaines d'exposition (FS, site urbain).

La détection d'une phase d'étain (II) est rendue difficile par la position du sous-spectre du substrat. Les spectres Mössbauer CEMS à basses températures présentent un léger épaulement (vers 4,3 mm.s⁻¹) suggérant la formation d'une espèce d'étain (II) en très faible quantité, notamment après 69 semaines d'exposition. Cependant, l'aire du sous-spectre de ce composé d'étain (II) est de l'ordre de grandeur de la limite de détection (~ 1 % d'aire d'absorption) et ne permet pas son identification.

Pour réduire la gêne due au pic du substrat, un prélèvement mécanique de la couche de corrosion formée a été réalisé sur un échantillon approprié, soit après 114 semaines d'exposition. La poudre ainsi prélevée a été ensuite analysée à basse température en mode de transmission. La figure 3-16 présente les spectres CEMS obtenus à 295 K sur l'échantillon avant et après grattage ainsi qu'un spectre en transmission à 25 K de la poudre prélevée.

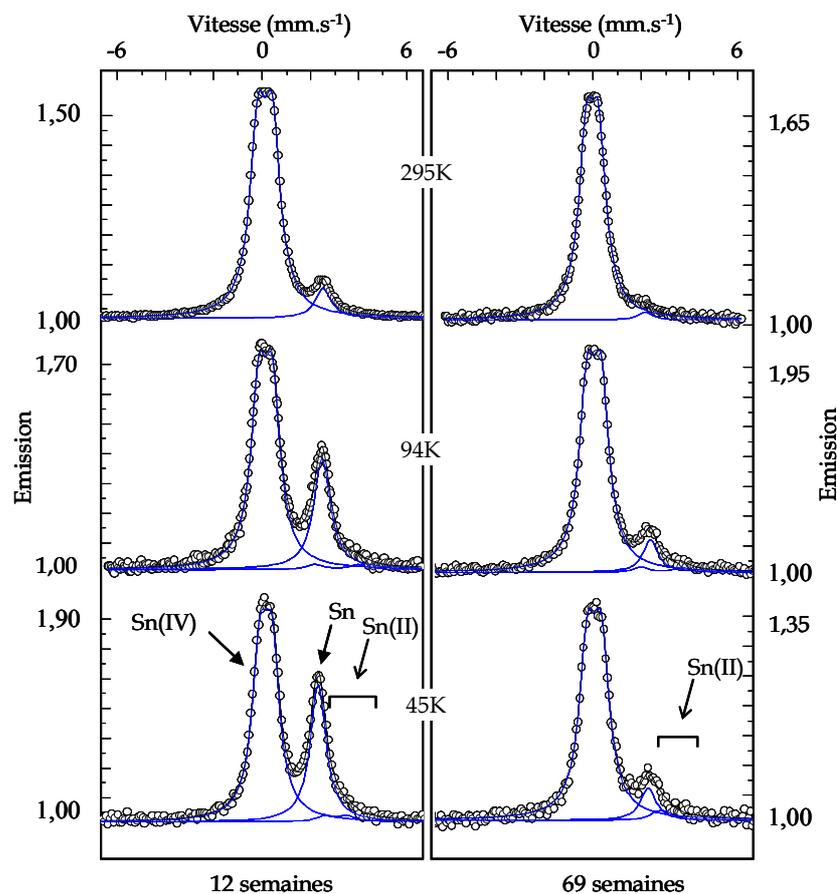


Figure 3-15 : Spectres CEMS à 295K, 94K et 45K de l'étain après 12 et 69 semaines d'exposition (FS).

Les deux spectres obtenus avant et après grattage n'apportent aucune amélioration visible de la détection de la phase d'étain (II) tandis que le spectre obtenu en transmission montre clairement sa présence dans la poudre analysée. L'intensité du doublet de Sn(II) reste

néanmoins trop faible pour une identification certaine de la phase formée. L'ajustement de cette composante permet l'accès aux paramètres hyperfins, $\delta = 3,15 \pm 0,08 \text{ mm.s}^{-1}$, $\Gamma = 0,73 \pm 0,14 \text{ mm.s}^{-1}$ et $\Delta = 2,08 \pm 0,18 \text{ mm.s}^{-1}$. Ces paramètres sont assez proches de ceux de l'oxysulfate $\text{Sn}_3\text{O}_2\text{SO}_4$ détectés lors d'une étude précédente sur des échantillons exposés en atmosphère industrielle [149].

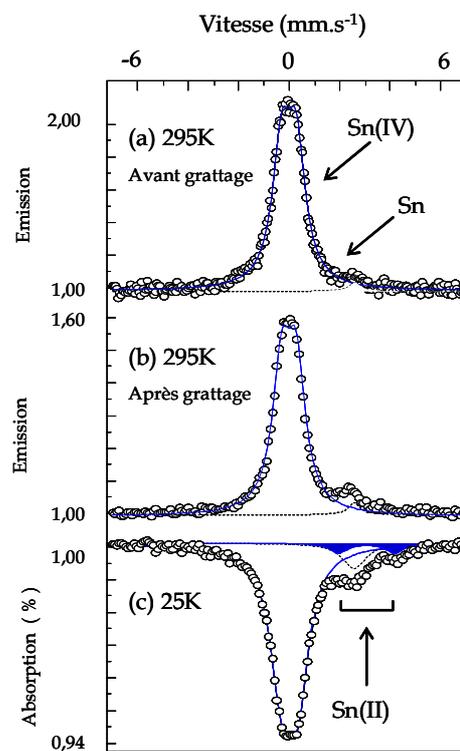


Figure 3-16 : Spectres Mössbauer d'un échantillon d'étain exposé pendant 114 semaines, (a) avant grattage à 295K, (b) après grattage à 295K et (c) en transmission à 25 K.

Prenant en compte la différence des facteurs Lamb-Mössbauer (0,83 et 0,73 pour Sn(IV) et Sn(II) respectivement à 25 K) on peut écrire le rapport des aires relatives :

$$\frac{A_{\text{Sn(II)}}}{(A_{\text{Sn(II)}} + A_{\text{Sn(IV)}})} \approx 0,06 \quad \text{et} \quad \frac{A_{\text{Sn(IV)}}}{(A_{\text{Sn(II)}} + A_{\text{Sn(IV)}})} \approx 0,94$$

En faisant l'hypothèse d'une parfaite représentativité de la poudre prélevée, on peut estimer à $\sim 6\%$ la proportion d'atomes d'étain (II) dans la couche de corrosion. Pour les deux bronzes, nos résultats obtenus indiquent l'absence de composé d'étain (II) dans la couche de corrosion.

III-3. DISSOLUTION DES PRODUITS DE CORROSION PAR LES PLUIES

L'un des principaux objectifs de ce travail est de déterminer les quantités de métaux entraînés par les eaux de pluies ruisselant sur les surfaces corrodées de nos échantillons. Deux processus contribuent à entraîner les métaux dans les eaux collectées : la solubilisation des produits de corrosion, probablement très majoritaire, et l'érosion de la couche de corrosion.

L'eau qui ruisselle sur la surface des échantillons de 150 x 100 mm² a été collectée dans des flacons en PE, changés une à deux fois par mois selon les quantités de précipitations. Les eaux, préalablement acidifiées, ont été ensuite analysées par polarographie afin de déterminer les concentrations en cations métalliques. Les eaux de ruissellement d'un échantillon inerte, en PMMA exposé dans les mêmes conditions, ont également été récoltées et analysées. Toutes les valeurs présentées ici ont été corrigées en retranchant les concentrations déterminées dans les eaux du PMMA afin de ne tenir compte que des cations métalliques provenant des couches de corrosion.

III-3-1. Cas des métaux purs

La figure 3-17 présente les concentrations en cations métalliques Cu²⁺, Zn²⁺ et Sn⁴⁺ analysés dans les eaux de ruissellement du cuivre, du zinc et de l'étain en fonction du temps d'exposition, l'histogramme représente le volume moyen d'eau de ruissellement récolté lors des différents prélèvements.

La concentration en cations d'étain dans les eaux de ruissellement de l'échantillon d'étain est très faible comparativement au cas du cuivre et du zinc. Les valeurs mesurées sont très proches de la limite de détection de cet élément par polarographie avec le protocole utilisé (limite de détection de l'ordre de 0,02 mg/L). Ceci est en accord avec les mesures de variation de masse qui indiquent la formation de produits de corrosion insolubles sur l'étain et partiellement solubles pour le cuivre et le zinc. Une précédente étude a montré qu'en atmosphère industrielle, dans conditions d'exposition au cours desquelles les quantités de cuivre et de zinc solubilisés avaient été particulièrement élevées, la quantité annuelle d'étain lessivée par les pluies était d'environ 0,04 g/m², ce qui est négligeable [133]. Très récemment, Herting et al ont également pu montrer que les quantités d'étain lessivé par les pluies sur de l'étain pur et un bronze CuSn6 étaient négligeables [151].

Les quantités de cations Zn²⁺ et Cu²⁺ analysés dans les eaux de ruissellement varient fortement d'une période de prélèvement à l'autre. Pour le cuivre, après quelques semaines d'exposition, correspondant à la formation d'une couche de corrosion suffisamment épaisse et uniforme, la quantité de cuivre dans les eaux semble être corrélée à la quantité de précipitation. Sur un an d'exposition, les quantités de cuivre entraînées par les pluies oscillent autour de 0,20

g/m² par litre d'eau récoltée. Les résultats obtenus pour le cuivre sont en accord avec les données de la littérature pour les sites urbains [124, 132, 140]. La corrélation avec le volume d'eau ne semble pas aussi évidente pour le zinc puisque des baisses de quantités de précipitation se traduisent par des augmentations ou des diminutions de la quantité de zinc lessivé.

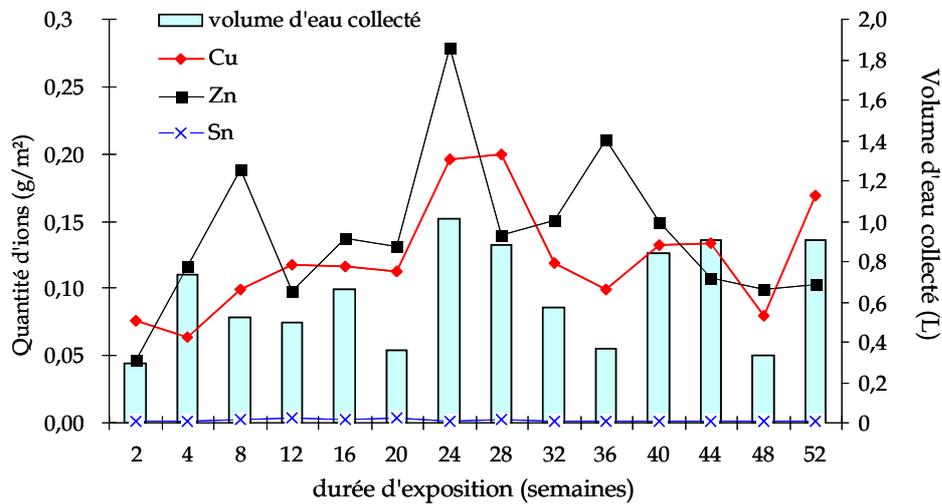


Figure 3-17 : Quantités d'ions métalliques présents dans les eaux de ruissellement dans le cas des métaux purs, Cu, Zn et Sn.

Alors que les quantités de métaux lessivés fluctuent fortement d'une période à l'autre, les quantités cumulées en fonction du temps d'exposition augmentent quant à elles linéairement comme le montre la figure 3-18.

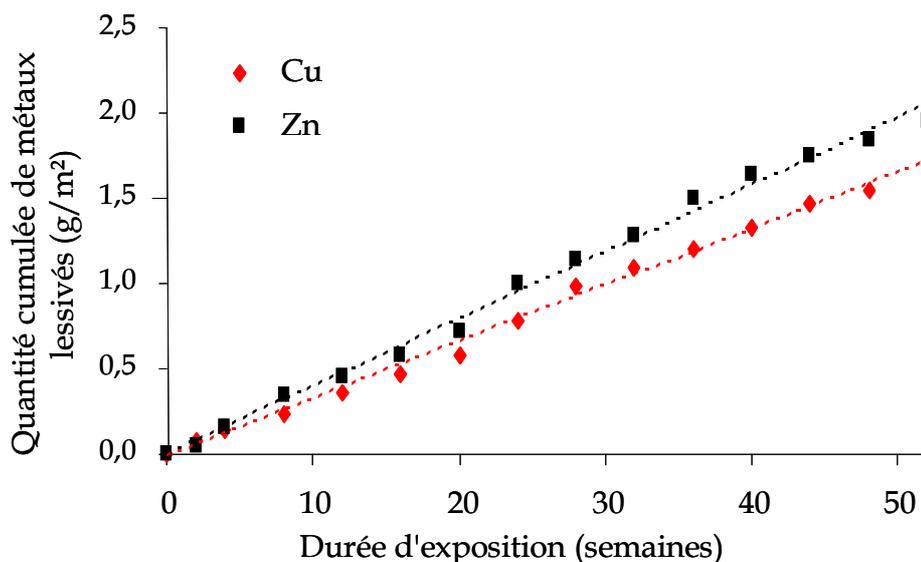


Figure 3-18 : Variation en fonction du temps des quantités de métaux lessivés par les eaux de ruissellement pour le cuivre et le zinc.

Cette linéarité a été vérifiée à de nombreuses reprises sur les métaux purs lors d'études similaires, que ce soit pour le cuivre, le zinc ou encore le nickel [65, 121, 132, 152]. Cette variation linéaire systématique est fort intéressante puisqu'elle permet de prédire à long terme les quantités de métaux lessivés et entraînés par les pluies. Ainsi, utilisant une régression linéaire, la quantité annuelle de métaux lessivés (Q_L) due aux pluies sur ce site urbain est de 2,05 g/m² et 1,74 g/m² respectivement pour le zinc et le cuivre.

III-3-2. Cas des alliages

Suite à un problème de fixation des échantillons survenu durant les premiers stades d'exposition, aucun résultat ne sera présenté concernant la dissolution du laiton CuZn33.

La figure 3-19-a présente les quantités de cations de cuivre et de zinc dans les eaux de ruissellement des bronzes CuSn9 et CuSn3Zn9 pour chaque période de prélèvement, ainsi que le volume moyen d'eau collecté correspondant.

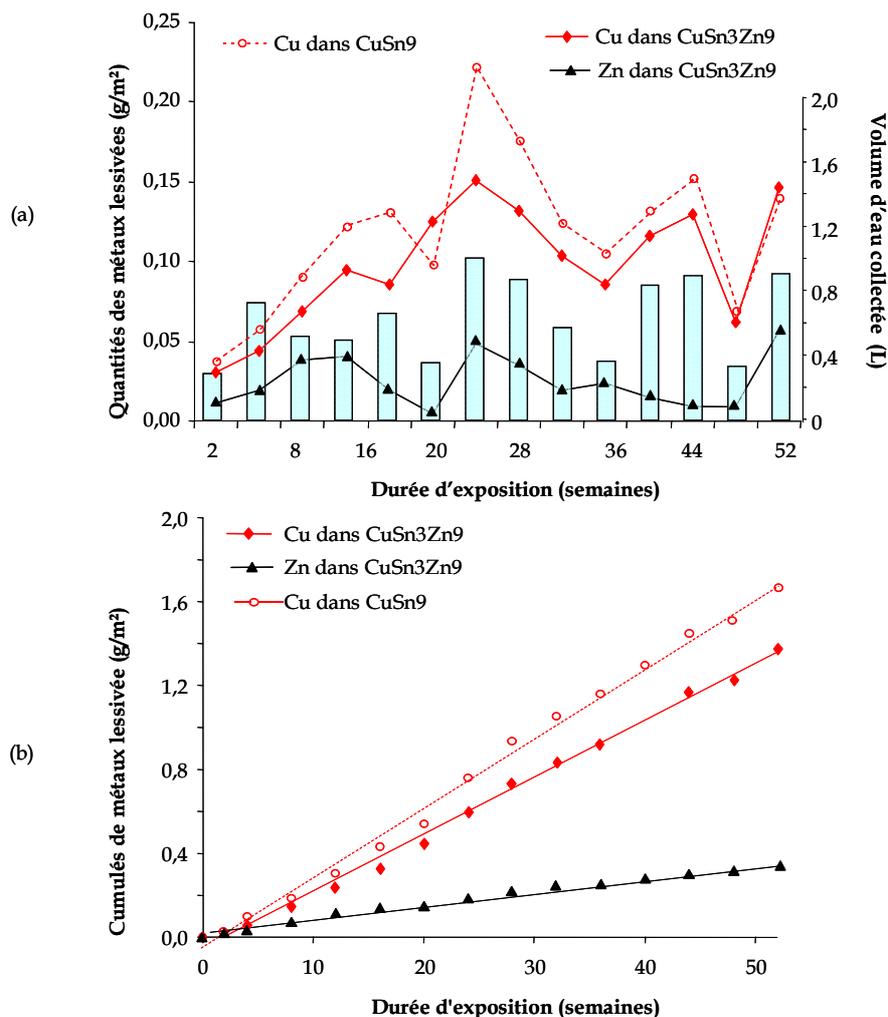


Figure 3-19 : Variation des quantités du cuivre et du zinc lessivés dans le cas des bronzes cusn9 et CuSn3Zn9 ; (a) et des quantités cumulées en fonction de la durée d'exposition

De même que pour les métaux purs, les quantités de cuivre et de zinc lessivés provenant des patines des bronzes sont également très fluctuantes d'un prélèvement à l'autre, avec une fois encore une corrélation très nette entre les quantités de cuivre dissous et les quantités de précipitations après 20 semaines d'exposition. Aucune corrélation ne semble de nouveau lier les quantités de zinc et le volume des précipitations. Les quantités cumulées d'éléments d'alliages dans les eaux de ruissellement augmentent également linéairement avec le temps d'exposition comme l'illustre la figure 3-19-b. Les vitesses annuelles de dispersion métallique (Q_L) déduites de ces droites sont d'environ 1,68 g/m².an et 1,36 g/m².an pour le cuivre respectivement dans CuSn9 et CuSn3Zn9, et 0,35 g/m².an pour le zinc dans CuSn3Zn9. Notons, en revanche, qu'aucune trace d'étain n'est détectée dans les eaux de ruissellement des bronzes.

En cumulant les quantités de métaux lessivées de chacun des constituants d'alliage, on remarque que, après une année d'exposition, les quantités globales lessivées sont pratiquement identiques pour le cuivre et ses alliages, avec environ 1,74 g/m².an pour le cuivre, 1,80 g/m².an pour CuSn3Zn9 et 1,68 g/m².an pour CuSn9. La présence d'éléments d'alliage dans ces deux bronzes ne diminue donc pas la quantité globale de métaux lessivés. En revanche, lorsque l'on compare les quantités individuelles de Cu et Zn lessivées avec celles de ces mêmes éléments en tant qu'élément d'alliage, on peut distinguer de cas :

Dans le cas de CuSn9, la quantité annuelle de cuivre lessivé déterminée expérimentalement ($Q_{L(exp)}(Cu) = 1,68 \text{ g/m}^2\text{.an}$) est très proche de ce qui peut être calculé ($Q_{L(calc)}(Cu)$) à partir des données acquises avec les constituants purs, en pondérant avec la proportion molaire de chacun dans l'alliage, soit :

$$Q_{L(calc)}(CuSn9) = 0,954 \times Q_{L(exp)}(Cu) + 0,046 \times Q_{L(exp)}(Sn) = 1,66 \text{ g/m}^2\text{.an}$$

Ainsi, puisque les produits de corrosion de l'étain ne sont pas lessivés par les pluies, ce résultat indique que la dissolution du cuivre dans l'alliage CuSn9 n'est absolument pas diminuée par la présence de l'étain. Un comportement similaire est constaté par Herting sur un bronze CuSn6 [151]. Ce résultat, surprenant étant donné la très grande différence de cinétique de corrosion entre le cuivre et cet alliage, est cependant cohérent avec les variations de masse enregistrées.

Pour l'alliage CuSn3Zn9, le même raisonnement permet de calculer la quantité de métaux qui seraient lessivés si aucune interaction n'existe entre les éléments constituant l'alliage :

$$Q_{L(calc)}(CuSn3Zn9) = 0,894 \times Q_{L(exp)}(Cu) + 0,013 \times Q_{L(exp)}(Sn) + 0,093 \times Q_{L(exp)}(Zn) = 1,75 \text{ g/m}^2\text{.an}$$

Si cette valeur est en fait très proche de celle obtenue expérimentalement (1,80 g/m².an), il faut observer que d'après ce calcul, la quantité de cuivre et de zinc lessivés sont respectivement de 1,55 g/m².an et 0,19 g/m².an lessivée dans l'alliage. Expérimentalement, la quantité de cuivre lessivée par les pluies est beaucoup plus faible ($Q_{L(exp.)(Cu)} = 1,36$ g/m²/an) et à l'inverse beaucoup plus importante en ce qui concerne le zinc provenant de l'alliage ($Q_{L(exp.)(Zn)} = 0,35$ g/m².an). Il apparaît clairement que les quantités de métaux lessivées par les pluies ne peuvent pas être déterminées à partir des données connues sur les métaux purs pour l'alliage CuSn3Zn9. La figure 3-20 présente l'évolution du facteur de dézincification Z_r introduit par Marshaakov et al [153]. Ce facteur prend en compte les quantités de cuivre et de zinc passées en solution et les proportions molaires de chaque élément dans l'alliage et s'exprime ainsi :

$$Z_r = \frac{\left(\frac{Q_{Zn}}{Q_{Cu}} \right)_{eau}}{\left(\frac{\%mass.Zn}{\%mass.Cu} \right)_{alliage}} \quad (iii-3)$$

Avec Q_{Zn} et Q_{Cu} les quantités de zinc et de cuivre lessivés. Un facteur de dézincification inférieur à l'unité traduit donc une décuprification de l'alliage tandis qu'un facteur supérieur à l'unité traduit une dézincification. Si ce facteur est égal à 1, alors on en conclut qu'aucune corrosion préférentielle n'a lieu au sein de l'alliage. Dans notre cas (CuSn3Zn9) et sur toute la durée de l'exposition, Z_r est très supérieur à 1 indiquant clairement une dissolution préférentielle permanente du zinc dans l'alliage. Ceci, en accord avec les observations de DRX, permet d'affirmer qu'un processus de dézincification a bien lieu dans cet alliage, pourtant peu riche en zinc et exposé à l'atmosphère, conditions considérées peu favorables à ce type de corrosion sélective.

L'évolution de Z_r en fonction du temps (figure 3-20) apporte des informations sur le déroulement du mécanisme de dézincification. En effet, celui-ci augmente rapidement dans les premières semaines pour atteindre un maximum entre 8 et 12 semaines d'exposition. Puis, il décroît rapidement jusqu'à 20 semaines, pour se stabiliser jusqu'à la fin de l'exposition. La dissolution sélective du zinc, si elle reste effective sur toute la durée, est donc particulièrement importante dans les premières semaines d'exposition. L'apparition d'un maximum sur la courbe de $Z_r = f(t)$ peut apparaître surprenante. En effet, on s'attend plutôt à une dézincification maximale au début de l'exposition lorsque le zinc et le cuivre sont tous deux présents en surface, puis à une diminution continue de Z_r dans le temps au fur et à mesure de la perte de zinc dans l'alliage et de la présence de cuivre dans la couche de corrosion. Herting a mis récemment en évidence ce même phénomène lors de la corrosion d'un laiton CuZn20 en atmosphère urbaine. Lors d'une exposition de deux années, la dézincification passe par un

maximum après 7 à 10 mois [151]. Aucune explication n'est apportée à l'heure actuelle pour justifier ce phénomène.

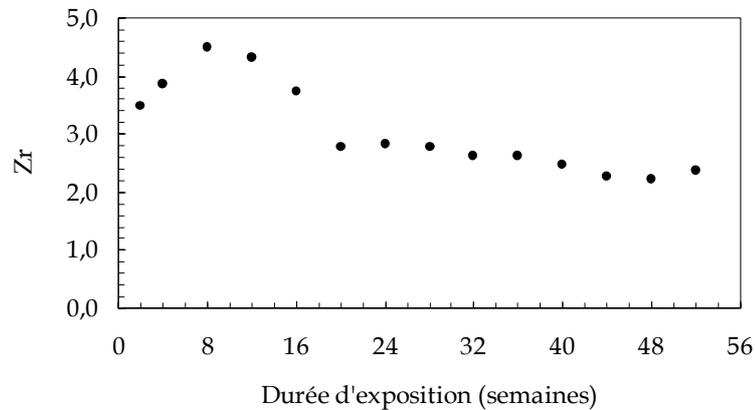


Figure 3-20 : Evolution avec le temps du facteur de dészincification Z_r du laiton CuSn3Zn9.

III-1-3. Comparaison entre la vitesse de corrosion et les quantités de cuivre lessivé

Le tableau 3-9 présente les vitesses de corrosion (V_{corr}) sur la face (FS) et les quantités annuelles de métal lessivé (Q_L) pour les trois alliages de cuivre. La quantité de métal entraîné par les pluies reste toujours très inférieure à la quantité globale de substrat corrodé. Dans le cas d'un métal pur, par exemple le cuivre, ces deux valeurs sont reliées par la relation suivante :

$$R_{\text{Corr}}(\text{Cu}) = Q_L(\text{Cu}) + M(\text{Cu}) \quad (\text{iii-3})$$

où $M(\text{Cu})$ (en $\text{g.m}^2.\text{an}^{-1}$) représente la quantité de cuivre présent dans la couche de corrosion adhérente par unité de surface et par an. Le rapport Q_L/V_{corr} informe ainsi sur la proportion de métal emporté par les pluies par rapport à la totalité de substrat corrodé. La vitesse de corrosion étant décroissante dans le temps et les quantités de métal lessivé demeurant quant à elles constantes, il en résulte que le rapport Q_L/V_{corr} augmente inévitablement avec le temps d'exposition (tableau 3-9).

D'après ces résultats, il apparaît que plus le matériau a une cinétique de corrosion élevée, plus la proportion de substrat lessivé est faible. En effet après une année d'exposition, le rapport Q_L/V_{corr} est de 12,6% pour le cuivre et de 24% et 16,2% respectivement pour CuSn9 et CuSn3Zn9.

Après une année d'exposition, la proportion de cuivre lessivé dans la couche de corrosion est du même ordre de grandeur pour le cuivre et le bronze CuSn3Zn9. En revanche, la proportion de cuivre solubilisé dans la patine est beaucoup plus importante sur CuSn9 (deux fois plus élevée). La proportion de phases solubles est donc plus importante dans la couche de

corrosion de CuSn9 que dans celle du cuivre. Ceci est cohérent avec les analyses de la couche de corrosion puisque celles-ci ont démontré que cette patine est particulièrement riche en sulfate de cuivre comparativement à la patine du cuivre pur. Des travaux antérieurs ont montré que dans le cas du cuivre, les produits de corrosion solubilisés par les pluies étaient majoritairement des sulfates [133].

Durée (ans)	V_{corr} (g. m ⁻² .an ⁻¹)		Q_L (g. m ⁻² .an ⁻¹)	Q_L / V_{corr} (%)	
	[0 - 1]	[1 - 2,2]		[0 - 1]	[1 - 2,2]
Cu	13,8	5,6	1,74	12,6	38,0
CuSn9	7,0	4,3	1,68 (Cu)	24 (Cu)	46,9 (Cu)
CuSn3Zn9	10,5	4,3	1,36 (Cu)	12,9 (Cu)	38 (Cu)
			0,35 (Zn)	3,3 (Zn)	9,8 (Zn)

Tableau 3-9 : Vitesse de corrosion (V_{corr}) sur la face (FS) et quantités annuelles de métal lessivé (Q_L) pour les trois alliages de cuivre.

Lors de la deuxième année d'exposition, les rapports (Q_L/V_{corr}) des trois matériaux augmentent fortement (d'environ 95 % pour CuSn9 et 200 % pour Cu et CuSn3Zn9). Notons également un rapprochement des rapports Q_L/V_{corr} des trois matériaux. Les différences de proportions de métaux lessivés de la couche de corrosion avec la durée d'exposition indiquent que pendant les premiers temps d'exposition la majeure partie des métaux oxydés participe à la formation de la couche de corrosion adhérente tandis que sur des temps plus longs, la quantité des métaux entraînés par les pluies est très importante par rapport à la quantité de métaux oxydés.

III-4. DISCUSSION DES RESULTATS

III-4-1. Influence des éléments d'alliages sur la corrosion des alliages

Les résultats obtenus indiquent qu'il n'est pas possible de prédire les quantités d'éléments d'alliages entraînés par les pluies en additionnant les quantités lessivées sur les métaux purs correspondant proportionnellement à la concentration des éléments dans l'alliage. Il est possible de généraliser l'effet d'un élément sur la corrosion d'un alliage suivant deux types de comportement extrêmes :

- Soit l'interaction de cet élément avec l'environnement conduit à la formation de produits de corrosion adhérents et non solubles par les pluies, donc protecteurs. Dans ce cas la dissolution de la matrice métallique diminuera probablement avec la durée d'exposition et également lorsque les proportions de cet élément augmentent.

- Soit les produits de corrosion de cet élément sont solubles dans l'eau ou conduisent à une corrosion galvanique avec la matrice, et dans ce cas la vitesse de dissolution de l'alliage augmente avec la teneur de cet élément.

Dans le cas présent, les éléments d'alliages présents dans les deux bronzes semblent avoir des comportements très différents sur la dissolution de l'alliage par les pluies.

III-4-1-1. Influence de l'étain

Le rôle inhibiteur de l'étain est clairement mis en évidence avec l'alliage CuSn9. Comparativement au cuivre, la vitesse de corrosion de CuSn9 est deux fois plus faible et la couche de corrosion adhérente reste relativement peu épaisse tout au long de l'exposition. L'étain, élément moins noble que le cuivre, se corrode rapidement en formant des amas d'oxyde stannique adhérents et insolubles, et a priori protecteurs. Ces amas d'oxyde d'étain jouent le rôle de barrière de diffusion pour les espèces réactives dans la couche de corrosion. Plus la durée d'exposition sera importante et plus le nombre et/ou la taille de ces amas sera important et l'effet protecteur ainsi renforcé. La croissance de la couche, et donc la vitesse de corrosion, se trouvera limitée d'autant plus fortement et d'autant plus rapidement que la teneur en étain sera importante dans l'alliage. Ces observations sont en accord avec le modèle de Robbiola et al prévoyant la formation d'une couche de corrosion riche en étain bloquant la diffusion des espèces réactives [89].

Les résultats ont montré que les produits de corrosion de l'étain n'étaient pas lessivés par les pluies et que l'étain n'avait pas d'effet direct, positif ou négatif, sur la vitesse de dissolution du cuivre dans le substrat comparativement à celle du cuivre pur. Cependant un effet négatif indirect existe puisque l'étain favorise la formation d'espèces solubles dans la couche de

corrosion, notamment de sulfates et hydroxy-sulfates de cuivre au détriment de l'oxyde Cu_2O . La proportion importante de phases solubles dans la couche de corrosion semble ainsi être à l'origine des quantités importantes de cuivre solubilisé malgré la faible vitesse de corrosion de l'alliage. La forte masse de patine adhérente constatée sur la face non lessivée (FI) de ce bronze s'explique ainsi par la nature des produits de corrosion. Pour une même proportion de cations de cuivre dans la couche de corrosion, les patines riches en sulfate et hydroxy-sulfate ont en effet une masse bien plus importante que celles riches en Cu_2O .

On peut supposer à ce stade de l'étude que l'étain agit comme un catalyseur dans le mécanisme d'oxydation du SO_2 solubilisé dans l'électrolyte formé par l'eau en surface des échantillons.

Il est important de noter que le mécanisme de corrosion proposé ne permet pas d'expliquer pourquoi les quantités de cuivre lessivé sur cet alliage restent importantes et surtout constantes dans le temps alors qu'elles devraient au contraire décroître dans le temps, dans l'hypothèse de la formation d'une barrière de diffusion par l'oxyde stannique. Des temps d'exposition plus long pourraient peut être apporter des informations complémentaires. Cependant, les résultats de Herting et al sur deux années d'exposition d'un bronze CuSn6 en atmosphère urbaine indiquent que les quantités de cuivre lessivé augmentent très légèrement lors de deuxième année d'exposition [151], ce qui semble contradictoire.

III-4-1-2. *Influence du zinc*

Dans le cas du bronze CuSn3Zn9, le rôle exact du zinc est plus difficile à mettre en évidence. Si l'on admet le rôle inhibiteur de l'étain, il est probable que la diminution de la vitesse de corrosion du bronze CuSn3Zn9 par rapport au cuivre pur soit à associer avec la présence des 3% massique d'étain dans l'alliage. Cette diminution, limitée vu la faible teneur en étain, doit être corrélée avec la formation d'amas d'oxyde stannique dans la couche de corrosion, dont la présence semble freiner la diffusion du cuivre et du zinc.

Malgré la faible teneur en zinc dans l'alliage, la présence d'étain (ajouté dans les laitons pour diminuer la dézincification [146-148, 151, 154]), et des conditions d'exposition atmosphérique a priori non favorables au processus de dézincification, une dissolution préférentielle du zinc est toutefois constatée dans ce travail. Les quantités de zinc lessivé par les pluies sont très importantes comparées à la teneur en zinc de l'alliage et, à l'inverse, celle du cuivre beaucoup plus faible. La vitesse de dézincification de l'alliage est importante dans les premiers stades d'exposition et passe par un maximum entre 8 et 12 semaines d'exposition avant de diminuer et de se stabiliser par la suite. Ce processus de dézincification doit être d'autant plus prononcé que la teneur en zinc est importante dans l'alliage. Herting [151] a observé la dézincification d'un laiton CuZn20 exposé en atmosphère urbaine avec un facteur Z_r

environ trois fois plus important que celui déterminé dans ce travail. Cette forte dissolution sélective du zinc dans les premiers mois d'exposition pourrait expliquer la forte cinétique de corrosion constatée sur l'alliage ternaire comparativement au binaire. De même, la stabilisation du facteur de dézincification pour des temps plus longs peut être corrélée à la forte diminution de la cinétique de l'alliage entre la première et la deuxième année.

En ce qui concerne la couche de corrosion, la présence du zinc modifie clairement la nature des produits formés. En effet, la brochantite, phase systématiquement présente dans les patines du cuivre, est absente dans le cas des alliages CuSn3Zn9 et CuZn33. Pour l'alliage CuZn33, Cu_2O est le seul produit de corrosion du cuivre. En ce qui concerne le bronze, seule la posnjakite, composé précurseur de la brochantite, est détectée dans la patine. Ces observations nous permettent de penser que le zinc, en faible teneur dans l'alliage, empêche la formation de brochantite en stabilisant la posnjakite. Une teneur plus importante en zinc semble empêcher toute formation de sulfate de cuivre, le zinc étant attaqué préférentiellement.

III-4-2. Influence de quelques paramètres extérieurs sur le runoff

III-4-2-1. Influence du pH

D'après le modèle prédictif de la vitesse de dissolution du cuivre par les pluies de Odnevall Wallinder et al (relation iii-2), un pH acide des pluies est un facteur aggravant.

Le pH des eaux de pluie récoltées après ruissellement sur chacun de nos matériaux est représenté sur la figure 3-15 pour chaque point de prélèvement avec le volume d'eau moyen correspondant. On notera que les fluctuations de pH ne sont pas associées aux volumes de précipitations et donc à des effets de concentration ou de dilution.

L'étain se différencie des autres matériaux par des fluctuations et des valeurs de pH semblables à celles du matériau inerte et avec un pH moyen identique (pH=4,7). Ceci conforte une fois de plus l'idée que les eaux de pluies ruissellent sur l'étain sans aucune interaction avec la surface corrodée.

A l'inverse, les eaux de ruissellement du cuivre, du zinc et des alliages sont beaucoup moins acides que les pluies avec des valeurs moyennes très proches comprises entre 5,8 et 6,0. Ces valeurs sont celles couramment mesurées dans ce type d'étude [125, 131]. Cet écart avec l'eau de l'échantillon inerte traduit l'interaction entre les eaux de pluies et les surfaces corrodées, conduisant d'une part à la solubilisation de certaines espèces et d'autre part à la formation de produits de corrosion. Compte tenu du pH des pluies et des volumes de précipitation, la solubilisation des produits de corrosion du cuivre (sulfates et hydroxy-sulfates)

et du zinc (sulfates, hydroxy-sulfates et hydroxy-carbonates) semble procurer un pouvoir tampon aux eaux de ruissellement.

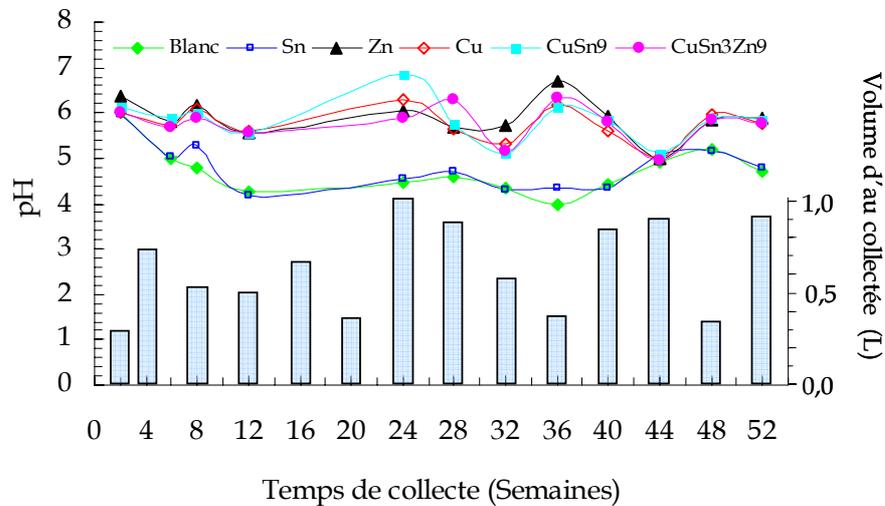


Figure 3-21 : Courbes de variation du pH des eaux de pluies ruisselant sur nos matériaux durant la période d'exposition, l'histogramme montre les quantités d'eaux récoltées pour la même période.

III-4-2-2. Influence de la teneur en SO_2

La relation (iii-1), établissant une corrélation linéaire entre l'épaisseur équivalente R de métal lessivée par les pluies pour le zinc pur et la teneur en SO_2 , peut être convertie sous la forme :

$$Q_L(Zn)(g\ m^{-2}\ an^{-1}) = 1,357 + 0,164 \times [SO_2] \quad (iii-4)$$

L'application de ce modèle à la concentration moyenne de SO_2 (en $\mu g.m^{-3}$) de cette étude nous permet de calculer une quantité annuelle de zinc lessivé d'environ $Q_L(Zn) = 2,72\ g.m^{-2}.an^{-1}$, valeur supérieure à la valeur expérimentale ($2,05\ g.m^{-2}.an^{-1}$).

Concernant le cuivre pur, si nous utilisons le modèle prédictif (relation iii-2) établi par Odnevall Wallinder et al [65], nous obtenons une valeur calculée $Q_L(Cu) = 2,02\ g.m^{-2}.an^{-1}$ qui est également supérieure à la valeur expérimentale ($1,74\ g.m^{-2}.an^{-1}$). L'auteur de cette corrélation indique que la prédiction est meilleure dans les atmosphères dont la concentration en SO_2 est inférieure à $3\ \mu g.m^{-3}$, ce qui pourrait expliquer qu'il ne fonctionne pas pour notre cas, mais ce qui relativise également l'utilisation de ce modèle.

Puisque les produits de corrosion du cuivre solubilisés par les pluies sont majoritairement des sulfates [37], une pollution plus prononcée en dioxyde de soufre sur un site conduira à la formation de plus de sulfate dans la couche de corrosion et finalement à une perte de métal plus

importante dans les environnements à forte précipitation. Cependant, la formation de sulfate ne peut pas se restreindre à la teneur en SO_2 puisque plusieurs travaux ont montré l'effet de synergie existant entre le SO_2 et O_3 sur la formation de sulfates sur le cuivre le nickel et le zinc [155-157]. Une corrélation faisant intervenir la teneur en O_3 et en SO_2 serait sans doute plus appropriée. Malheureusement, les données environnementales sont souvent incomplètes dans la littérature et les teneurs en ozone rarement indiquées.

CONCLUSIONS DU CHAPITRE

Cette étude portant sur la corrosion des alliages CuSn9, CuSn3Zn9 et CuZn33 a permis de comprendre l'influence de plusieurs paramètres sur la nature des produits de corrosion formés dans une atmosphère urbaine ainsi que sur la quantité de métaux entraînés par la pluie et rejetés dans la nature.

Concernant les produits de corrosion formés sur ces matériaux, les éléments d'alliages sont déterminants dans la composition de la couche de corrosion. Ainsi, la présence de l'étain dans le bronze CuSn9 semble réduire la quantité de cuprite dans la couche de corrosion et à l'inverse augmenter celle des sulfates comparativement à ce qui est observé sur le cuivre pur. De même, le zinc présent dans le bronze CuSn3Zn9 conduit manifestement à la stabilisation de la posnjakite, empêchant la formation de brochantite. En revanche, il se forme un hydroxy-sulfate de zinc ($Zn_4(OH)_6SO_4 \cdot 5H_2O$). Ce dernier composé et la cuprite sont les principaux produits de corrosion formés sur l'alliage, plus riche en zinc, CuZn33.

Malgré la faible teneur en zinc du bronze CuSn3Zn9, un phénomène de dézincification a été observé. Ce phénomène ne se limite donc pas aux laitons riches en zinc tel que CuZn33 étudié dans ce travail. Nos résultats montrent l'absence de toute dissolution sélective de l'étain dans les deux bronzes.

Dans le cas des deux bronzes, la spectroscopie Mössbauer permet l'identification de l'oxyde stannique, probablement hydraté, comme unique composé d'étain présent dans la couche de corrosion. L'analyse Mössbauer, dans ses deux modes, exclut dans une première approche la présence de composé d'étain (II) en quantité détectable. En effet, comme nous l'avons montré dans le cas de l'étain pur où nous avons établi la présence d'un composé d'étain (II), cette technique utilisée à basse température est capable de détecter ce type de composés même à très faible quantité.

Les résultats de la variation de masse des échantillons, la nature de produits de corrosion, les vitesses de corrosion et la dissolution des métaux par les pluies concordent pour montrer que l'étain joue le rôle d'inhibiteur de corrosion dans l'alliage CuSn9. Ceci grâce à la formation d'amas d'oxyde stannique dans la couche de corrosion réduisant significativement la diffusion d'espèces réactives et par conséquent la vitesse de corrosion. La présence de l'étain ne réduit cependant pas la quantité de cuivre dissous par les pluies en raison de la formation préférentielle, probablement catalysée par l'étain, de composés de cuivre solubles.

Dans le cas du bronze CuSn3Zn9, les différents résultats obtenus dans ce travail indiquent que la présence de zinc est responsable de la cinétique de corrosion relativement élevée pendant les premiers temps d'exposition, en raison de la forte dissolution sélective dont il est sujet dans

l'alliage. Une fois cette dissolution préférentielle stabilisée, entre la première et la deuxième année d'exposition, la cinétique de corrosion décroît fortement et devient identique à celle du binaire. Le zinc semble donc avoir un impact sur la cinétique de corrosion uniquement pendant les premiers stades de l'exposition.

L'impact de l'exposition directe aux précipitations a été étudié dans le cas des deux bronzes. Deux comportements peuvent être distingués : d'une part le bronze CuSn3Zn9, qui se corrode légèrement plus vite lorsqu'il est directement exposé aux pluies (FS) que dans le cas inverse (FI). D'autre part le bronze CuSn9, plus riche en étain, qui au contraire montre une vitesse de corrosion plus importante de la face protégée des pluies (FI). Cette particularité semble liée à la présence de l'étain puisque elle est également observée sur des échantillons d'étain exposés dans les mêmes conditions.

Les quantités de métaux entraînés par les pluies ont été déterminées. On constate que la quantité d'étain dissoute, utilisé pur ou en alliage, est négligeable. La quantité de cuivre dissoute dépend des éléments d'alliage, elle est significativement réduite par la présence de zinc tandis que la présence de l'étain ne semble l'augmenter.

REFERENCES

- [1] **J. C. Hudson, J. F. Stanners and R. A. E. Hooper**, *Ferrous metals and alloys*, in "Corrosion: metal & metal/environment reactions" Butterworth Heinemann (1994) Oxford,
- [2] **I. Matsuchima**, *Carbon steel atmospheric corrosion*, in "Uhlig's Corrosion Handbook" John Wiley & Sons, INC. (2000) NEW YORK, 515-67.
- [3] **T. Murata**, *Carbon steel atmospheric corrosion*, in "Uhlig's Corrosion Handbook" John Wiley & Sons, INC. (2000) NEW YORK, 567-80.
- [4] **R. E. Lobnig and C. A. Jankoski**, *Atmospheric corrosion of copper in the presence of acid ammonium sulfate particles*, J. Electrochem. Soc 145 (1998) 946-56.
- [5] **E. Mattsson and R. Holm**, *Atmospheric corrosion of copper and its alloys*, John Wiley, (1982) New York.
- [6] **I. Odnevall Wallinder and C. Leygraf**, *Atmospheric corrosion of copper in rural atmosphere*, J. Electrochem. Soc 142 (1995) 3682-89.
- [7] **D. W. Rice, P. Peterson, E. B. Rigby et al**, *Atmospheric corrosion of copper and silver*, J. Electrochem. Soc 128 (1981) 275-84.
- [8] **I. R. Scholes and W. R. Jacob**, *Atmospheric corrosion of copper and copper-base alloys during twenty years' exposure in a marine and an industrial environment*, Journal of the Institute of Metals 98 (1970) 272-80.
- [9] **T. T. M. Tran, C. Fiaud, E. M. M. Sutter et al**, *The atmospheric corrosion of copper by hydrogen sulphide in underground conditions*, Corrosion Science 45 (2003) 2787-802.
- [10] **P. T. Gilbert**, *Copper and copper alloys*, in "Corrosion: metal & metal/environment reactions" Butterworth Heinemann (1994) Oxford, 4:38-4:75.
- [11] **G. W. Kammlott, J. P. Franey and T. E. Graedel**, *Atmospheric sulfidation of copper alloys*, J. Electrochem. Soc 131 (1984) 511-15.
- [12] **S. P. Sharma**, *Atmospheric corrosion of silver, copper and nickel - Environmental test*, J. Electrochem. Soc 125 (1978) 2005-11.
- [13] **J. Tidblad**, *Atmospheric corrosion of Ni, Cu, Ag and Sn by acidifying pollutants in sheltered environments*, Doctoral thesis (1994) Royal Institute of Technology (KTH), Stockholm.
- [14] **C. A. C. Sequeira**, *Corrosion of copper and copper alloys*, in "Uhlig's Corrosion Handbook" John Wiley & Sons, INC. (2000) NEW YORK, 729-58.
- [15] **T. R. Murphy**, *Tin and tinsplate*, in "Uhlig's Corrosion Handbook" John Wiley & Sons, INC. (2000) NEW YORK, 853-62.
- [16] **S. C. Britton**, *Tin and tin alloys*, in "Corrosion: metal & Metal/Environment Reactions" Butterworth Heinemann (1994) Oxford,
- [17] **C. Chiavari, K. Rarhmouni, H. Takenouti et al**, *Composition and electrochemical properties of natural patinas of outdoor bronze monuments*, Electrochim. Acta. 52 (2007) 7760-69.
- [18] **N. D. Meeks**, *Tin-rich surfaces on bronze*, Archaeometry 28 (1986) 133-62.

- [19] **M. Pernot**, Forming bronze by plastic deformation around the 1st millennium BC in Western Europe, Thermomechanical processing of steel, J.J. Jonas Symposium (2000) Montreal, 615-25.
- [20] **S. C. Britton**, *Tin versus corrosion*, Tin research institut, (??)
- [21] **C. B. Lee, C. W. Yang and Y. E. Shin**, *Intermetallic compound layer formation between Sn-3,5 mass%Ag*, J. Mater. Sci. 14 (2003) 487-93.
- [22] **K. H. Prakash and T. Sritharan**, *Interface reaction between copper and molten tin-lead solders*, Acta Materialia 49 (2001) 2481-89.
- [23] **M. Pourbaix**, Atlas d'équilibre électrochimiques, Gauthier-Villars (1963) Paris.
- [24] **E. Deltombe, N. De Zoubov and M. Pourbaix**, *Technical Report*, Centre Belge d'Etude de la Corrosion, N° 27 (1955)
- [25] **D. J. Maykuth and W. B. Hampshire**, *Corrosion of Tin and Tin Alloys*, in
- [26] **B. N. Stirrup and N. A. Hampson**, *Electrochemical reactions of tin in aqueous electrolytic solutions*, Surf. Tech. 5 (1977) 429-62.
- [27] **I. A. Ammar, S. Darwish, M. W. Khalil et al**, *A review on the electrochemistry of tin*, Mater. Chem. Phys. 21 (1989) 1-47.
- [28] **D. R. Gabe**, *Mixed oxide films on tin*, Surf. Tech 5 (1977) 463-78.
- [29] **M. Shibuya, K. Endo and H. Sano**, *Analysis of tin corrosion products using conversion electron Mössbauer spectroscopy, transmission Mössbauer spectroscopy and X-ray diffractometry*, Bull. Electrochem. Soc. Jap. 51 (1978) 1363-67.
- [30] **I. De Ryck, E. Van Biezen, K. Leyssens et al**, *Study of tin corrosion: the influence of alloying elements*, Journal of Cultural Heritage 5 (2004) 189-95.
- [31] **N. Greenwood and A. Earnshaw**, *Chemistry of the Elements*, Butterworth-Heinemann, 2 edition (1997) London.
- [32] **B. X. Huang, P. Tornatore and Y.-S. Li**, *IR and Raman spectroelectrochemical studies of corrosion films on tin*, Electrochim. Acta. 46 (2000) 671-79.
- [33] **S. Jouen, B. Hannoyer and O. Piana**, *Non destructive surface analysis applied to atmospheric corrosion of tin*, Surf. Interf. Anal. 34 (2002) 192-96.
- [34] **W. H. Finkelday**, *Report of subcommittee VI on atmospheric corrosion of non-ferrous metals and alloys*, ASTM, (1943) 137-54.
- [35] **G. O. Hiers and E. J. Minarick**, *Symposium on the Atmospheric Corrosion of Non-ferrous Metals*, ASTM, N° 175 (1956) 00-00.
- [36] **J. N. Friend**, *The relative corrodibilities of ferrous and non-ferrous metals and alloys*, J. Inst. Met. 48 (1932) 109.
- [37] **S. Jouen**, *Corrosion du cuivre, du nickel et de l'étain au contact de polluants atmosphériques*, Thèse de Doctorat (2000) Université de Rouen.
- [38] **G. B. Hoflund and G. R. Corallo**, *Electron-energy-loss study of the oxydation of polycrystalline tin*, Phys. Rev. B 46 (1992) 7110-20.

- [39] **J. A. Taylor, S. M. Merchanta and D. L. Perry**, *Study of the oxidation of gold-tin preforms using x-ray photoelectron spectroscopy*, J. Appl. Phys. 78 (1995) 5356-61.
- [40] **S. Akselrod, M. Pasternak and S. Bukshpan**, *Mössbauer-effect studies of the lattice dynamics of granular tin*, Phys. Rev. B 11 (1975) 1040-44.
- [41] **H. G. Tompkins**, *The interaction of some atmospheric gases with a tin-lead alloy*, J. Electrochem. Soc 120 (1973) 651-54.
- [42] **S. Zakipour and C. Leygraf**, *Evaluation of laboratory tests to simulate Indoor corrosion of electrical contact material*, J. Electrochem. Soc 133 (1986) 21-30.
- [43] **K.-I. Yasuda, S. Umemura and T. Aoki**, *Degradation mechanism in tin- and gold-plated connector contacts*, IEEE Trans. Comp. Hyb. Man. Tech. CHMT-10 (1987) 456-62.
- [44] **T. Sasaki, K. Ryoji, T. Ohtsuka et al**, *Corrosion product of tin in humid air containaing sulfur dioxide and nitrogen dioxide at room temperature*, Corros. Sci. 45 (2003) 847-54.
- [45] **V. Brusica, D. D. Dimilia and R. MacInnes**, *Corrosion of lead, tin and thier alloys*, Corrosion 47 (1991) 509-18.
- [46] **R. O. Ansell, T. Dickinson, A. F. Povey et al**, J. Electrochem. Soc. 124 (1977) 1360.
- [47] **T. Farrell**, *Surface oxides on aluminum, copper, tin, lead, and some of their alloys: an ESCA study* Metal Science 10 (1976) 87-93.
- [48] **Y. Okamoto, W. J. Carter and D. M. Hercules**, *A study of the interaction of Pb-Sn solder with O₂, H₂O, and NO₂ by X-ray photoelectron (ESCA) and Auger (AES) spectroscopy*, Appl. Spectroscopy 33 (1979) 287-93.
- [49] **C. L. Lau and J. Wertheim**, *Oxidation of tin: an ESCA study*, J. Vac. Sci. Technol. 15 (1978) 622.
- [50] **T. Biestek and M. Drys**, *Produkty korozji tworzące się na cynie w różnych środowiskach korozyjnych*, Powłoki Ochr 1 (1981) 5-9.
- [51] **V. S. Peters, R. Paintaske and G. Hecht**, *Elektrografische phaseanalyse von korrosionsschichten auf kupfer und zinn*, Korrosion 18 (1987) 39-50.
- [52] **I. De Ryck, A. Adriaens, P. Storme et al**, *The tin mercury inlay of a cabinet manufactured by Hendrik van Soest: A case study*, e-Preservation Science 1 (2004) 9-14.
- [53] **R. Edwards, R. D. Gillard and P. A. Williams**, *The stabilities of secondary tin minerals: abhurite and its relationships to Sn(II) and Sn(IV) oxides and oxyhydroxides*, Mineral. Mag. 56 (1992) 221-26.
- [54] **W. H. J. Vernon**, *The fogging of nickel*, J. Inst. Metals XLVII (1932) 121-45.
- [55] **W. H. J. Vernon**, *Second experimental report to the atmospheric Corrosion Research Committee*, Trans. Faraday Soc. 23 (1927) 113-83.
- [56] **W. H. J. Vernon and L. Whitby**, *The open-air corrosion of copper. A chemical study of the surface patina.*, J. Inst. Metals 42 (1929) 181-202.
- [57] **W. H. J. Vernon and L. Whitby**, *The open-air corrosion of copper. Part II. - The mineralogical relationships of corrosion products*, J. Inst. Metals 44 (1930) 389-408.
- [58] **H. Leidheiser, A. Vertes, I. Czako-Nagy et al**, *Emission Mössbauer studies of Sn⁴⁺ introduced into corrosion protective coatings by cathodic polarization*, J. Electrochem. Soc. 134 (1987) 823-25.

- [59] **K. T. Kim, Y. Maeda and Y. Tsujino**, *Assessment of the effect of air pollution on material damages in Northeast Asia*, Atmospheric Environment 38 (2004) 37-48.
- [60] **J. Tidblad, V. Kucera, F. Samie et al**, *Exposure programme on atmospheric corrosion effects of acidifying pollutants in tropical and subtropical climates*, Water Air Soil Pollut: Focus 7 (2007) 241-47.
- [61] **Data**, Handbook of corrosion, ASM Inter., (1990)
- [62] **D. De la Fuente, J. Simancas and M. Morcillo**, *Morphological study of 16-year patinas formed on copper*, Corrosion Science 50 (2008) 268-85.
- [63] **E. Mattsson**, *Corrosion: an electrochemical problem*, Chem. Tech. 15 (1985) 234.
- [64] **T. E. Graedel**, *Copper patina formed in the atmosphere III, a semi quantitative assessment of rates and constraints*, Corros. Sci. 27 (1987) 741-69.
- [65] **I. Odnevall Wallinder and C. Leygraf**, *A study of copper runoff in an urban atmosphere*, Corros. Sci. 39 (1997) 2039-52.
- [66] **I. Odnevall Wallinder and C. Leygraf**, *Corrosion rates and runoff rates of copper - A comparison*, 14th Inter. Corr. Congress. (1999) Cape Town, South Africa,
- [67] **A. R. Mendoza and F. Corvo**, *Outdoor and indoor atmospheric corrosion non-ferrous metals*, Corros. Sci. 42 (2000) 1123-47.
- [68] **I. Odnevall Wallinder and C. Leygraf**, *the atmospheric corrosion of copper - a multianalytical approach*, 13th Inter. Corr. Congress (1996) Melbourne, Australia,
- [69] **S. Oesch and M. Faller**, *Environmental effects on materials: the effect of the air pollutants SO₂, NO₂, NO and O₃ on the corrosion of copper, zinc and aluminium. A short literature survey and results of laboratory exposures*, Corros. Sci. 39 (1997) 1505-30.
- [70] **A. Krättschmer, W. I. Odnevall and C. Leygraf**, *The evolution of outdoor copper patina*, Corrosion Science 44 (2002) 425-50.
- [71] **H. Strandberg**, *Reactions of copper patina compounds -I. Influence of some air pollutants*, Atmospheric Environment 32 (1998) 3511-20.
- [72] **S. Oesch and P. Heimgartner**, *Environmental effects on metallic materials - Results of an outdoor exposure programme running in Switzerland*, Mat. Corr. 47 (1996) 425-38.
- [73] **W. H. J. Vernon**, *A laboratory study of the atmospheric corrosion of metals. Part I.*, Trans. Faraday Soc. 27 (1931) 255.
- [74] **W. H. J. Vernon, R. S. Hutton, W. S. Patterson et al**, *A laboratory study of the atmospheric corrosion of metals. Discussion*, Trans. Faraday Soc. 27 (1931) 582.
- [75] **UN/ECE International Cooperative Programme on Effect on Materials**, Swedish Corrosion Institute, 5-6, 8
- [76] **J. M. Bastidas, A. Lopez-Delgado, F. A. Lopez et al**, *Characterization of artificially patined layers on artistic bronze exposed to laboratory SO₂ contamination*, J. Mater. Sci. 32 (1997) 129-33.
- [77] **G. Kear, B. D. Barker and F. C. Walsh**, *Electrochemical corrosion of unalloyed copper in chloride media. A critical review*, Corros. Sci. 46 (2004) 109-35.
- [78] **E. Mattsson and R. Holm**, *Copper and copper alloys*, in "ASTM" (1968) 187-210.

- [79] **K. Nassau, A. E. Miller and T. E. Graedel**, *The reaction of simulated rain with copper, copper patina, and some copper compounds*, Corros. Sci. 27 (1987) 703-19.
- [80] **K. P. Fitzgerald, J. D. Nairn and A. Atrens**, *The chemistry of copper patination*, Corrosion Science 40 (1998) 2029-50.
- [81] **H. Strandberg, V. Langer and L. G. Johansson**, *Structure of $Cu_{2.5}(OH)_3SO_4 \cdot 2H_2O$: a novel corrosion product of copper*, Acta Chemica Scandinavica 49 (1995) 5-10.
- [82] **F. Samie, J. Tidblad, V. Kucera et al**, *Atmospheric corrosion effects of HNO_3 Comparison of laboratory-exposed copper, zinc and carbon steel*, Atmospheric Environment 41 (2007) 4888-96.
- [83] **A. Stoch, J. Stoch, J. Gurbiel et al**, *FTIR study of copper patinas in the urban atmosphere*, J. Molec. Struc. 596 (2001) 201-06.
- [84] **R. F. Tylecote**, *Durable materials for sea water: the archaeological evidence*, Inter. J. Naut. Archaeo. Under. Expl. 6.4 (1977) 269-83.
- [85] **L. Soto, J. P. Franey, T. E. Graedel et al**, *On the corrosion resistance of certain ancient chinese bronze artifacts*, Corros. Sci. 23 (1983) 241-50.
- [86] **P. Piccardo, M. R. Pinasco, M. Ienco et al**, 1st Inter. Cong. "Science and technology for safeguard of cultural heritage in Mediterranean Basin" (1995) Catania-Siracusa, Italy,,
- [87] **F. Spoto, E. Ciliberto, G. C. Allen et al**, *Chemical and structural properties of ancient metallic artefacts: multitechnique approach to study of early bronzes*, Br. Corros. J. 35 (2000) 43-47.
- [88] **L. Robbiola and L.-P. Hurtel**, *Nouvelle contribution à l'étude des mécanismes de corrosion des bronzes de plein air : caractérisation de l'altération des bronzes de Rodin*, Mémoire et Etudes Scientifiques Revue de Métallurgie (1991) 809-23.
- [89] **L. Robbiola, J.-M. Blengino and C. Fiaud**, *Morphology and mechanisms of formation of natural patinas on archaeological Cu-Sn alloys*, Corros. Sci. 40 (1998) 2083-111.
- [90] **L. Robbiola and R. Portier**, *A global approach to the authentication of ancient bronzes based on the characterization of the alloy-patina-environment system* J. Cult. Herit. 7 (2006) 1-12.
- [91] **G. M. Ingo, E. Angelini, T. De Caro et al**, *Combined use of GDOES, SEM + EDS, XRD and OM for the microchemical study of the corrosion products on archaeological bronzes*, Appl. Phys. A 79 (2004) 199-203.
- [92] **I. Morselli, E. Bernardi, C. Chiavari et al**, *Corrosion of 85-5-5-5 bronze in natural and synthetic acid rain*, Appl. Phys. A 79 (2004) 363-67.
- [93] **E. Papparazzo and L. Moretto**, *X-ray photoelectron spectroscopy and scanning Auger microscopy studies of bronzes from the collections of the Vatican Museums*, Vacuum 55 (1999) 59-70.
- [94] **T. S. N. Sankara Narayanan, Y. W. Park and K. Y. Lee**, *Fretting corrosion of lubricated tin plated copper alloy contacts: Effect of temperature*, Trib. Inter. doi:10.1016/j.triboint.2007.05.004 (2007)
- [95] **Y. W. Park, T. S. N. Sankara Narayanan and K. Y. Lee**, *Fretting corrosion of tin-plated contacts*, Tribology International 41 (2007) 616-28.
- [96] **Y. W. Park, G. N. K. Ramesh Bapu and K. Y. Lee**, *Studies of tin coated brass contacts in fretting conditions under different normal loads and frequencies*, Surf. Coat. Techn. 201 (2007) 7939-51.

- [97] **C. Perrin and D. Simon**, *Amélioration de la tenue à la corrosion atmosphérique de matériaux utilisés en connectique (nickel doré). Traitements de surface par implantations d'ions*, Comptes Rendus de l'Académie des Sciences - Series IIC - Chemistry 3 (2000) 365-71.
- [98] **E. M. Zidine**, *Etude de la résistance à la corrosion de quelques métaux et alliages susceptibles d'être utilisés en connectique sans traitement de surface préalable*, Thèses de Doctorat (1987) Université Besançon.
- [99] **K. N. Tu**, *Cu/Sn interfacial reactions: Thin-film case versus bulk case*, Mater. Chem. Phys. 46 (1996) 217-23.
- [100] **J. P. Baron, C. Archambault, J. Guinement et al**, *Search for test simulating the environment of industrial atmospheres for contacts and connections*, IEEE Trans. Comp. Hyb. Man. Tech. CHMT-2 (1979) 343-50.
- [101] **G. Laguzzi, L. Luvidi and G. Brunoro**, *Atmospheric corrosion of B6 bronze evaluated by the thin layer activation technique*, Corros. Sci. 43 (2001) 747-53.
- [102] **R. Picciochi, A. C. Ramos, M. H. Mendonca et al**, *Influence of the environment on the atmospheric corrosion of bronze*, J. Appl. Electrochem. 34 . (2004) 989 -95.
- [103] **C. Kleber and M. Schreiner**, *In situ TM-AFM investigations of the influence of zinc and tin as alloy constituents of copper to the early stages of corrosion*, Appl. Surf. Sci. 217 (2003) 294-301.
- [104] **M. Wadsak, T. Aastrup, I. Odnevall Wallinder et al**, *Multianalytical in situ investigation of the initial atmospheric corrosion of bronze*, Corros. Sci. 44 (2002) 791-802.
- [105] **G. P. Cicileo, M. A. Crespo and B. M. Rosales**, *Comparative study of patinas formed on statuary alloys by means of electrochemical and surface analysis techniques*, Corros. Sci. 46 (2004) 929-53.
- [106] **A. Sterling, A. Atrens and I. O. Smith**, *Accelerated atmospheric corrosion of copper and copper alloys*, Br. Corros. J. 25 (1990) 271-78.
- [107] **C. Debiemme-Chouvy, F. Ammeloot and E. M. M. Sutter**, *X-ray photoemission investigation of the corrosion film formed on a polished Cu-13Sn alloy in aerated NaCl solution*, Appl. Surf. Sci. 174 (2001) 55-61.
- [108] **E. Sidot, N. Souissi, L. Bousselmi et al**, *Study of the corrosion behaviour of Cu-10Sn bronze in aerated Na₂SO₄ aqueous solution*, Corros. Sci. 48 (2006) 2241-57.
- [109] **H. Strandberg, L. G. Johansson and O. Lindqvist**, *Atmospheric corrosion of statue bronzes exposed to SO₂ and NO₂*, Mat. Corr. 48 (1997) 721-30.
- [110] **F. Ammeloot, C. Fiaud and E. M. M. Sutter**, *Characterization of the oxide layers on a Cu-13Sn alloy in a NaCl aqueous solution without and with 0.1 M benzotriazole. Electrochemical and photoelectrochemical contributions*, Electrochim. Acta. 44 (1999) 2549-58.
- [111] **K. Rahmouni, S. Joiret, L. Robbiola et al**, *Corrosion and protection of high leaded tin bronze covered with patina in NaHCO₃ + Na₂SO₄ solution simulating acid rain in urban environment*, International Workshop "Advanced Techniques for Energy Sources Investigation and Testing" (2004) Sofia, Bulgaria, P81-P811.
- [112] **M. C. Squarcialupi, G. P. Bernardini, V. Faso et al**, *Characterisation by XPS of the corrosion patina formed on bronze surfaces*, J. Cult. Herit. 3 (2002) 199-204.
- [113] **L. Muresan, S. Varvara, E. Stupnisek-Lisac et al**, *Protection of bronze covered with patina by innocuous organic substances*, Electrochim. Acta. 52 (2007) 7770-79.

- [114] **J. C. D'Ars de Figueiredo Junior, V. de Freitas Cunha Lins and V. Modesto De Bellis**, *Surface characterization of a corroded bronze-leaded alloy in a salt spray cabinet*, Appl. Surf. Sci. 253 (2007) 7104-07.
- [115] **I. Mabile, A. Bertrand, E. M. M. Sutter et al**, *Mechanism of dissolution of a Cu-13Sn alloy in low aggressive conditions*, Corros. Sci. 45 (2003) 855-66.
- [116] **A. P. Pchelnochov, A. V. Polunin, I. K. Marshakov et al**, *Radiometric and Mössbauer study of the corrosion tin-bronze in chloride solutions*, Prot.Met., 22 (1986) 13-19.
- [117] **L. Robbiola, C. Fiaud and S. Pennec**, *New model of outdoor bronze corrosion and its implications for conservation*, ICOM - Committee for conservation (1993) Washington, DC, 796-802.
- [118] **R. F. Tylecote**, *The effect of soil conditions on the long-term corrosion of buried tin-bronzes and copper*, J. Archeo. Sci. 6 (1979) 345-68.
- [119] **B. Clozel, V. Ruban, C. Durand et al**, *Origin and mobility of heavy metals in contaminated sediments from retention and in filtration ponds*, Appl. Geochem. 21 (2006) 1781 -98.
- [120] **I. Odnevall Wallinder, S. Bertling, D. B. Kleja et al**, *Corrosion-induced release and environmental interaction of chromium, nickel and iron from stainless steel*, Water, Air, and Soil Pollution 170 (2006) 17-35.
- [121] **I. Odnevall Wallinder, S. BERTLING, D. B. KLEJA et al**, *Corrosion-induced release and environmental interaction of chromium, nickel and iron from stainless steel*, J. Electrochem. Soc 142 (1995) 3682-89.
- [122] **S. D. Cramer, L. G. Mc Donald and J. W. Spence**, *Effects of acidic deposition on the corrosion of zinc and copper*, in "Corrosion Testing Evaluation" (1990) Philadelphia, 241.
- [123] **W. He**, *Corrosion rates and runoff rates of copper and zinc as roofing materials. A combined field and laboratory study*, Licentiate thesis (2000) Royal Institute of Technology (KTH).
- [124] **C. Karlen, I. Odnevall Wallinder, D. Heijerick et al**, *Runoff rates, chemical speciation and bioavailability of copper released from naturally patinated copper*, Environmental Pollution 120 (2002) 691-700.
- [125] **S. Bertling, I. Odnevall Wallinder, C. Leygraf et al**, *Occurrence and fate of corrosion-induced zinc in runoff water from external structures*, Sci.Tot. Environ. 367 (2006) 908-23.
- [126] **I. Odnevall Wallinder, B. Bahar, C. Leygraf et al**, *Modelling and mapping of copper runoff for Europe*, J. Environ. Monit 9 (2007) 66.
- [127] **J. Sandberg, I. Odnevall Wallinder, C. Leygraf et al**, *Corrosion-induced copper runoff from naturally and pre-patinated copper in a marine environment*, Corros. Sci. 48 (2006) 4316-38.
- [128] **S. A. Matthes, S. D. Cramer, S. J. Bullard et al**, *Atmospheric corrosion and precipitation runoff from zinc and zinc alloy surfaces*, Albany Research Center, DOE/ARC-03-003 (2003) 1-9.
- [129] **I. Odnevall Wallinder, J. Lu, S. Bertling et al**, *Release rates of chromium and nickel from 304 and 316 stainless steel during urban atmospheric exposure. A combined field and laboratory study*, Corrosion Science 44 (2002) 2303-19.
- [130] **I. Odnevall Wallinder, C. Leygraf, C. Karlen et al**, *Atmospheric corrosion of zinc-based materials: runoff rates, chemical speciation and ecotoxicity effects*, Corros. Sci. 43 (2001) 809-16.

- [131] **A. Belghazi, S. Bohm, J. H. Sullivan et al**, *Zinc runoff from organically coated galvanised architectural steel*, *Corrosion Science* 44 (2002) 1639-53.
- [132] **I. Odnevall Wallinder and C. Leygraf**, *Seasonal variations in corrosion rate and runoff rate of copper roofs in an urban and a rural atmospheric environment*, *Corros. Sci.* 43 (2001) 2379-96.
- [133] **S. Jouen, B. Hannyer, A. Barbier et al**, *A comparison of runoff rates between Cu, Ni, Sn and Zn in the first steps of exposition in a French industrial atmosphere*, *Mater. Chem. Phys.* 85 (2004) 73-80.
- [134] **S. Bertling, F. Degryse, I. Odnevall Wallinder et al**, *Model studies of corrosion-induced copper runoff fate in soil*, *Environ. Toxicol. Chem* 25 (2006) 683-91.
- [135] **I. Odnevall Wallinder, P. Verbiest, W. He et al**, *Effects of exposure direction and inclination on the runoff rates of zinc and copper roofs*, *Corros. Sci.* 42 (2000) 1471-87.
- [136] **K. N. Buck, J. R. M. Ross, A. R. Flegal et al**, *A review of total dissolved copper and its chemical speciation in San Francisco Bay, California*, *Environ. Research* 105 (2007) 5-19.
- [137] **D. G. Heijerick, C. R. Janssen, C. Karlen et al**, *Bioavailability of zinc in runoff water from roofing materials*, *Chemosphere* 47 (2002) 1073-80.
- [138] **T. Lukkari, M. Aatsinki, A. Vaisanen et al**, *Toxicity of copper and zinc assessed with three different earthworm tests*, *Applied Soil Ecology* 30 (2005) 133-46.
- [139] **X. Zhang, W. He, I. Odnevall Wallinder et al**, *Determination of instantaneous corrosion rates and runoff rates of copper from naturally patinated copper during continuous rain events*, *Corros. Sci.* 44 (2002) 2131-51.
- [140] **W. He, I. Odnevall Wallinder and C. Leygraf**, *A laboratory study of copper and zinc runoff during first flush and steady-state conditions*, *Corros. Sci.* 43 (2001) 127-46.
- [141] **S. Jouen, M. Jean and B. Hannyer**, *Simultaneous copper runoff and copper surface analysis in an outdoor area*, *Surf. Interf. Anal.* 30 (2000) 145-48.
- [142] **I. Odnevall Wallinder, P. Verbiest, W. He et al**, *The influence of patina age and pollutant levels on the runoff rate of zinc from roofing materials*, *Corros. Sci.* 40 (1998) 1977-82.
- [143] **S. Jouen and B. Hannyer**, *Influence des polluants atmosphériques SO₂ et NO₂ sur la formation des patines de cuivre*, CNRIUT (1999) Aix-en-Provence, France, 525-36.
- [144] **M. Lenglet, J. Lopitiaux, C. Leygraf et al**, *Analysis of corrosion products formed on copper in Cl₂/H₂S/NO₂ exposure*, *J. Electrochem. Soc* 142 (1995) 3690-96.
- [145] **J. Kasperek and M. Lenglet**, *Identification of thin films on zinc substrates by FTIR and Raman spectroscopy*, *La Revue de Métallurgie* (1997) 713-19.
- [146] **D. D. Davies**, *A note on the dezincification of brass and the inhibiting effect of elemental additions*, *Copper Development Association Inc.*, 7013-0009 (1993) 1-9.
- [147] **P. A. Schweitzer**, *Atmospheric corrosion*, in "Corrosion Engineering Handbook" (1996) 23-33.
- [148] **H. H. Uhlig and R. W. Revie**, *Corrosion and corrosion control*, (1984) New York.
- [149] **M. T. Sougrati, S. Jouen and B. Hannyer**, *Application of Mössbauer Spectroscopy to the study of tin atmospheric corrosion*, *Eurocorr* (2004) Nice, France,

- [150] **M. T. Sougrati, S. Jouen and B. Hannoyer**, Etude de la corrosion atmosphérique de l'étain et d'un bronze CuSn9 par spectroscopie Mössbauer, CNRIUT (2005) Rouen, 407.
- [151] **G. Herting, S. Goidanich, I. Odnevall Wallinder et al**, *Corrosion-induced release of Cu and Zn into rainwater from brass, bronze and their pure metals. A 2-years field study*, Environ. Monit. Assess. 144 (2007) 455-61.
- [152] **S. D. Cramer and L. G. McDonald**, *Atmospheric factors affecting the corrosion of zinc, galvanised steel, and copper*, in "Corrosion Testing and Evaluation" (1990) Philadelphia, 241-59.
- [153] **K. K. Marshaakov, V. P. Bogdanov and S. M. Aleikina**, Rus. J. Phys. Chem. 38 (1964) 960.
- [154] **S. Sohn and T. Kang**, *The effects of tin and nickel on the corrosion behavior of 60Cu-40Zn alloys*, J. Alloy. Comp. 335 (2002) 281-89.
- [155] **H. Strandberg and L. G. Johansson**, *Role of O₃ in the atmospheric corrosion of copper in the presence of SO₂*, J. Electrochem. Soc 144 (1997) 2334-42.
- [156] **S. Zakipour, J. Tidblad and C. Leygraf**, *Atmospheric Corrosion Effects of SO₂, NO₂, and O₃*, J. Electrochem. Soc 144 (1997) 3513-17.
- [157] **S. Zakipour, J. Tidblad and C. Leygraf**, *Atmospheric corrosion effects of SO₂ and O₃ on laboratory-exposed copper*, J. Electrochem. Soc 142 (1995) 757-60.

Conclusion Générale

L'ensemble des travaux entrepris dans le cadre de cette thèse avait notamment pour objectif d'améliorer les capacités d'analyse du laboratoire par spectroscopie Mössbauer dans le contexte bien spécifique de l'étain et ses composés. Si cet objectif a pour cible prioritaire l'étude de la corrosion atmosphérique des métaux et alliages cela ne doit pas occulter d'autres ouvertures avec, d'autres domaines sollicitant l'étain, d'autres applications dans le domaine des matériaux nécessitant l'étude d'une surface à basse température. Ces travaux ont été organisés en trois parties dont voici respectivement les principales conclusions :

- L'étude de plusieurs produits de corrosion de l'étain a été entreprise par spectroscopie Mössbauer sur un large domaine de température. Ainsi nous avons déterminé les paramètres hyperfins et les facteurs Lamb-Mössbauer de différents oxydes, sulfates et chlorures d'étain entre 15 et 300 K. La connaissance de ces paramètres permet à présent une caractérisation plus fine de ces phases et une approche quantitative dans les couches de corrosion. Outre les produits de corrosion, différents alliages Cu-Sn ont été également étudiés afin d'acquérir des données relatives aux substrats. Pour les composés étudiés, les paramètres hyperfins sont très sensibles à la structure électronique. En ce qui concerne le facteur Lamb-Mössbauer, une forte dispersion des valeurs est constatée entre les composés étudiés, ainsi qu'une dépendance très nette vis-à-vis de la taille des particules analysées. C'est cette sensibilité qui fait de la spectroscopie Mössbauer une technique très intéressante dans la caractérisation des produits de corrosion de l'étain. Les facteurs Lamb-Mössbauer obtenus, très différents d'un composé à un autre, et plutôt faibles, justifient l'utilisation de l'analyse à basse température afin d'améliorer la résolution ainsi que les limites de détection.

- Afin d'optimiser l'analyse directe de la surface, soit de permettre une analyse Mössbauer en mode CEMS à basse température, nous avons construit un détecteur à gaz adaptable sur un système cryogénique commercial. L'utilisation de cet instrument est à présent optimisée entre 41 et 300 K. L'influence de plusieurs paramètres tels que l'étanchéité, la nature et la pression du gaz ainsi que la tension appliquée a été étudiée. L'étanchéité du détecteur se révèle être le facteur primordial pour garantir un fonctionnement stable du détecteur à basse température et le choix des matériaux de construction a donc été fait en ce sens. Les autres paramètres sont également déterminants pour les performances de fonctionnement. En revanche, nous avons montré que la réponse du détecteur est peu dépendante de la température d'analyse.

- L'étude de la corrosion atmosphérique de plusieurs matériaux menée en site urbain a permis d'apporter des éléments de réponse sur le rôle des éléments d'alliage dans la corrosion atmosphérique des bronzes, et sur la perte des éléments d'alliage suite à la solubilisation partielle de la couche de corrosion par les pluies.

Concernant les produits de corrosion formés sur ces matériaux, les éléments d'alliages sont déterminants dans la composition de la couche de corrosion. Ainsi, l'étain joue d'une part le rôle d'inhibiteur de corrosion dans l'alliage CuSn9 grâce à la formation d'oxyde stannique réduisant significativement la vitesse de corrosion, et semble favoriser d'autre part la formation de sulfates de cuivre dans la couche de corrosion au détriment de la cuprite comparativement à ce qui est constaté sur le cuivre pur. Dans le cas du bronze CuSn3Zn9, il est difficile de quantifier la contribution des éléments d'alliages sur la diminution de cinétique de corrosion constatée par rapport au cuivre. Néanmoins, il semble que la présence du zinc réduise fortement la formation de la brochantite dans la couche de corrosion probablement en stabilisant la posnjakite. En plus des composés du cuivre, l'hydroxy-sulfate de zinc $Zn_4(OH)_6SO_4 \cdot 5H_2O$ est également détecté. La détection de cuivre pur dans la couche de corrosion permet en outre d'indiquer un phénomène de corrosion sélective du zinc dans l'alliage. Contrairement à l'étain métallique, pour lequel nous avons établi la formation d'un composé d'étain (II), très minoritaire, en plus de l'oxyde stannique, la spectroscopie Mössbauer exclut la présence de composé d'étain (II) en quantité détectable sur les bronzes et indique que seul l'oxyde stannique, probablement hydraté, est présent dans la couche de corrosion. Il doit être souligné que seule cette technique permet de mettre en évidence et d'identifier l'oxyde stannique comme produit de corrosion formé sur les deux bronzes.

En ce qui concerne l'impact des éléments d'alliage sur le rejets de métaux suite à la dissolution des couches de corrosion par les pluies, il semble que la présence d'étain, jamais détecté dans les eaux de ruissellement, n'affecte en rien les quantités de cuivre solubilisés malgré son impact bénéfique sur la cinétique de corrosion. L'impact de l'étain sur la composition de la couche de corrosion contribue en effet à la formation d'une proportion plus importante de phases solubles dans la couche de corrosion comparativement au cuivre pur. En ce qui concerne le zinc, la corrosion sélective constatée se traduit par une dissolution préférentielle du zinc au profit du cuivre d'alliage qui voit sa dissolution diminuer comparativement au cuivre pur. Les résultats obtenus montrent clairement que les rejets de métaux dus à la dissolution des couches de corrosion des alliages ne peuvent pas être évalués à partir des lois établies pour les métaux purs, mais qu'il est nécessaire d'effectuer des études spécifiques.

Annexe :

Articles publiés dans le cadre de ce travail.

***Application of Mössbauer Spectroscopy to the study of
tin atmospheric corrosion***

T. Sougrati *, S. Jouen, B. Hannoyer

Laboratoire d'Analyse Spectroscopique et de Traitement de Surface des Matériaux

Université de ROUEN, Institut des Matériaux, B.P. 12

76801 Saint Etienne du Rouvray cedex, France

Tel/Fax: 33(0) 2 32 95 50 72

**tahar.sougrati@univ-rouen.fr*

Abstract

The atmospheric corrosion of tin and its alloys is a complex process involving interactions between the metal surface and its environment. These interactions lead to the formation of corrosion layers consisting of various compounds. The characterisation of these compounds is of primary importance to understand the corrosion mechanism.

The few published works on tin atmospheric corrosion, using classical analytical methods, often concluded to the formation of stannic oxide SnO₂ only. Mössbauer Spectroscopy is an alternate way of non-destructively identifying the compounds present at the surface and can permit to point out other species than SnO₂.

The Mössbauer Spectroscopy has been often used to study tin compounds but scarcely for corrosion applications, whereas this non-destructive analysis is particularly adapted for this kind of studies, as it will be shown in this work. Mössbauer Spectroscopy involves the resonant absorption of gamma rays between nuclear levels which have been perturbed through hyperfine interactions. Associated with other techniques, this method has the particularity to give both qualitative and quantitative analysis. Sensitivity- therefore qualitative analysis- is improved with high recoil-free fractions (f-factors), that is achieved when low temperature measurements are used. The quantitative analysis requires the determination of the f-factor of each compound. In this study the f factors have been carefully determined and used to the analysis of tin species in corrosion layers.

The corrosion layers of tin and bronze coupons exposed in various outdoor atmospheres have been studied by means of several analytical methods as X-ray diffraction (XRD), Fourier Transform Infrared Spectroscopy (FTIR), Scanning electron Microscopy (SEM) and Mössbauer Spectroscopy.

Keywords: Mössbauer Spectroscopy, atmospheric corrosion, tin, tin alloys.

1 Introduction

Tin and tin alloys are subject to atmospheric attack. This one depends on the nature of the environment. Tin remains reasonably bright for long periods at ambient temperatures in air free of moisture and pollutants [1]. The role of tin in limiting the surface oxidation of other metals has been reported [2]. Tin is added to copper to improve its corrosion resistance. Bronze corrosion has often been assimilated to pure copper corrosion, nevertheless, the presence of appreciable amount of tin compounds was pointed out, within natural patinas grown on bronze [3] even for alloys with tin content as low as 5 wt % [4].

Although the metal is vulnerable to the halogens and vapors of strong mineral acids and to conditions that lead to the formation of films of liquid on the metal surface, loss of structural integrity is not a common outcome of atmospheric attack. Solderability and electrical resistance can, however, be affected by the formation of surface oxide films. Gibson reported that changes in contact resistance of tin coating have been related to the increase in the thickness of the oxide film on the surface [5].

The corrosion of tin in various atmospheres has been monitored recently using sophisticated techniques as such as XPS, AES [6]. Nowadays, tin atmospheric corrosion is not well understood yet. In this paper, corroded pure tin and tin bronze samples exposed in outdoor atmosphere were examined using non-destructive techniques. The use of Mössbauer Spectroscopy permits, on one hand, to improve the qualitative analysis of the corrosion products, on the other hand, it allows a quantification of tin products formed on the samples surfaces.

2 Experimental details

2.1 Samples and field exposure

Commercial tin and tin bronze coupons (table 1) have been exposed in three sites (urban, rural and industrial) around Rouen

city in the north of France. The test sites were chosen near the “Air-Normand” institute monitoring stations, where the most important environmental conditions (NO_x , SO_2 , O_3 , temperature, relative humidity, etc.) are continuously followed. Before being exposed, the surface of the bronze coupons was abraded by grit polishing with 1000-grade SiC paper; both tin and bronze samples were cleaned ultrasonically in acetone and isopropyl alcohol. Exposed samples were mounted facing south on a PMMA fixture with an inclination angle of 45° .

	Sn (wt.%)	Sb (wt.%)	P ppm	Pb ppm	Cu (wt.%)
Bronze	8.22	-	965	40	91.77
Tin	98.8	1.1	-	600	100

Table 1. Elemental composition of the substrates

2.2 Investigation methods

Several non-destructive methods of analysis were employed in order to determine the composition of the adhering corrosion layers. Fourier Transform Infrared Reflection–Absorption Spectra (FTIRAS) were recorded with a Nicolet 710. This technique gives an easy identification of the chemical bounding present in crystalline and non-crystalline compounds. X-ray Diffraction (XRD) was used to identify crystalline phases and was conducted with a Seifert XRD-7 instrument under low incidence conditions (3°), using $\text{CuK}\alpha$ radiation. The use of SEM/EDS (Scanning Electron Microscopy associated to Energy Dispersive X-ray Spectroscopy) provides information on morphology and bulk elemental composition of analyzed products. It was performed with a Hitachi S-2460N equipped with a KeveX analytical system.

Tin Mössbauer Spectroscopy: The corroded surfaces were also investigated by means of Mössbauer Spectroscopy, which is a non-destructive nuclear method of analysis. In its most common form, transmission geometry, a thin solid or powder sample is exposed to a

beam of gamma radiation, and a detector measures the intensity of the beam that is transmitted through the sample. In the resulting spectra, gamma rays intensity is plotted as a function of the source velocity. In the spectrum, the number, positions, and intensities of the peaks provide information about the chemical environment of the absorbing nuclei and can be used to characterize the sample. It is also possible to use Conversion Electron Mössbauer Spectroscopy method, CEMS. In this mode of analysis, the information remain from the remitted electrons of the outer surface. The energies of these electrons are such that the bulk of the signal arises from approximately the top 10,000 Å of the sample [7]. Each tin compound is characterized by its own hyperfine parameters mostly: isomer shift δ which is sensitive to atomic valence states, bond angles and atomic spacing ($\delta_{\text{Sn(IV)}} < \delta_{\text{Sn(0)}} < \delta_{\text{Sn(II)}}$); quadruple splitting Δ , which depends on the symmetry of the electric charge surrounding the probe nuclei. The figure 1 shows a typical Mössbauer spectrum. Generally, these two parameters (δ, Δ) are sufficient to identify tin compounds.

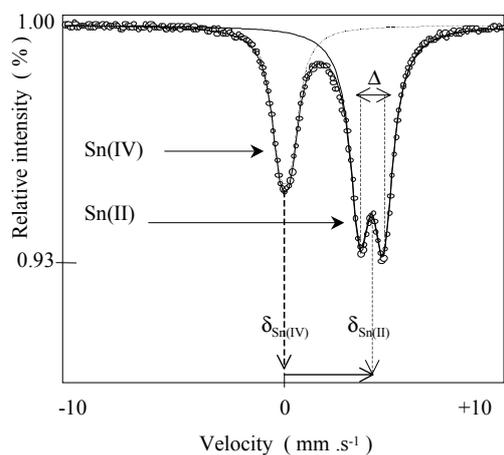


Figure 1: Mössbauer spectrum of a tin powder (20wt. % SnO_2 and 80wt. % SnSO_4)

An other important parameter is the Debye-Waller Factor, commonly called f-factor and defined as the atomic fraction of tin nuclei concerned by the Mössbauer effect. The f-factor can provide great information on the

lattice dynamic properties of the solid in which the Mössbauer nuclei is incorporated. Moreover, when the f-factors of the tin phases present in the corrosion layer are known, Mössbauer Spectroscopy can provide quantitative analysis

3. Results and discussion:

3.1. Tin samples

General observations:

The SEM examination of the samples surfaces shows a heterogeneous attack consisting of white and gray clusters. The number and the size of these clusters increase with the exposure time until they cover the whole surface (figure 2). The EDS analysis indicates that oxygen is the major constituent of the corrosion layer. Sulfur, and chlorine have been also systematically pointed out. Other elements such as sodium, and silicon have been detected, occasionally, and have been associated to atmospheric dust particles.

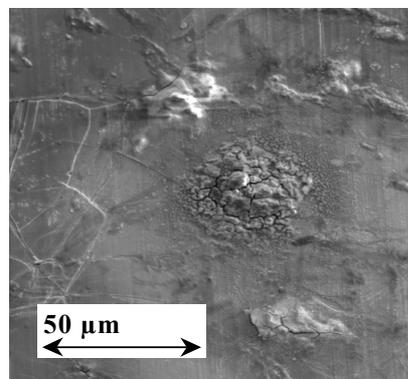


Figure 2: SEM image from tin sample surface after one month of exposure in the industrial site

FTIR analysis of the samples surface indicated the presence of absorption bands located between 980 and 1150 cm^{-1} assigned to the SO_4^{2-} stretching modes. The metal-oxygen bending modes between 500 and 700 cm^{-1} indicate the presence of stannic oxide. The hydration band at 1650 cm^{-1} suggests the formation of hydrated corrosion compounds, whereas the band localized at

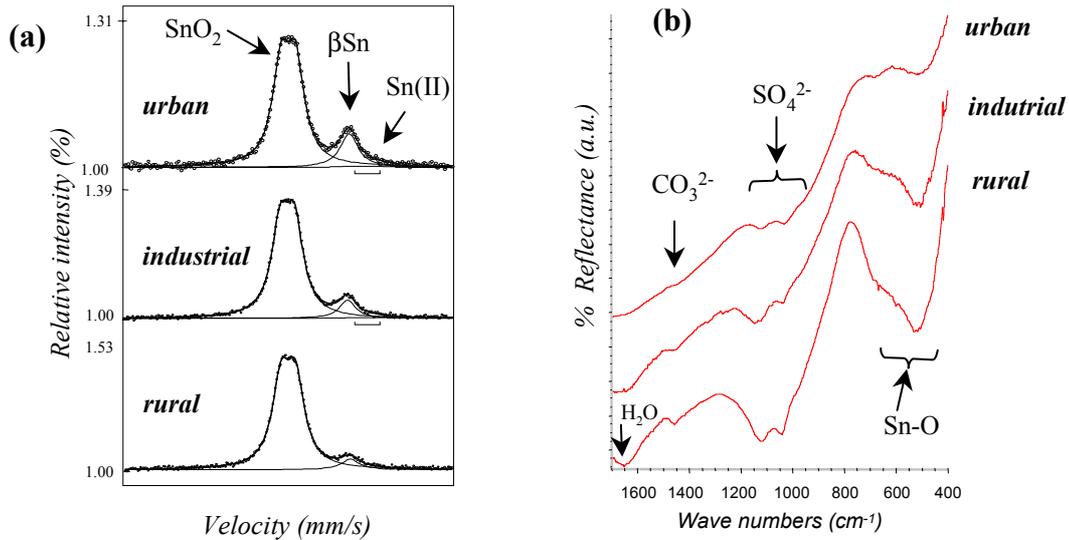


Figure 3 : CEMS Mössbauer spectra (a) and FTIRAS spectra in specular reflectance RS16 (b) of tin samples exposed 5 months in urban, industrial and rural sites.

1430 cm^{-1} is characteristic to carbonated compounds (figure 3b).

XRD analysis, under low incidence conditions (3°), reveals the formation of poorly crystallized stannic oxide.

CEMS analysis has been carried out at room temperature (RT). on samples exposed to atmospheric corrosion for different exposure times. Figure 3a shows spectra obtained on tin coupons exposed for five months in the three atmospheres. The single peak ($\Delta = 0$) located at $\delta = 2.49 \pm 0.04\text{ mm.s}^{-1}$ (relative to BaSnO_3 reference isomer shift) is attributed to the substrate. The doublet with average parameters ($\delta = -0.001 \pm 0.003\text{ mm.s}^{-1}$ and $\Delta = 0.61 \pm 0.01\text{ mm.s}^{-1}$) close to those of $\text{SnO}_2 \cdot x\text{H}_2\text{O}$, [8]. In some spectra carried out at RT a second doublet, characteristic of a Sn(II) compound, was exhibited. Because of its weakness, it is difficult to determine its exact parameters at RT ($\delta \sim 3.2\text{-}3.7\text{ mm.s}^{-1}$).

Consequently, it is not possible to identify the corresponding phase. Since the f-factor increases when temperature decreases, the spectral response of the Sn(II) compound can be enhanced using low temperature measurement.

Corrosion layer thickness evolution:

The average thickness of the corrosion layer can be followed with Mössbauer spectra, assuming that stannic oxide is the only constituent of the layer: when the thickness of the layer increases, the relative area of stannic oxide increases (figure 4a). The observed evolution is in good agreement with the mass increase (figure 4b). The average thickness of oxide layer in the different environments increases from urban to rural site. The mass gain of corroded surface was about $190, 330$ and $510\ \mu\text{g.cm}^{-2}\text{ year}^{-1}$ in urban, industrial, and rural sites respectively. Attempt to correlate these corrosion rates with environmental conditions has not been successful. Nevertheless, it can be noted that the amount of stannic oxide grown on tin coupons increases with O_3 level in the atmosphere: $25.8, 47.1$ and $60.1\ \mu\text{g.cm}^{-3}$ respectively in urban, industrial, and rural sites [9].

Low temperature Mössbauer study:

The corrosion layer was scraped out, mechanically, from tin samples after 5 months of exposure in the industrial site. The resulting powder was used for low temperature Mössbauer measurements in

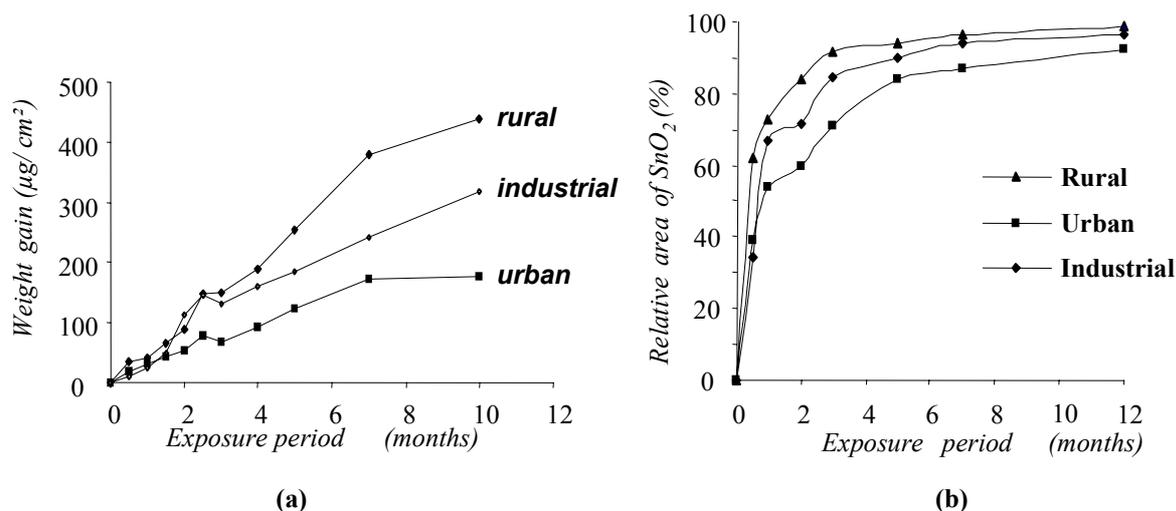
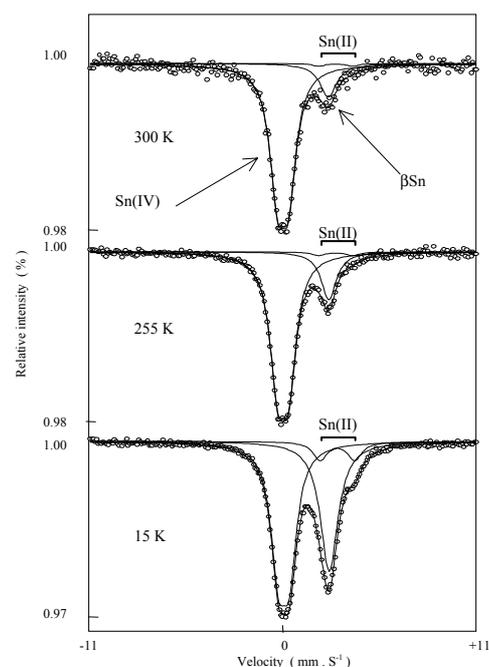


Figure 4 : (a) Mass gain of tin samples and (b) evolution of the relative area of stannic oxide in CEMS versus exposure time in the rural, industrial and urban sites

transmission geometry between 15 and 300 K. Figure 5 displays obtained spectra at 15, 255 and 300 K. One can remark that the Sn(II) doublet, barely observed at RT, is obviously evidenced at low temperature, thus, its hyperfine parameters can be determined with more precision, $\delta = 3.01 \pm 0.03$ and $\text{mm.s}^{-1} \Delta = 1.91 \pm 0.05 \text{ mm.s}^{-1}$ at 15 K. These parameters are close to those of Sn3O4SO4 [10]. This result was expected by FTIR analysis that has indicated the presence of SO_4^{2-} groups. To our Knowledge, This compound has never been reported as a tin corrosion product in outdoor atmosphere. Contrary to the finding of some authors [11,12], stannous oxide SnO has never been detected by Mössbauer Spectroscopy on our samples, whatever the exposure time and site. However the presence of SnO , in a fraction lower than the detection limit can not be excluded. In the practice, the detection limit is commonly defined as the amount corresponding to sub-spectrum of at least 1% of the Mössbauer spectrum area, which corresponds to 1.6% and 1% molar relatively to $\text{SnO}_2 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ at 300 and 4.2 K respectively. If SnO is effectively present on the corrosion layer its fraction must be less than 1.6%.

By varying the temperature of Mössbauer measurement from 15 to 300 K, the f-factor.



Mössbauer spectra of the corrosion products formed on tin samples at 300, 255 and 15K after 5 months of exposure in industrial site

of the phases present in the analyzed powders can be calculated. The f-factor for a phase i at the temperature T is given by the following relationship:

$$f_i = \exp[(\partial \ln A_i / \partial T) * T]$$

where $\partial \ln A_i / \partial T$ is the logarithm variation of the sub-spectrum area A_i of this phase on the Mössbauer spectrum. For a two phases mixture, the ratio of tin atoms in a phase i to that in a phase j depends on the area under the each phase's signature spectrum as follows [13]:

$$\frac{C_i}{C_j} = \frac{f_j}{f_i} * \frac{A_i}{A_j}$$

It is obvious from this equation that the determination of relative amounts of two phases present in a mixture depends on their f-factors ratio.

The f-factor values have been calculated and found to be equal to 0.46, 0.05 and 0.08 for hydrated Stannic oxide, metallic tin and $\text{Sn}_3\text{O}_4\text{SO}_4$. Hence, the resulting molar concentrations are 5% and 95% of $\text{Sn}_3\text{O}_4\text{SO}_4$ and $\text{SnO}_2 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ respectively. The notable difference between the f-factors of tin oxide and Sn(II) compound explains why it was difficult to distinguish sufficiently this later at RT.

3.2. Bronze samples

General observations:

Bronze samples have been investigated after 18 months of exposure in an urban site. SEM examination of their surfaces shows a heterogeneous, thin layer on the side directly exposed to rain (up side), whereas the side not exposed (down side) forms a thick and continuous layer. The chemical composition of the corrosion layer, in both sample sides, has been performed using EDS analysis. Oxygen was the main element. Significant amounts of sulfur and chlorine were also detected. As expected by EDS analysis, XRD pointed out the presence of cuprite Cu_2O , brochantite $\text{Cu}_4(\text{OH})_6\text{SO}_4$, posnjakite $\text{Cu}_4(\text{OH})_6\text{SO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ and atacamite $\text{Cu}_2\text{Cl}(\text{OH})_3$. In spite of using all these analysis methods, no information can be deduced concerning the formation of any tin compound. This may be one of the reasons why bronze corrosion is often assimilated to that of pure copper.

At room temperature, Mössbauer measurements have been made on corroded samples, and showed unambiguously the presence of a tin(IV) compound among the corrosion products, probably $\text{SnO}_2 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ (Figure 7a).

Low temperature Mössbauer study:

The corrosion products were scraped out, mechanically, from the samples and analyzed by Mössbauer Spectroscopy in temperature range 15-300 K, figure 7b and c. The substrate signature is a single peak located at an isomer shift of $\delta = 1.70 \pm 0.01 \text{ mm.s}^{-1}$. Contrary to tin samples, no Sn(II) compound has been detected even at 15 K and only a tin(IV) compound was found to be formed. The hyperfine parameters of this compound were quite equal to those of stannic oxide formed on tin coupons; $\delta = -0.03 \pm 0.02$, $\Delta = 0.58 \pm 0.05 \text{ mm.s}^{-1}$.

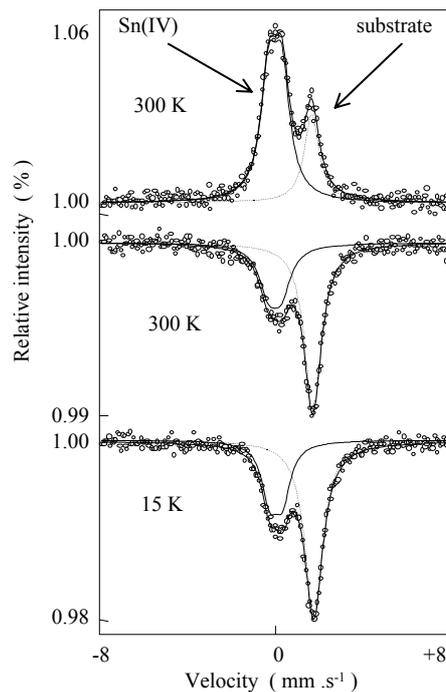


Figure 7: Mössbauer spectra of corroded bronze exposed 18 months in urban site: CEMS 300K (a), transmission 300 K (b) and 15K (c)

Conclusion

A multi-analytical approach combining SEM/EDS, FTIR, XRD and Mössbauer analysis has been used to characterize the

corrosion products formed on atmospheric corrosion of tin and tin bronzes in various atmospheres.

As regards to tin coupons, hydrated stannic oxide has been found to be the main corrosion product. The use of low temperature Mössbauer Spectroscopy improves the detection limit of low f-factor compounds and permits to point out and to identify the Sn(II) compound $\text{Sn}_3\text{O}_4\text{SO}_4$. In spite of the high sensitivity of Mössbauer Spectroscopy to stannous oxide, no evidence of its presence has been made.

On bronze coupons, the corrosion products are mainly copper compounds usually formed on pure copper. Nevertheless, Mössbauer Spectroscopy showed that stannic oxide is also formed in the atmospheric corrosion of bronzes. Mössbauer Spectroscopy is a particularly adapted method of analysis of tin compounds:

The qualitative identification of tin compounds, both of Sn(IV) and Sn(II), is remarkably improved by low temperature measurements.

The quantitative analysis is also accessible when the f-factors of the compounds studied are known. The determination of this factor can be done easily using variable temperature Mössbauer Spectroscopy.

1. T.P. Murphy, Tin and Tinplate in Uhlig's Corrosion Handbook, Ed. R.W. Revie, John Wiley & Sons, Inc., Ottawa (2000), 853.
2. E. Paparazzo and L. Moretto, Vacuum, 55 (1999), 59.
3. I. Mabile, A. Bertrand, E.M.M. Sutter and C. Fiaud, Corros. Sci., 45 (2003), 855.
4. L. Robbiola, J.M. Blengino and C. Fiaud Corros. Sci. 40, 12 (1998), 2083.
5. H.B. Gibson, Prod. Eng., Nov 1956, 1.
6. C.L. Lau and J. Wertheim, Vac. Sci. Technol. 15, 2 (1978), 622.
7. G.P. Huffman and G.R. Dunmyre, J. Electrochem. Soc. 125,10 (1978), 1652.
8. P.S Cook, J.D. Cashion, P.J. Cassidy, Fuel, 64 (1985), 1121.
9. S. Jouen, B. Hannoyer and O. Piana, Surf. Interface Anal., 34 (2002), 192.
10. N. N. Greenwood and T. C. Gibb, Mössbauer Spectroscopy, Chapman and Hall Ltd., London (1971), 389.
11. S.C. Britton, Tin and Tin alloys, , in Metal/Environment reactions, Ed. L.L. Shreir, Boston, (1963) 4:165.
12. T. Farrell, Metal sci., March, 87 (1976).
13. R.C. Reno, M.J. Panunto and B. Piekarski, J. Elect. Mat, 26 (1997), 11.

Fourier transform infrared spectroscopic study of abhurite $\text{Sn}_{21}\text{O}_6\text{Cl}_{16}(\text{OH})_{14}$

Samuel Jouen*, Benoit Lefez, Moulay T. Sougrati, Béatrice Hannoyer

Laboratoire d'Analyse Spectroscopique et de Traitement de Surface des Matériaux, Université de Rouen - Institut des Matériaux - B.P. 12, 76801 Saint Etienne du Rouvray Cedex France

Received 19 July 2006; received in revised form 26 February 2007; accepted 8 April 2007

Abstract

Abhurite $\text{Sn}_{21}\text{O}_6\text{Cl}_{16}(\text{OH})_{14}$ is a tin oxy-hydroxychloride discovered in 1985 as a tin corrosion product formed after long immersion in sea water, has been synthesised and studied using FTIRAS analysis. The vibrational spectra obtained in transmission and reflectance modes of analysis are presented and compared to the vibrational spectra determined by Kramers–Kronig analysis. Transversal and longitudinal (TO and LO) optical modes have been identified.

© 2007 Elsevier B.V. All rights reserved.

Keywords: Abhurite; Tin oxy-hydroxychloride; FTIRAS; Kramers–Kronig

1. Introduction

The corrosion behaviour of tin in various environments has been reported in numerous works. Stannic and stannous oxide appear as the main corrosion products even if the formation of tin(II) sulphates and tin(II) chlorides has been also detected, respectively, in industrial and saline environments [1–3]. Among these tin corrosion products, the tin oxy-hydroxychloride $\text{Sn}_{21}\text{O}_6\text{Cl}_{16}(\text{OH})_{14}$, called abhurite, was discovered for the first time in 1985 on the surface of tin ingots submerged during 100 years in the Red Sea after a shipwreck [4]. It was also detected recently on the surface of pewter artifacts remaining from the Queen Anne's Revenge wreck that sank near Beaufort, North Carolina in 1718 [5]. The stability field diagram for the $\text{SnO}-\text{HCl}-\text{H}_2\text{O}$ system has been established at 298.2 K by Edwards et al. and points out that in natural environments, high salinity and low pH are the conditions which favour the formation of abhurite [6].

The crystallographic data available in the literature data are sufficient to perform the identification of abhurite with X-ray diffraction (XRD), but is efficient only for well crystallised materials. IR spectrometry enables us to rapidly obtain structural information even in cases of inefficiency of XRD. This compound was not really investigated by means of Fourier trans-

form infrared reflection absorption spectroscopy (FTIRAS). Von Schnering et al. present a single infrared spectrum of abhurite obtained in transmission mode without the exact location of the absorption bands [7]. No data is available for specular reflectance spectroscopy analysis. The reflection mode of analysis is a non-destructive investigation way that is essential to perform the analysis of archaeological artefacts corrosion layers. It is well established that the absorption bands position in reflection mode of analysis can differ from the transmission ones. Few parameters as the infrared radiation incidence angle, the composition and the thickness of the corrosion layers, are determining in reflectance spectroscopy.

Consequently, the purpose of this work is to give the useful data necessary to perform efficiently the characterisation of $\text{Sn}_{21}\text{O}_6\text{Cl}_{16}(\text{OH})_{14}$ by FTIRAS. The infrared spectra of synthesised abhurite are presented in transmission and specular reflection modes and the main absorption bands are indexed and assigned. Moreover, a numerical analysis of the spectra was also performed using the Kramers–Kronig analysis. The effect of the thickness layer on the transverse and longitudinal (LO–TO) optical modes was also studied.

2. Experimental section

2.1. Sample preparation

A potentiostatic method was carried out to prepared $\text{Sn}_{21}\text{O}_6\text{Cl}_{16}(\text{OH})_{14}$ reference sample using an EGG-PAR 273A potentiogalvanostat. A three-electrode

* Corresponding author. Tel.: +33 2 32 95 50 72; fax: +33 2 32 95 50 72.
E-mail address: samuel.jouen@univ-rouen.fr (S. Jouen).

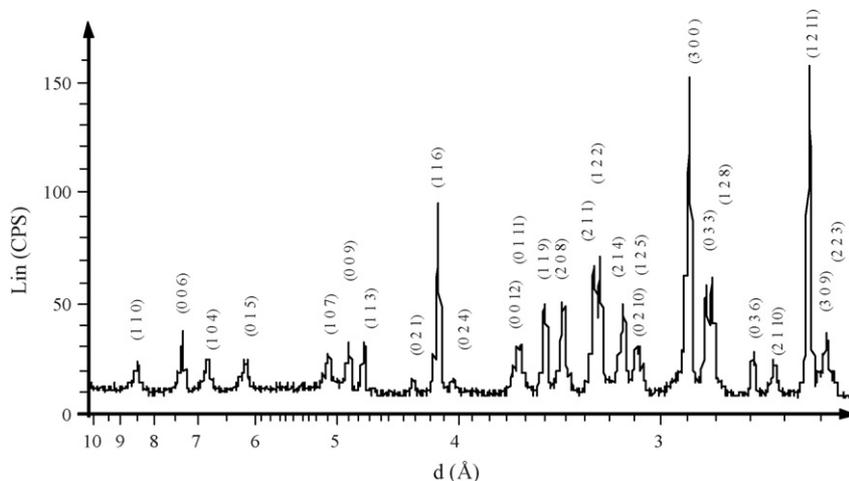


Fig. 1. X-ray pattern of the synthesised abhurite.

cell was set up, where the working electrode was a tin plate (98.8% purity). The tin surface (35 cm^2) was freshly prepared by a mechanical polishing with 1000-grade SiC paper. The counter electrode was a circular Pt grating and the reference an Ag/AgCl electrode. A NaCl solution 2 M with a pH value of 6.6 was used as electrolyte. The experiment was conducted at room temperature using a constant electric current of 0.1 mA cm^{-2} for 1 h. At the end of the experiment, the pH of the electrolyte had reached a pH value in the range 11–12 and a grey corrosion layer had recovered the tin plate surface. This corrosion layer was removed mechanically from the surface and the resulting powder characterised by X-ray diffraction (Fig. 1) and Mössbauer spectroscopy was found to be the $\text{Sn}_{21}\text{O}_6\text{Cl}_{16}(\text{OH})_{14}$ crystallised phase only [8].

2.2. Investigation methods

XRD analysis was carried out with a Bruker D8 equipment using the Co-K α radiation ($\lambda = 1.78897 \text{ nm}$).

FTIRAS spectra as function of the vibrational wavenumbers were collected with a Nicolet 710 instrument accumulating 128 interferograms in the energy range $4000\text{--}250 \text{ cm}^{-1}$ at a resolution of 4 cm^{-1} . In transmission mode, the sample analysed is a pellet containing 1 mg of powder mixed and pressed with 300 mg of KBr. In specular reflection technique, two auxiliary optical instruments were used to provide a single reflection at 16° and 80° angles of incidence with respect to the perpendicular to the sample surface. The optical constants n and k of the compound have been calculated using the Kramers–Kronig transformation.

3. Results and discussion

FTIR is very useful to perform the characterization of corroded surface as it was demonstrated in previous works [9]. Contrary to X-ray analysis, both crystalline and amorphous corrosion products can be investigated. In the transmission mode of analysis, corrosion products have to be removed mechanically from the corroded surface whereas in specular reflection mode, the surface is directly investigated, the latter configuration being preferred for archaeological artifacts studies since it is non-destructive.

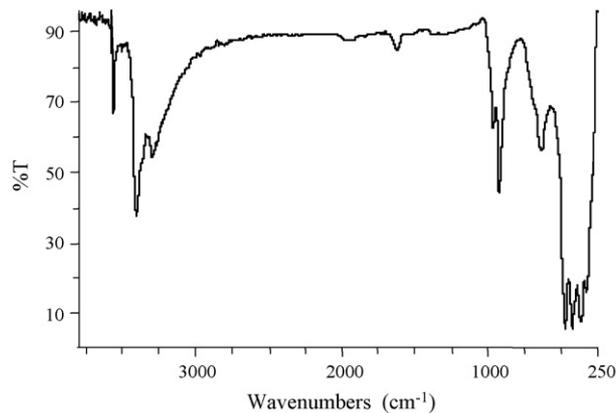


Fig. 2. Transmission infrared spectrum of the synthesised abhurite.

3.1. Infrared spectra and optical parameters

Transmission spectrum of $\text{Sn}_{21}\text{O}_6\text{Cl}_{16}(\text{OH})_{14}$ obtained in the range $[3800\text{--}250] \text{ cm}^{-1}$ is presented in Fig. 2. The exact location of each absorption band is given in the Table 1 with tentative assignments based on literature works [10,11]. The spectrum is characterised by strong OH absorption bands in the region $[3600\text{--}3200] \text{ cm}^{-1}$ depending on the degree of hydrogen bonding. The peaks at 3564 and 3407 cm^{-1} are probably due to the non- or low hydrogen bonded OH absorption while the band at 3296 cm^{-1} can be assigned to OH groups involved in strong hydrogen bonds. The band located at 1621 cm^{-1} is characteristic of the OH bending mode in water. The few strong absorption bands located in the mid-infrared ($1000\text{--}300 \text{ cm}^{-1}$) spectral region are in the absorption domain of fundamental vibrations of metallic ions of crystal lattice and can therefore be assigned to the Sn–O and Sn–Cl stretching modes.

Table 1
Position and assignment of observed bands in the IR transmission spectrum of abhurite

Absorption band (cm^{-1})	3564	3407	3296	1621	966	923	634	473	425	363	328
Suggested assignments	Hydroxyl stretching of OH units			Water HOH bending	Hydroxyl OH deformation		SnO stretching	SnCl and SnO stretching			

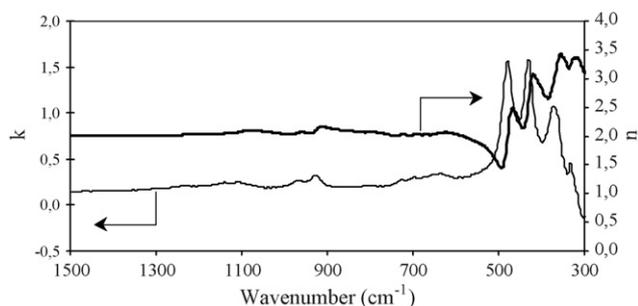


Fig. 3. Refractive index n and extinction coefficient k of abhurite versus the vibrational frequency.

Numerical analysis of reflectivity spectra using the Kramers–Kronig method permits the determination of the refractive index n and the extinction coefficient k of abhurite. Measurements of the IR reflectance at nearly normal incidence have been made on pressed pellets composed of abhurite powder. The pellets, obtained by compression of the powder under vacuum with 10 tonnes by cm^2 , had a high-quality reflecting surface, with very low values of the roughness coefficient for IR optics. The spectrum acquired with this pellet represents the reflectivity R as a function of the wavenumber ω . Providing the measurement is done at near-normal reflectance, one may use the Kramers–Kronig relation to calculate the phase shift θ [12]. Knowing R and θ , the refractive index and the extinction coefficient can be calculated from the following equations [13,14]:

$$n(\omega) = (1 - R) / (1 + R - 2R^{1/2} \cos \theta)$$

$$k(\omega) = (-2R \sin \theta) / (1 + R - 2R^{1/2} \cos \theta)$$

Fig. 3 shows the n and k values versus the wavenumber. Knowledge of the refractive index and extinction coefficient permits the determination of the complex dielectric function $\varepsilon(\omega) = \varepsilon_1(\omega) + i\varepsilon_2(\omega)$, using the relations:

$$\varepsilon_1(\omega) = n^2 - k^2$$

$$\varepsilon_2(\omega) = 2nk$$

The real (ε_1) and imaginary (ε_2) parts of the complex dielectric function are plotted versus the vibrational frequency on Fig. 4. Knowledge of this complex dielectric function, or of the complex index of refraction $N(\omega) = n(\omega) + ik(\omega)$, is

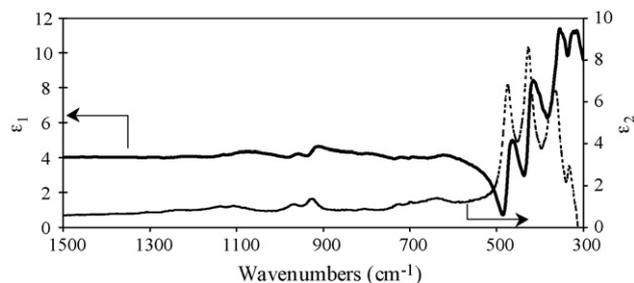


Fig. 4. Real ε_1 and imaginary ε_2 parts of the complex dielectric function ε of abhurite versus the vibrational frequency.

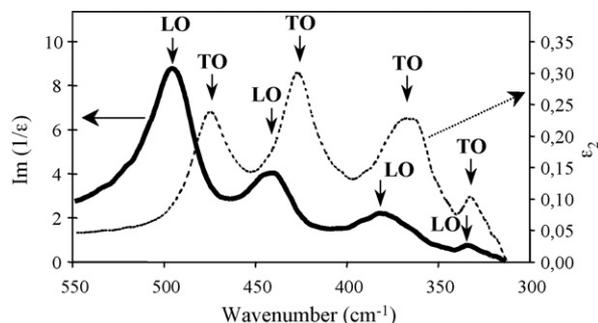


Fig. 5. $\text{Im}(\varepsilon)$ and $\text{Im}(1/\varepsilon)$ of abhurite versus the vibrational frequency.

needed in a wide variety of applications such as the interpretation of spectral ellipsometry or reflection absorption infrared spectra.

3.2. Calculation of FTIRAS spectra

From the dielectric parameters (ε_1 , ε_2), the reflection spectra can be calculated using the well-known expressions of specular reflectance of a thin dielectric film on an infinitely thick metallic substrate [15,16].

The peak maxima of the complex function imaginary part $\text{Im}(\varepsilon) = \varepsilon_2$ and $\text{Im}(-1/\varepsilon) = \varepsilon_2 / (\varepsilon_1^2 + \varepsilon_2^2)$ are associated with the presence of the transverse optical (TO) and the longitudinal optical (LO) modes, respectively [17]. Fig. 5 shows $\text{Im}(\varepsilon)$ and $\text{Im}(1/\varepsilon)$ graphs as function of the wavenumber in the range [550–300 cm^{-1}]. Table 2 presents the LO and TO optical modes of abhurite thus determined.

The complex expression of the specular part of the reflectance has been calculated for the two 16° and 80° angles of incidence usually used in the specular reflection mode of analysis [18]. The specular reflection spectra calculated for a 0.25, 0.5, 0.75, 1 and 2 μm thickness layer of abhurite on a tin substrate at incidence 16° and 80° are presented in the range [1100–300 cm^{-1}] in Fig. 6a and b.

For a thin abhurite layer, the spectra exhibit the LO optical modes only at 497, 443, and 381 cm^{-1} while the TO optical modes located at 477, 427, 369 cm^{-1} appear to the detriment of LO modes with increasing thickness. The LO–TO splitting of the lower energy mode (2 cm^{-1}) is not enough significant to note an evolution. Regarding to the bands due to hydroxyl OH deformations, located at 966 and 923 cm^{-1} in the transmission spectrum, the positions obtained by means of the calculated

Table 2
LO and TO optical modes of abhurite

Positions (cm^{-1})	Assignments
497	LO
477	TO
443	LO
427	TO
381	LO
369	TO
335	LO
333	TO

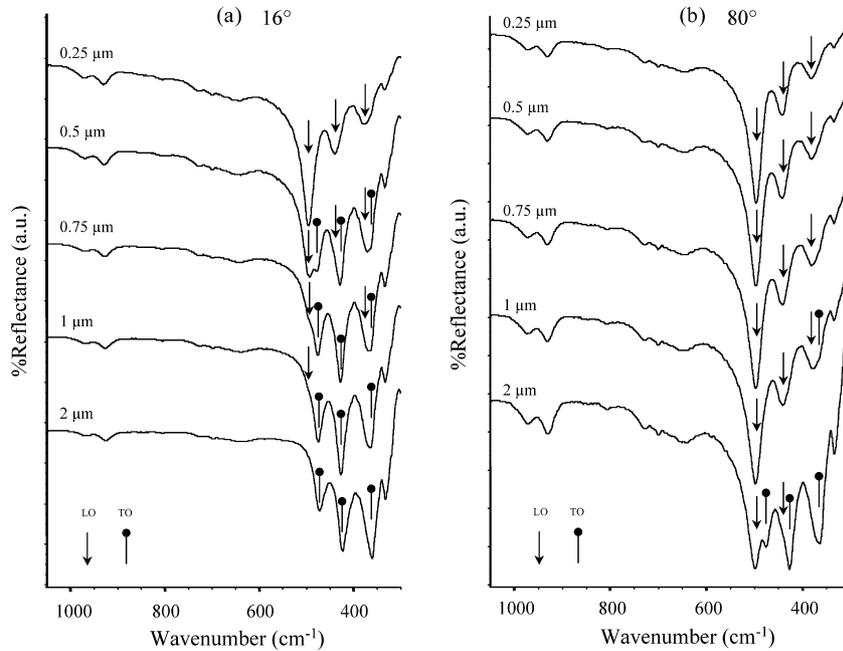


Fig. 6. Calculated infrared spectra for various thicknesses of abhurite on metallic tin substrate at incidence 16° and 80° .

spectra are a little different and the intensities remain smaller. The positions are 972 and 930 cm^{-1} at incidence 80° and stay roughly similar with various thicknesses while the position vary from 971 and 930 cm^{-1} to 966 and 924 cm^{-1} with increasing thickness for the incidence 16° as it is illustrated in Fig. 7.

In order to compare the simulated and experimental spectra, the Fig. 8 presents an experimental spectrum obtained at

16° of incidence on tin coupons covered with a layer of pure synthesised abhurite $\text{Sn}_{21}\text{O}_6\text{Cl}_{16}(\text{OH})_{14}$. One can note that the experimental spectrum is well in accordance with calculated spectra determined at 16° of incidence. There are some discrepancies for the intensity of the bands in the energy range higher than 500 cm^{-1} . Such changes in the relative intensities have already been observed [19]. The band located near 630 cm^{-1} was

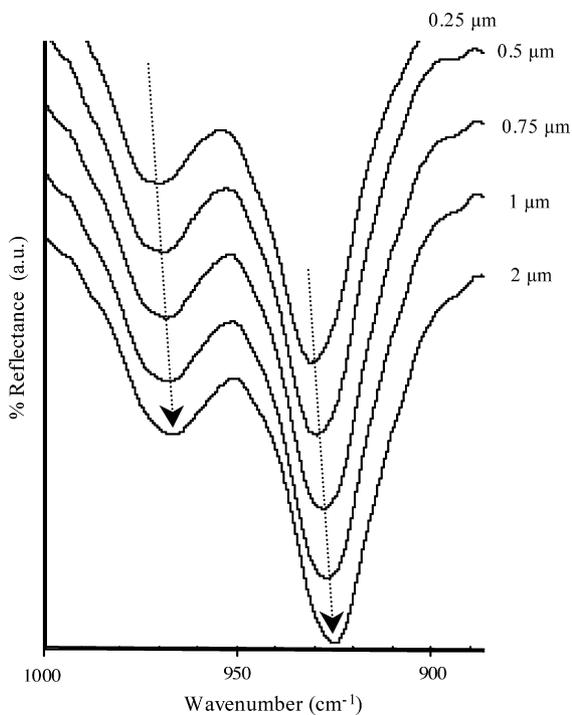


Fig. 7. Calculated infrared spectra for various thicknesses of abhurite on metallic tin substrate at 16° of incidence in the range $[885\text{--}1000]\text{ cm}^{-1}$.

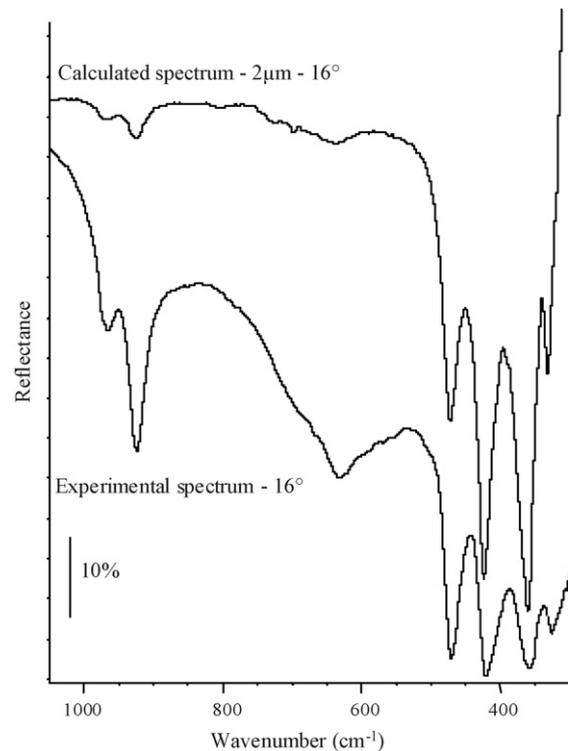


Fig. 8. Comparison of experimental and calculated infrared spectra obtained at 16° of incidence.

assigned to a stretching mode, but we cannot exclude the addition of other vibration modes. On this assumption, the extinction coefficient extracted from the Kramers–Kronig analysis could be underevaluated. Regarding to the location of the absorption bands, it is quite similar to the calculated spectrum obtained for a layer with thickness of about 2 μm .

4. Conclusion

Abhurite $\text{Sn}_{21}\text{O}_6\text{Cl}_{16}(\text{OH})_{14}$ has been synthesised and studied in details by FTIRAS analysis. The positions of the absorption bands were determined from experimental spectra in transmission and reflection mode of analysis. Using the Kramer–Kronig analysis, the refractive index n , the extinction coefficient k and the dielectric parameters ε_1 and ε_2 of abhurite were determined and used to identify the LO and TO optical modes.

The displacement of the absorption bands and the appearance of LO and TO optical modes with the thickness of the abhurite layer on reflection spectra at 16° and 80° angles of incidence were also examined.

References

- [1] V.S. Peters, R. Paintaske, G. Hecht, *Korrosion* 18 (1987) 39.
- [2] T. Biestek, M. Drys, *Powloki Ochr.* 1 (1981) 5.
- [3] Jouen S, Thesis, Université de Rouen (2000).
- [4] J.J. Matzko, H.T. Evans, M.E. Mrose, P. Aruscavage, *Can. Mineral.* 23 (1985) 233.
- [5] S.E. Dunkle, J.R. Craig, J.D. Rimstidt, *Can. Mineral.* 41 (2003) 659.
- [6] R. Edwards, R.D. Gillard, P.A. Williams, *Mineral. Mag.* 56 (1992) 221.
- [7] H.G. Von Schnering, R. Nesper, H. Pelshenke, *Z. Naturforsch.* 36b (1981) 1551.
- [8] M.T. Sougrati, S. Jouen, B. Hannyer, *Hyperfine Interact.* 167 (2006) 815.
- [9] B. Lefez, S. Jouen, J. Kasperek, B. Hannyer, *Appl. Optics* 55 (2001) 935.
- [10] W. Martens, R.L. Frost, P.A. Williams, *N. Jb. Miner. Abh.* 178 (2003) 197.
- [11] J.Y. Malvault, J. Lopitiaux, D. Delahaye, M. Lenglet, *J. Appl. Electrochem.* 25 (1995) 841.
- [12] T. Anki, B. Lefez, *Appl. Optics* 35 (1996) 1399.
- [13] M. Roessler, *Br. J. Appl. Phys.* 16 (1965) 1119.
- [14] J. Himmrich, G. Schneider, J. Zwinscher, H.D. Lutz, *Naturforsch. Z.* 46 (1991) 1095.
- [15] G.C. Allen, G.A. Swallow, *Oxid. Met.* 17 (1982) 157.
- [16] D.A. Renneke, D.W. Lynch, *Phys. Rev.* 138 (1965) A530.
- [17] H.D. Lutz, B. Müller, H.J. Steiner, *J. Sol. Stat. Chem.* 90 (1991) 54.
- [18] B. Lefez, M. Lenglet, *Surf. Interface Anal.* 22 (1994) 456.
- [19] D. Persson, C. Leygraf, *J. Electrochem. Soc.* 142 (1995) 1459.



Hyperfine interactions and lattice dynamics of $\text{Sn}_{21}\text{O}_6\text{Cl}_{16}(\text{OH})_{14}$

M.T. Sougrati, S. Jouen, B. Hannoyer*, B. Lefez

Groupe de Physique des Matériaux, Université de Rouen, CNRS-UMR 6634, Avenue de l'Université-BP 12, 76801 Saint-Etienne du Rouvray, France

ARTICLE INFO

Article history:

Received 14 February 2008

Received in revised form

31 May 2008

Accepted 5 June 2008

Available online 14 June 2008

Keywords:

Abhurite

Tin

Tin(II) oxy-hydroxychloride

Mössbauer spectroscopy

Low temperature

Recoil-free fraction

ABSTRACT

In this study, the tin(II) oxy-hydroxychloride $\text{Sn}_{21}\text{O}_6\text{Cl}_{16}(\text{OH})_{14}$ has been synthesised and investigated. This compound is the synthetic equivalent of mineral abhurite, which was discovered in 1985 as a tin corrosion product formed on the surface of tin ingots after long immersion in seawater. The Mössbauer parameters of $\text{Sn}_{21}\text{O}_6\text{Cl}_{16}(\text{OH})_{14}$ determined at various temperatures are reported and discussed for the first time. At room temperature, the isomer shift and the quadrupole splitting are, respectively, $\delta = 3.22 \text{ mm s}^{-1}$ and $\Delta = 1.71 \text{ mm s}^{-1}$, relative to the centroid of the spectrum of BaSnO_3 . The Mössbauer recoil-free fraction has been also evaluated over a wide range of temperature. At 300 K, the recoil-free fraction of $\text{Sn}_{21}\text{O}_6\text{Cl}_{16}(\text{OH})_{14}$ is $f_{300} = 0.09 \pm 0.02$.

© 2008 Elsevier Inc. All rights reserved.

1. Introduction

In 1985, a new tin oxy-hydroxychloride mineral was discovered on the surface of tin ingots submerged during approximately 100 years in the Red Sea after a shipwreck [1]. It was named abhurite since its discovery locality is Sharm Abhur, located near Jeddah, Saudi Arabia. Recently abhurite has been also detected mixed with romarchite SnO and hydroromarchite $\text{Sn}_3\text{O}_2(\text{OH})_2$, on the surface of corroded pewter artifacts remaining from the Queen Anne's Revenge wreck that sank near Beaufort, North Carolina in 1718 [2]. Abhurite stoichiometry was firstly suggested as $\text{Sn}_3\text{OCl}_2(\text{OH})_2$ in 1985 by Matzko et al. [1]. Subsequently, it has been demonstrated that the synthetic rhombohedral tin chloride hydroxide oxide $\text{Sn}_{21}\text{O}_6\text{Cl}_{16}(\text{OH})_{14}$ and abhurite are identical. $\text{Sn}_{21}\text{O}_6\text{Cl}_{16}(\text{OH})_{14}$ single-crystal X-ray structure was then perfectly determined [3,4]. Numerous preparations of tin(II) hydroxychloride have been realised in the last century and various stoichiometries have been proposed. According to Edwards et al. [4], all various preparations of basic tin(II) chloride result in the formation of the same compound, $\text{Sn}_{21}\text{O}_6\text{Cl}_{16}(\text{OH})_{14}$ and discrepancies in the various formulations claimed in the literature might be the result of the presence of tin(II) oxychlorides and adsorbed water mixed with $\text{Sn}_{21}\text{O}_6\text{Cl}_{16}(\text{OH})_{14}$.

In corrosion science, the knowledge of the corrosion layers composition remains essential. Crystallographic data available in the literature are sufficient to perform the identification of

$\text{Sn}_{21}\text{O}_6\text{Cl}_{16}(\text{OH})_{14}$ with X-ray diffraction, and the spectroscopic parameters necessary to identify the compound by means of Fourier transform infra-red reflection-absorption spectroscopy analysis have been recently published [5]. Among the techniques of characterisation, Mössbauer spectroscopy has been demonstrated as being very effective and complementary for tin compounds study [6–9]. Mössbauer spectroscopy is a unique tool to perform structural and dynamical investigations of solids at an atomic scale. Unfortunately, most of the Mössbauer experiments concern the iron-57 nuclide resonance when only few laboratories work on the tin-119 nucleus Mössbauer effect despite the great interest demonstrated for many fields. Consequently, only scarce literature data are available on tin corrosion products and they are often incomplete and sometimes prone to controversy. The recoil-free fraction, also called *f*-factor, is a dynamic parameter of the lattice defined as the probability for recoilless emission or absorption of a γ -ray by a resonant atomic nucleus in a solid. Accurate determination of this parameter is necessary to perform quantitative analysis since it permits, in a mixture, to convert the relative Mössbauer sub-spectrum fraction of a compound to its relative atomic ratio. Contrary to iron phases, tin compounds suffer from low and disperse *f*-factor values at room temperature. Consequently, for many tin absorbers with low recoil-free fraction, the Mössbauer effect cannot be observed satisfactory at 300 K and low temperature analysis is necessary. Thus the knowledge of the Mössbauer parameters at various temperatures is required.

Mössbauer isomer shift and quadrupole splitting parameters have been already published by Von Schnering et al. [3] for the synthetic $\text{Sn}_{21}\text{O}_6\text{Cl}_{16}(\text{OH})_{14}$ compound at room temperature. The

* Corresponding author. Fax: +33 2 32 95 50 70.

E-mail address: beatrice.hannoyer@univ-rouen.fr (B. Hannoyer).

reported parameters, $\delta = 2.81 \text{ mm s}^{-1}$ (relative to BaSnO_3) and $\Delta = 1.86 \text{ mm s}^{-1}$ are quite different from those determined in this study. This discrepancy will be discussed later.

The purpose of this work is to determine and to discuss the isomer shift and quadruple splitting of a synthesised $\text{Sn}_{21}\text{O}_6\text{Cl}_{16}(\text{OH})_{14}$ over a broader range of temperatures ($25 \text{ K} \leq T \leq 300 \text{ K}$). Mössbauer lattice temperature and recoil-free fractions, necessary for quantitative analysis, will also be extracted using the technique of temperature dependence of the resonance peak.

2. Experimental

2.1. Sample preparation

Synthetic abhurite $\text{Sn}_{21}\text{O}_6\text{Cl}_{16}(\text{OH})_{14}$ has been grown electrochemically on a tin plate surface using the protocol described in a previous paper [5]. The powder sample used for Mössbauer spectroscopy was removed mechanically from the tin corroded surface.

The powder was observed by means of scanning electron microscopy as shown in Fig. 1. It appears as thin plates assembled in spherical geometry of few micrometres of average diameter.

2.2. Investigation methods

XRD analysis was performed with a Bruker D8 equipment using the $\text{Co-K}\alpha$ radiation ($\lambda = 1.78897 \text{ nm}$) and FT-IRRAS spectra with a Nicolet 710 instrument accumulating 128 interferograms in the energy range $4000\text{--}250 \text{ cm}^{-1}$ at a resolution of 4 cm^{-1} , in transmission and specular reflection modes [5]. Raman spectroscopy was performed with a Renishaw inVia Reflex System (Wotton-Under-Edge, UK), equipped with a HeNe laser (wavelength 632.8 nm). All Raman spectra were recorded with a $100\times$ objective lens, between 100 and 1200 cm^{-1} for two accumulations with the Renishaw SynchroScan system.

Transmission Mössbauer spectroscopy was conducted with a conventional constant acceleration spectrometer, using a $\text{Ba}^{119}\text{SnO}_3$ source. In this mode, the full depth of the sample is analysed and the spectrum is plotted with the number of transmitted γ -ray, collected by a proportional counter with a multichannel analyser, versus the velocity of the radioactive source. All the spectra were fitted as a sum of Lorentzian line shapes by a least-squares programme. The energy shift data are quoted relative to the centroid of BaSnO_3 spectrum at room temperature. The spectra

were recorded over the $25\text{--}300 \text{ K}$ temperature range with a closed-cycle helium refrigerator (CCS-850, Janis Research Company Inc.). A sample chamber surrounded by a vacuum wall is cooled with a refrigerator system at 10 K . The analysed powder is suspended within a copper holder between aluminised mylar windows and is cooled indirectly using static helium exchange gas inside the sample chamber. The copper holder includes a temperature sensor and a heater, both managed by an auto-tuning temperature controller.

3. Results and discussions

X-ray pattern of the synthesised powder is shown in Fig. 2. The diffraction peaks obtained are all perfectly consistent with those of the rhombohedral space group $R\bar{3}2$ of abhurite (JCPDS cards 39-0314 and 72-0252). No other crystalline phase was detected. Mössbauer analysis discussed in the following section demonstrates clearly the presence of a unique tin compound. The unit-cell parameters have been determined from the XRD patterns using a 'Chekcell' routine: $a = b = 10.024 \pm 0.001 \text{ \AA}$ and $c = 44.072 \pm 0.003 \text{ \AA}$ in good accordance with literature data.

To complete the physico-chemical characterisation of the compound, a vibrational study was carried out. A Fourier transform infra-red spectroscopic study of this synthesised abhurite was already published by the authors [5]. To perform *in situ* analysis in corrosion studies, reflection-absorption mode is used. But it is well known that bands in reflection-absorption spectra may be shifted compared to the transmission spectrum because of the dispersion of the refractive index n . Consequently, the optical constant n and k were calculated, and so available to perform the calculation of reflection-absorption spectra at various angles and for various thicknesses of $\text{Sn}_{21}\text{O}_6\text{Cl}_{16}(\text{OH})_{14}$. An experimental infra-red transmission spectrum is reported for illustration in Fig. 3a. The spectrum is characterised by strong absorption bands, between 3600 and 3200 cm^{-1} , attributed to OH stretching modes. The band at 1621 cm^{-1} is due to bending vibrations of water. The two absorption bands at 966 and 923 cm^{-1} can be assigned to hydroxyl OH deformations, Sn–O–H bending modes, while the band at 634 cm^{-1} may be attributed to Sn–O stretching modes. The four bands at 473 , 425 , 363 and 328 cm^{-1} are in the absorption domain of fundamental vibrations of metallic ions of crystal lattice and can therefore be assigned to the Sn–O and Sn–Cl stretching modes.

The experimental Raman spectrum of our $\text{Sn}_{21}\text{O}_6\text{Cl}_{16}(\text{OH})_{14}$ sample, is shown in Fig. 3b in the $100\text{--}600 \text{ cm}^{-1}$ region. This spectrum is in good agreement with the Raman spectrum of mineral abhurite collected in the RRUFF database of Raman spectroscopy (Fig. 3b) [10]. However, intensity modification of Raman bands is observed because of different wavelength laser

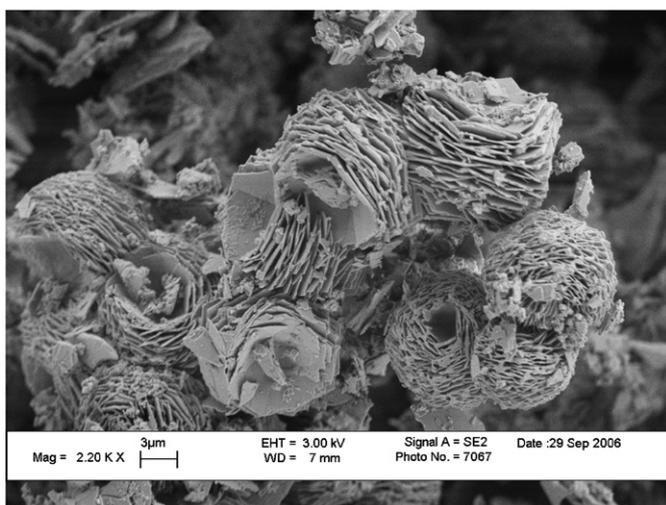


Fig. 1. Scanning electron micrograph of synthetic $\text{Sn}_{21}\text{O}_6\text{Cl}_{16}(\text{OH})_{14}$ powder.

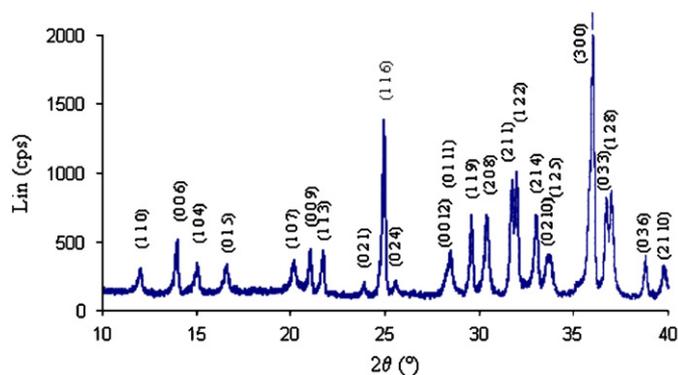


Fig. 2. X-ray pattern of the synthesised $\text{Sn}_{21}\text{O}_6\text{Cl}_{16}(\text{OH})_{14}$.

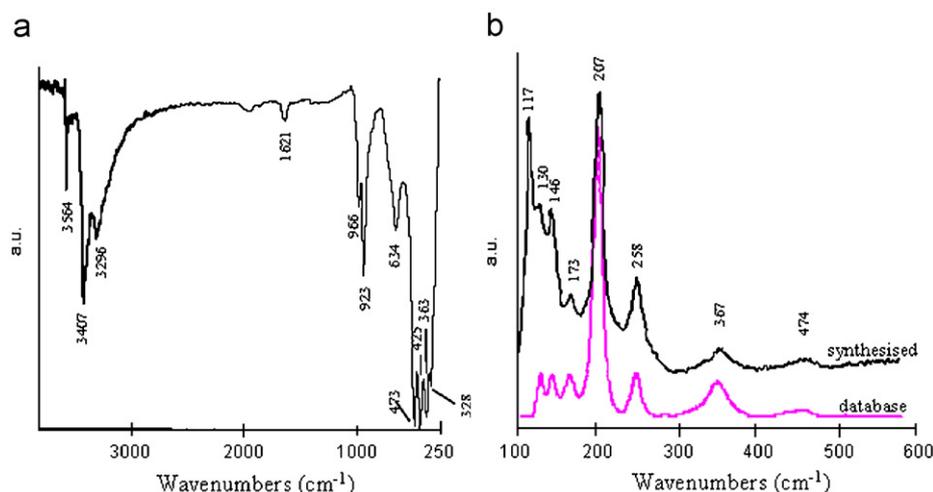


Fig. 3. (a) Transmission infra-red spectrum of the synthesised $\text{Sn}_{21}\text{O}_6\text{Cl}_{16}(\text{OH})_{14}$. (b) Raman spectrum of the synthesised $\text{Sn}_{21}\text{O}_6\text{Cl}_{16}(\text{OH})_{14}$ compared to the spectrum of abhurite from the RRUFF database of Raman spectroscopy [10].

excitation and sensitivity of CCD detectors used. There is no report, to our knowledge, on the characteristic spectral frequencies of the abhurite pattern. Vibrational modes in the spectral range $100\text{--}400\text{ cm}^{-1}$ are usually associated with lattice modes vibration. This spectral region, with two prominent bands observed at 117 and 207 cm^{-1} , may be assigned to lattice modes vibration Sn–O and Sn–Cl. A detailed study is under investigation.

4. Mossbauer study of $\text{Sn}_{21}\text{O}_6\text{Cl}_{16}(\text{OH})_{14}$

4.1. Temperature dependence of Mössbauer parameters

The relevant hyperfine parameters of $\text{Sn}_{21}\text{O}_6\text{Cl}_{16}(\text{OH})_{14}$, obtained from Mössbauer spectrum recorded in transmission geometry at room temperature, are summarised in Table 1. Mössbauer spectra obtained at various temperatures in the range $25\text{--}300\text{ K}$ are shown in Fig. 4. They present the same shape with a unique doublet, without any other contribution except the small one around 0 mm s^{-1} due to the air oxidation of the powder, detectable at 300 K but enhanced by the f -factor effect and under the limit detection at low temperature. This confirms the purity of the synthesised compound. The line widths Γ of the two components of the doublet are very close and increase, from 0.94 to 1.16 mm s^{-1} , with decreasing temperature. These values are of the same order of magnitude as line width of many tin(II) species.

At 300 K , the spectrum exhibits an isomer shift δ of 3.22 mm s^{-1} and a quadrupole splitting Δ of 1.71 mm s^{-1} , in agreement with a divalent tin compound. These values are not in accordance with the unique set of Mössbauer parameters of $\text{Sn}_{21}\text{O}_6\text{Cl}_{16}(\text{OH})_{14}$ available in the literature, published by Von Schnering et al. [3], $\delta = 2.81\text{ mm s}^{-1}$ and $\Delta = 1.86\text{ mm s}^{-1}$. In fact, although the parameters published are those of only one doublet, Von Schnering mentions that the spectrum consists of four doublets, indicating the existence of four crystallographic different Sn(II) environments. This information is somewhat contradictory and, unfortunately, without layout of the spectrum it is not possible to appreciate the deconvolution of the doublet.

According to the same authors, the crystal structure of $\text{Sn}_{21}\text{O}_6\text{Cl}_{16}(\text{OH})_{14}$ is characterised by two different nets M1 and M2 stacked along [001] with intercalated Cl^- ions. The nets consist of $[\text{Sn}(\text{OH})_3]^-$ and $[\text{Sn}(\text{OH})_2\text{Cl}_2]^{2-}$ -type group for M1 and $[\text{Sn}(\text{OH})_3]^-$ with $[\text{Sn}(\text{OH})_2\text{Cl}]^-$ -type groups for M2 with addition-

Table 1

Summary of ^{119}Sn data for $\text{Sn}_{21}\text{Cl}_{16}(\text{OH})_{14}\text{O}_6$

$\delta_{300\text{K}}$ (mm s^{-1}) ^a	3.22 ± 0.01
$\Delta_{300\text{K}}$ (mm s^{-1})	1.71 ± 0.02
$d\delta/dT$ ($\text{mm s}^{-1}\text{ K}^{-1}$)	$(-3.4 \pm 0.4) \times 10^{-4}$
$d\Delta/dT$ ($\text{mm s}^{-1}\text{ K}^{-1}$)	$(-3.8 \pm 0.4) \times 10^{-4}$
M_{eff} (amu)	122 ± 14
$d[\ln(A(T)/A(25\text{K}))]$ (K^{-1})	$(-8.0 \pm 0.5) \times 10^{-3}$
θ_{D} (K)	151 ± 5
$f_{300\text{K}}$	0.09 ± 0.02
$f_{77\text{K}}$	0.51 ± 0.05
$f_{4\text{K}}$	0.74 ± 0.01

^a Referred to BaSnO_3 at 300 K

ally the cubane group $[\text{Sn}_4\text{O}_3(\text{OH})]^+$ which is linked by $[\text{Sn}(\text{OH})_3]^-$ and $[\text{SnCl}]^-$ fragments (see Fig. 5a). All but one of the Sn atoms exhibit the trigonal pyramidal coordination, the distinguished tin has a trigonal bipyramidal one.

Tin valence and bonding type can be determined from the Mössbauer parameters. The isomer shift reflects the electronic density at the probe nucleus, known to depend directly on the valence shell s population (n_s) and indirectly on the shielding of p population (n_p). Compounds of divalent tin have isomer shift from 2.3 to 4.44 mm s^{-1} , at 77 K and relative to BaSnO_3 at room temperature [11]. According to the equation $\delta = 3.01n_s - 0.20n_s^2 - 0.17n_s n_p - 0.38$ of Lees and Flinn [12] for isomer shift at 77 K , where n_s and n_p are the $5s$ - and $5p$ -electron population, an ideal stannous ion ($5s^2$) should have an isomer shift of 4.84 mm s^{-1} (see Fig. 6). When crystal field effects give rise to $5s\text{--}5p$ hybrid orbitals, the charge density at the nucleus is reduced. The isomer shift is reduced and its value is determined by the occupation of the $5p$ state. For the tin(II) compounds at room temperature, if we assume that the total electron density ($n_s + n_p$) corresponds to exactly two electrons, we obtain $\delta = 4.77 - 2.58n_p - 0.018n_p^2$. The number of p electrons deduced from this relation for an isomer shift of 3.22 mm s^{-1} is 0.60 .

Most known tin(II) compounds containing tin atoms in a distorted pyramidal environment have large quadrupole splitting [13]. This splitting $\Delta = 1.71\text{ mm s}^{-1}$ is induced by the electric field gradient (EFG) and thus by the local environment distortion. In covalently bonded tin compounds, the $5s$ and $5p$ orbital are hybridised and the tin lone pair not used for bonding is located on one of the hybrid orbitals that are highly axial. This lone pair is

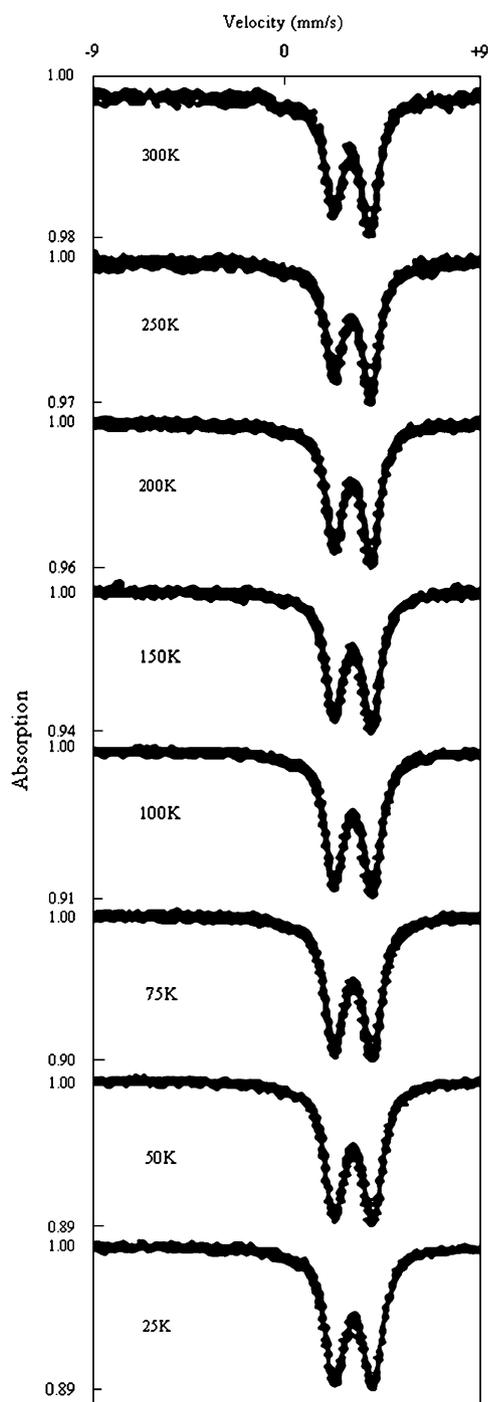


Fig. 4. Mössbauer spectra of $\text{Sn}_{21}\text{Cl}_{16}(\text{OH})_{14}\text{O}_6$ at various temperatures.

stereoactive and distorts the tin polyhedron of coordination. In such ordered structures, bonding requirements make the lone pairs of neighbouring tin atoms cluster in sheets that are highly efficient cleavage plane, resulting in strongly two-dimensional structures, generating well-crystallised platelets as observed in Fig. 1. The lone pair points towards the interlayer space creating a Van Der Waals gap and gives rise to the EFG detectable by ^{119}Sn Mössbauer spectroscopy. This anisotropic electron distribution in the valence shell of the Mössbauer atom is the usually called “valence electron contribution” to the EFG. The distant ions surrounding the Mössbauer atom in non-cubic symmetry is the second source able to contribute to the total EFG, usually termed “lattice contribution”. Tin has six types of crystallographic

environments in $\text{Sn}_{21}\text{O}_6\text{Cl}_{16}(\text{OH})_{14}$ (Fig. 5b), nevertheless only one doublet is observed in the Mössbauer spectrum. This reflects the predominance of the intrinsic contribution to the EFG, in agreement with calculations by Donaldson et al. [14] for a number of tin compounds, showing that the lattice contribution to the EFG at the tin nucleus can be neglected compared to the intrinsic one. So the various environments of tin in $\text{Sn}_{21}\text{O}_6\text{Cl}_{16}(\text{OH})_{14}$ cannot be underlined therefore only one doublet is detectable contrary to the observations reported by Von Schnering et al.

If crystal field effects are the dominant effects giving rise to the EFG at the tin nucleus, the quadrupole splitting is expected to be proportional to the amount of p character in the ground state (the predicted curve is plotted as the dashed upper line in Fig. 6) [11]. An increase in quadrupole splitting with decrease in $5s$ character is effectively expected. Our experimental data of hyperfine parameters of synthetic abhurite-type compound are reported in Fig. 6. Both crystal field and covalent bonding effects can significantly explain the chemical shift of $\text{Sn}_{21}\text{O}_6\text{Cl}_{16}(\text{OH})_{14}$.

The thermal evolution of the centre shift δ and Δ are shown in Fig. 7a. The temperature dependence of the centre shift δ results from the variation of two contributions, the δ_{IS} due to chemical shift, and the dominating shift δ_{SOD} due to second-order Doppler effect.

As expected, the temperature dependence of δ for $\text{Sn}_{21}\text{O}_6\text{Cl}_{16}(\text{OH})_{14}$ in the temperature range $25 \leq T \leq 300$ K is well fitted by a linear relationship. The correlation coefficient to the linear regression is 0.994. From this temperature dependence an effective vibrating mass M_{eff} of the recoiling unit can be calculated using the following relationship [15]:

$$\frac{d\delta}{dT} = -\frac{3 E_{\gamma} k_B}{2 M_{\text{eff}} c^2} \quad (1)$$

in which E_{γ} is the Mössbauer γ -ray energy and k_B the Boltzmann constant. From the slope $d\delta/dT = -3.4 \times 10^{-4} \text{ mm s}^{-1} \text{ K}^{-1}$, a M_{eff} value of 122 amu is determined.

The quadrupole splitting of $\text{Sn}_{21}\text{O}_6\text{Cl}_{16}(\text{OH})_{14}$ over the above temperature range is also slightly temperature dependent, it increases with decreasing temperature (Fig. 7a). The correlation coefficient to the linear regression is 0.992 and the slope $d\Delta/dT = -3.8 \times 10^{-4} \text{ mm s}^{-1} \text{ K}^{-1}$ is close to the slope determined from the isomer shift temperature dependence. The temperature dependence of the quadrupole splitting means a fluctuation of the charge distribution around tin nucleus. This T dependence of the quadrupole splitting may result in anisotropy in the thermal expansion of the $\text{Sn}_{21}\text{O}_6\text{Cl}_{16}(\text{OH})_{14}$ lattice in this temperature range.

The asymmetry observed in the quadrupole doublet could be associated to the presence of more than one doublet or be caused either by the Goldanskii–Karyagin effect remaining from the vibrational anisotropy in the crystal, or a preferred orientation of the $\text{Sn}_{21}\text{O}_6\text{Cl}_{16}(\text{OH})_{14}$ grains. Indeed, owing to the local electronic environment around the metal atom in such compound it is plausible that there may be vibrational anisotropy in the Sn motion parallel and perpendicular to the symmetry axis, as well as crystal-orientation effects because of the resulting plate-like crystallographic morphology, or several detectable sub-spectra with different sets of parameters. This third assumption, that we previously set aside, will be ruled out in the next section. The Goldanskii–Karyagin effect is temperature dependent while the asymmetry caused by the preferred orientation is not. In order to conclude, the area ratio A_1/A_2 of the two components of the doublet, obtained from a sample carefully grinded in order to favour random orientation of the crystals with respect to the optical axis of the Mössbauer experiment, was plotted versus the temperature as shown in Fig. 7b. The experimental data were well fitted with a straight line (correlation coefficient is 0.982) which

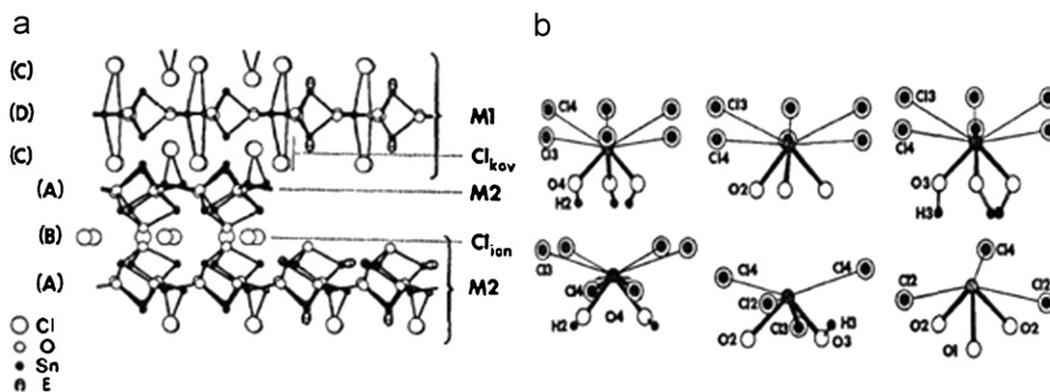


Fig. 5. (a) Crystal structure of $\text{Sn}_{21}\text{Cl}_{16}(\text{OH})_{14}\text{O}_6$ packing along c (the partial structure is projected onto (100)): sequence of the two-dimensional infinite structure-motives M1 and M2 with intercalated Cl^- ions ($\text{M2}, [\text{Cl}^-]_4, \text{M2}, \text{M1}$). (b) Representation of the six environments of tin atoms in abhurite. From Ref. [3].

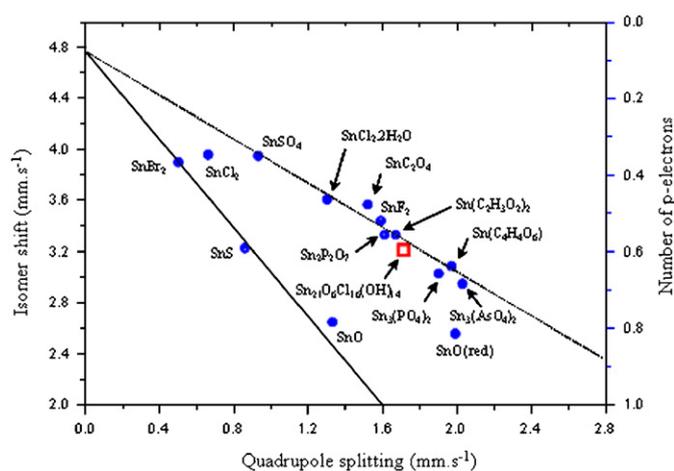


Fig. 6. Relation between isomer shift and quadrupole splitting for stannous compounds from Ref. [12], the dashed and continuous lines represent, respectively, crystal field and spin-orbit effects. $\text{Sn}_{21}\text{O}_6\text{Cl}_{16}(\text{OH})_{14}$ position is represented by the \square symbol.

approaches the ratio $A_1/A_2 = 1$ in the low temperature limit. The difference between the real $T = 0\text{K}$ intercept and unity is not greater than about 0.02, which is approximately the experimental error assigned to the present data. Consequently, the temperature dependence of the ratio is dominated by temperature-dependent phenomena and cannot be due principally to remaining crystal-orientation effects. So the asymmetry can be essentially attributed to anisotropy of atomic vibrations according to the Goldanski-Karyagin effect.

4.2. Temperature dependence of the recoil-free fraction

The recoil-free fraction, f , is the fraction of all emission or absorption events in which no vibrational phonon of the lattice is involved. In the approximation of harmonic lattice vibrations the recoil-free fraction is given by

$$f = \exp(-K^2 \langle x^2 \rangle) \quad (2)$$

in which K is the wave vector of γ radiation and $\langle x^2 \rangle$ is the mean square amplitude of vibrations parallel to the γ -rays propagation axis. Since this vibrational amplitude is temperature dependent, the recoil-free fraction itself is temperature dependent. The most frequently used treatment of the temperature dependence of this lattice parameter is the Debye model [16] from which f can be

written as

$$f = \exp \left[\frac{-3E_R}{2k_B\theta_D} \left(1 + 4 \left(\frac{T}{\theta_D} \right)^2 \right) \int_0^{\theta_D/T} \frac{y dy}{\exp(-y) - 1} \right] \quad (3)$$

in which θ_D is the so-called Mössbauer lattice temperature, and E_R is the recoil energy, ($E_R = 2.572 \times 10^{-3}\text{eV}$ for ^{119}Sn nuclei). With Eq. (3) it appears that the free-recoil fraction can be calculated only if θ_D is determined. In the thin absorber approximation, the temperature dependence of the absorber recoil-free fraction is well represented by the thermal evolution of the absorption area A . In the high temperature limit ($T > \theta_D/2$), Eq. (3) can then be written as

$$\frac{d \ln f}{dT} = \frac{d \ln A}{dT} = -\frac{6E_R}{k_B\theta_D^2} \quad (4)$$

The thermal evolution of the spectrum area (normalised to the area at 25 K) with temperature is shown in Fig. 8a. In the high temperature range, the curve is well fitted by the linear relationship (4). The slope determined, $d \ln[A(T)/A(25\text{K})] = -8.0 \times 10^{-3}\text{K}^{-1}$, allows to find that $\theta_D = 151\text{K}$. Consequently, using the θ_D value and Eq. (3) the thermal evolution of the recoil-free fraction can be determined as shown in Fig. 8b. This f variation is significant and can have indirect effect on the width of the lines of the spectrum, indeed the absorber thickness is f dependant [17]. Both lines of the spectra become broadened in the same proportion with decreasing T . As slight variations in the EFG or in the electronic configuration of tin atoms are expected to produce a broadening and distortion of the Mössbauer spectrum, structural contribution to the observed broadening will not be considered. For absorber nuclei at infinite dilution in ideal environment, $\Gamma_{\text{absorber}} = \Gamma_{\text{natural}}$ and the measured full-width at half-maximum $\Gamma = \Gamma_{\text{source}} + \Gamma_{\text{natural}}$. With line broadening due to absorber thickness it becomes $\Gamma = \Gamma_{\text{source}} + \Gamma_{\text{natural}} + 0.27\Gamma_{\text{natural}} n\sigma_{\text{of absorber}}$ [18]. The thermal evolution of Γ , expressed through the f variation, is well fitted by a linear relationship (Fig. 9). Extrapolated line width to zero-absorber thickness for this compound gives $\Gamma = 0.864\text{mm s}^{-1}$ (correlation coefficient $R^2 = 0.9976$). This value is in agreement with Γ measured for the $\text{Ba}^{119\text{m}}\text{SnO}_3$ source ($\Gamma_{\text{Ba}^{119\text{m}}\text{SnO}_3} = 0.858 \pm 0.006\text{mm s}^{-1}$). Moreover this result enables to reject one of the three previous assumptions concerning the asymmetry of the spectrum. The adjustment of the spectrum using more than one doublet leads to a line width lower than the width of instrumental line.

The recoil-free fraction of $\text{Sn}_{21}\text{O}_6\text{Cl}_{16}(\text{OH})_{14}$ is determined in this work for the first time. The low value at room temperature $f_{300\text{K}} = 0.09$ is in the same order than other recoil-free fractions of divalent tin compounds. Usually, in various categories of aggressive

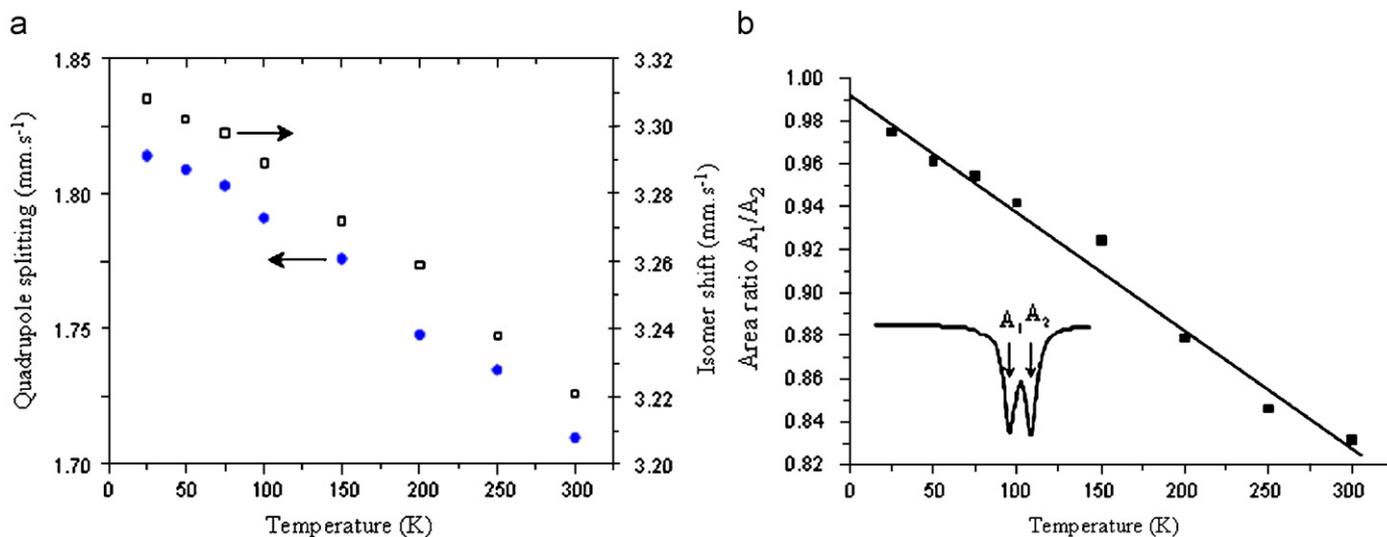


Fig. 7. (a) Temperature dependence of the isomer shift and quadrupole splitting of Sn₂₁O₆Cl₁₆(OH)₁₄. (b) Thermal evolution of the area ratio A₁/A₂ of the doublet components of Sn₂₁O₆Cl₁₆(OH)₁₄.

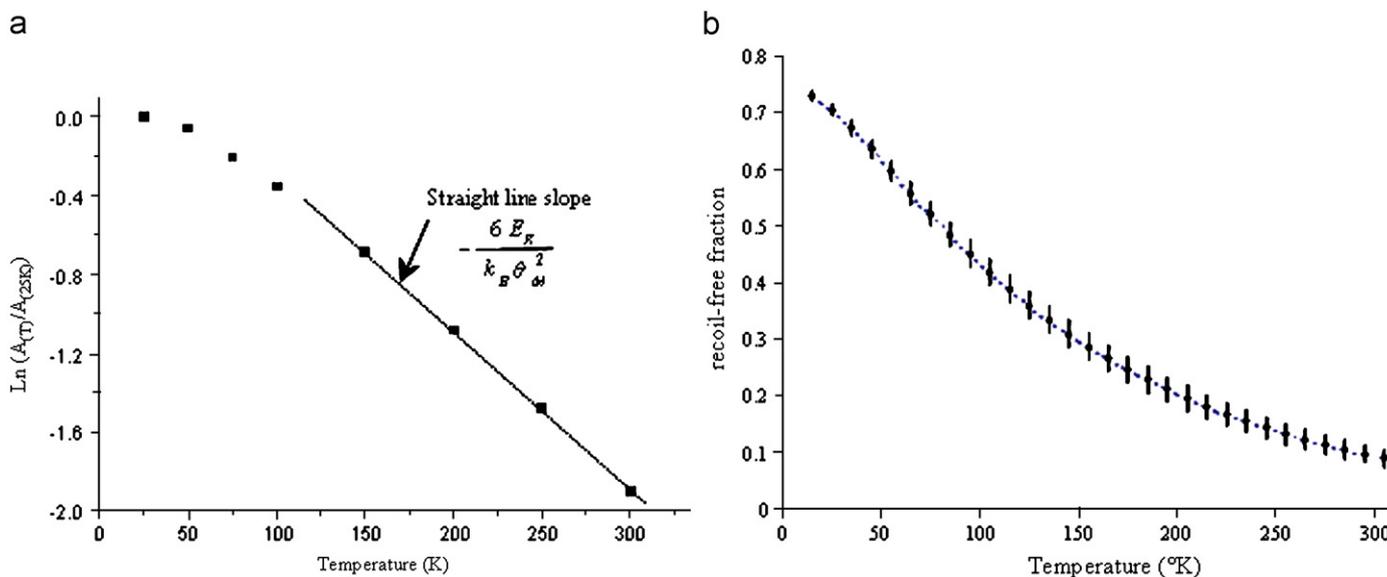


Fig. 8. (a) Temperature dependence of the normalised area under the resonance curve for Sn₂₁O₆Cl₁₆(OH)₁₄. (b) Thermal evolution of the recoil-free fraction for Sn₂₁O₆Cl₁₆(OH)₁₄.

environments, the corrosion product developed on tin surface is mainly the hydrated stannic oxide SnO₂·xH₂O. At room temperature, this compound has the highest recoil-free fraction ($f_{\text{SnO}_2} = 0.46$) among the tin compounds [19]. The large difference between the recoil-free fraction of stannic oxide and tin(II) corrosion products such as Sn₂₁O₆Cl₁₆(OH)₁₄ is a real problem in room temperature Mössbauer spectroscopy since the area of the sub-spectrum—and thus its detection limit—are directly dependent on this difference. In the light of our results, the weight % detection limit, of the Sn₂₁O₆Cl₁₆(OH)₁₄ mixed with stannic oxide, is divided by 4 from room temperature to 4 K. The interest of the low temperature for qualitative measurements is then clearly evident.

5. Conclusion

Synthetic abhurite-type compound Sn₂₁O₆Cl₁₆(OH)₁₄ was investigated for the first time by Mössbauer spectroscopy in the

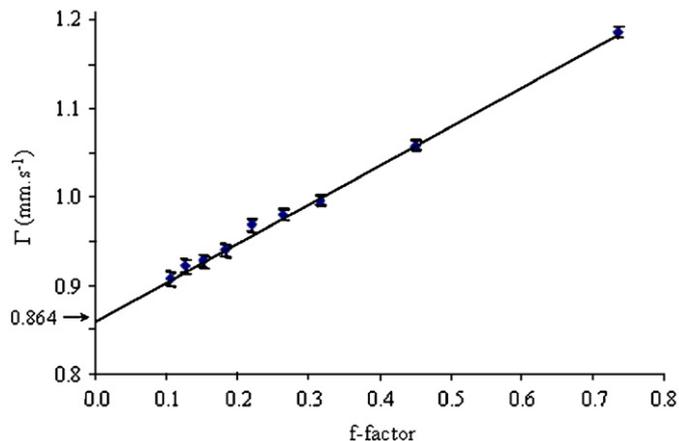


Fig. 9. Temperature dependence of the full-width at half-maximum versus the recoil-free fraction f , for Sn₂₁O₆Cl₁₆(OH)₁₄.

range 25–300K. At room temperature the spectrum of this oxyhydroxychloride is an asymmetric doublet for which the parameters are $\delta = 3.22 \text{ mm s}^{-1}$ and $\Delta = 1.71 \text{ mm s}^{-1}$. This chemical shift could be explained by both crystal field and covalent bonding effects. The unique doublet detected in spite of the six crystallographic environments of tin nuclei in $\text{Sn}_{21}\text{O}_6\text{Cl}_{16}(\text{OH})_{14}$ reflects that the lattice contribution to the EFG is negligible compared to the intrinsic one. Thermal evolution of the spectrum indicates that the asymmetry originates mainly from a Goldanskii–Karyagin effect. The temperature dependence of the recoil-free fraction $f(T)$ was also determined. Our determination at room temperature gives $f_{300\text{K}} = 0.09 \pm 0.02$.

References

- [1] J.J. Matzko, H.T. Evans, M.E. Mrose, P. Aruscavage, *Can. Mineral.* 23 (1985) 233–240.
- [2] S.E. Dunkle, J.R. Craig, J.D. Rimstidt, *Can. Mineral.* 41 (2003) 659–669.
- [3] H.G. Von Schnering, R. Nesper, H. Pelshenke, *Z. Naturforsch.* 366 (1981) 1551–1560.
- [4] R. Edwards, R.D. Gillard, P.A. Williams, *Mineral. Mag.* 56 (1992) 221–226.
- [5] S. Jouen, B. Lefez, M.T. Sougrati, B. Hannoyer, *Mater. Chem. Phys.* 105 (2007) 189–193.
- [6] S. Jouen, Thesis, University of Rouen, 2000.
- [7] S. Jouen, B. Hannoyer, O. Piana, *Surf. Interface Anal.* 34 (2002) 192–196.
- [8] M. Shibuya, K. Endo, H. Sano, *Bull. Chem. Soc. Japan* 51 (1978) 1363–1367.
- [9] M.T. Sougrati, S. Jouen, B. Hannoyer, in: *Application of Mössbauer spectroscopy to the study of tin atmospheric corrosion*, Eurocorr 2004, Nice, France, 2004.
- [10] RRUFF, Database Raman Abhurite, <<http://rruff.info/>>.
- [11] P.A. Flinn, in: G.K. Shenoy, F.E. Wagne (Eds.), *Mössbauer Isomer Shift*, Amsterdam, 1978, p. 593.
- [12] J.K. Lees, P.A. Flinn, *J. Chem. Phys.* 48 (1968) 882–889.
- [13] N.N. Greenwood, T.C. Gibb, Chapman & Hall (Eds.), *Mössbauer Spectroscopy*, London, 1971.
- [14] J.D. Donaldson, D.C. Puxley, M.J. Tricker, *Inorg. Nucl. Chem. Lett.* 8 (1972) 845.
- [15] R.H. Herber, Plenum Press (Ed.), *Chemical Mössbauer Spectroscopy*, Springer, New York, 1984, pp. 133–355.
- [16] W.A. Steyert, R.D. Taylor, *Phys. Rev.* 134 (1964) A716–A722.
- [17] S. Margulies, J.R. Ehrman, *Nucl. Instrum. Methods* 12 (1961) 131–137.
- [18] D.A. O'Connor, *Nucl. Instrum. Methods* 21 (1963) 318–322.
- [19] M.T. Sougrati, S. Jouen, B. Hannoyer, *Hyperfine Interact.* 167 (2006) 815–818.

**Bronze Corrosion and Runoff Metal Dissolution
in an Urban Environment**

S. Jouen*, M. T. Sougrati, B. Hannoyer
Université de Rouen, Groupe de Physique des Matériaux, CNRS - UMR 6634
Avenue de l'université – B.P. 12
Saint Etienne du Rouvray, 76801, France

ABSTRACT

Bronze alloys were exposed under sheltered conditions in an urban area located in upper Normandy region in northern France. Corrosion and runoff rates of metals, and analysis of the adherent corrosion layers, were carried out throughout the exposure time. Runoff rates of metals in the alloys have been compared to the runoff rates of the pure alloy constituents, copper, zinc and tin, exposed in the same conditions. Compared to pure copper, the presence of tin in alloys contributes highly to decrease the corrosion rate but has no influence on the copper runoff amount. The tin runoff rate appears always insignificant. Runoff rates of copper and zinc in pure metals and alloys show a tendency to be relatively constant during the exposure time. In zinc containing bronze, the amount of release copper obviously decreases. On the contrary the runoff rate of zinc in this alloy appears as twice relative to the pure zinc panel amount. Analysis of the corroded samples suggests that a dezincification corrosion process could explain this result.

Keywords: runoff rate, atmospheric corrosion, bronze, copper, tin, zinc

* Corresponding author. E-mail: samuel.jouen@univ-rouen.fr

INTRODUCTION

Atmospheric corrosion of metals has been studied extensively in various types of atmosphere. Corrosion rates as well as the composition of the adhering corrosion layers are highly dependent on environmental parameters such as pollutant levels, humidity and temperature. In many cases, the corrosion layer is partly soluble and occurrence of dry and wet periods contributes continuously to the release of metal. There were only few works in the last decade about the runoff of metal due to atmospheric corrosion. Some of them were focussed essentially on the atmospheric corrosion aspect [1-3] whereas most of them had for main objective to provide the quantitative data necessary to evaluate the potential risk of toxicity metals for the biosphere [4-10]. Much of them have been focussed on copper and zinc which are used for building roofs, facades or gutters because of their good corrosion resistance and the esthetical look of their patina.

With the available data, a predictive runoff model was recently developed for copper by Odnevall Wallinder et al. [11]. This model, in which the SO₂ concentration in the atmosphere, the volume and the average pH of rain, and the inclination of the surface are the influent parameters, shows a good predictability for low SO₂ polluted atmosphere.

If the release of copper and zinc are now probably enough studied, there is a lack of data about the behaviour of alloys which require specific studies.

The present work aims to study the corrosion rates and the runoff rates of copper alloys CuSn9 and CuSn3Zn9 and corresponding pure metals exposed in an urban atmosphere. A comparison will be done between the runoff rates of copper and zinc as pure metal and as alloying element.

EXPERIMENTAL PROCEDURE

Samples and field exposure

The data presented derive from samples exposed in unsheltered conditions on a roof in Rouen, (France) between July 2004 and October 2006. Five different materials were investigated within this study, two bronzes (CuSn9 and CuSn3Zn9) and the corresponding pure metals, copper, zinc and tin. The composition of the samples is given in Table 1.

Table 1
Average composition in mass of metal and alloy samples.

Samples	Cu (mass%)	Sn (mass%)	Zn (mass%)
Cu	99.95	-	-
CuSn9	<i>balanced</i>	8.22	0.0007
CuSn3Zn9	<i>balanced</i>	2.48	9.42
Zn	-	-	99.95
Sn	-	98.8	-

Table 2
Average pollutants concentrations, precipitation amount and average pH of rain in the urban site during the first year of exposure.

Concentration ($\mu\text{g m}^{-3}$)						Rain	
NO	NO ₂	SO ₂	O ₃	PM10	PM2,5	mm y ⁻¹	pH
7.5	24.6	8.3	40.9	12.20	19.01	817	4.7

A set of single-sided coupons of each material, sized 40 x 30 x 0.5 mm, was exposed for mass loss and gain studies and also for the characterization of the adhering corrosion layers at various exposure times. Duplicate single-sided coupons of each metal, sized 150 x 100 x 0.5 mm, were also used to collect the streaming water. Before the exposure, the metallic surfaces were prepared by grit-polishing with 1000-grade SiC paper, and cleaned ultrasonically in acetone and isopropyl alcohol. The back of the samples, not exposed to precipitation, was protected with an adhesive tape to confine corrosion to the exposed side. Samples were then fixed facing south on a PMMA fixture with an inclination angle of 45°.

The test site (urban atmosphere), Rouen, is located in Upper Normandy region in northern France. It was chosen near a monitoring station of "Air-Normand" institute, where NO₂, NO, SO₂ and O₃ concentrations as well as the amount of fine particles PM10 and PM2.5 in the atmosphere are continuously recorded. The average values over the first year of exposure are reported in Table 2.

Investigation methods

The corrosion rates of copper and bronzes have been determined after 52 and 114 weeks of exposure, after that, the adhering corrosion layers were removed chemically by pickling the samples in a deaerated and stirred 0.03M ethylene diamine solution.

The runoff precipitations were collected and transported to containers that were changed after 2, 4, 8, 12, 16, 20, 24, 28, 32, 36, 40, 44, 48 and 52 weeks for analysis of copper, zinc and tin ions washed away from the corroded surfaces. Before the analysis of metallic ions, the streaming water was acidified with concentrated HNO_3 in order to dissolve metal complexes and possible insoluble corrosion compounds removed from the corroded surface by erosion. Metal runoff amounts were determined using electrochemical methods. Details about the procedures of analysis have been given in a previous paper [3]. The background concentration of metallic ions originating from other sources than dissolution of the corrosion products was obtained from the runoff water of an inert PMMA sized as the metals coupons and exposed under the same conditions. The average pH and the total amount of rainwater collected from the PMMA samples along the first year of exposure are given in Table 2.

RESULTS

Corrosion rates

The corrosion rate of copper and bronzes samples determined after 52 and 114 weeks of exposure are compiled in Table 3 as well as the mass of the corresponding adherent patina. As might be expected, the corrosion rates decreased with time due to the formation of a protective corrosion layer. The highest corrosion rate was recorded for copper with a value of $13.7 \text{ g.m}^{-2}.\text{y}^{-1}$ after the first year of exposure. At the same exposure time, the corrosion rates of CuSn3Zn9 and CuSn9 are $10.5 \text{ g.m}^{-2}.\text{y}^{-1}$ and $7.0 \text{ g.m}^{-2}.\text{y}^{-1}$ respectively. CuSn9 shows the best corrosion resistance property. The addition of 8.22 mass % of tin contributes to decrease the corrosion rate of approximately 50% the first year compared to pure copper.

Release rates of pure metals

Results concerning the release rate of copper and zinc from this study are consistent with a previous field exposure program which demonstrated that for copper and zinc, the runoff amount varies greatly from an exposure period to another one [3]. In the first weeks of exposure, during the formation of the corrosion layer, no correlation between the amount of precipitation and the runoff amount of metals can be done. However, after 20 weeks, even if the copper and zinc release amounts cannot solely be correlated to the volume of precipitation, it obviously increases with increasing rain amount. An estimation of the average metal runoff versus the rain volume gives respectively for copper and zinc: $210 \text{ mg.m}^{-2}.\text{L}^{-1}$ and $270 \text{ mg.m}^{-2}.\text{L}^{-1}$. As it was already observed in a more severe atmosphere [3], once again, the runoff amount of pure tin samples was found to be negligible in this urban atmosphere. This finding is not surprising since combining Mössbauer spectroscopy, XRD and FT-IRRAS analysis, only the insoluble tin compound SnO_2 was detected on the corroded surface.

The pH of the runoff water was measured for each material and for the blank sample during the exposure. The results are compiled in Figure 1. A pH difference between the blank and the material runoff waters was believed to be the result of interactions between the rain and the corroded surfaces. The pH value and the pH variation of zinc, copper and bronzes runoff waters along the exposure are close with an average pH between 5.8 and 6.0. These values are higher than pH of the blank runoff water. At contrary, the pH variation and the pH value of tin and blank samples are very close along the exposure with an average value of 4.7. As a result, the pH of tin runoff water is in agreement

with the absence of tin ions in runoff water and the higher pH of the other materials should be the result of the dissolution of corrosion products.

Table 3
Corrosion rate and adhering corrosion layer amount of pure copper, CuSn9 and CuSn3Zn9 after 52 and 114 weeks of exposure in the urban atmosphere.

	Corrosion rate (g.m ⁻² .y ⁻¹)		Adhering corrosion layer amount (g.m ⁻² .y ⁻¹)	
	52 weeks	114 weeks	52 weeks	114 weeks
Cu	13.7	9.3	13.9	8.2
CuSn9	7.00	5.5	4.5	4.0
CuSn3Zn9	10.5	7.1	9.0	5.2

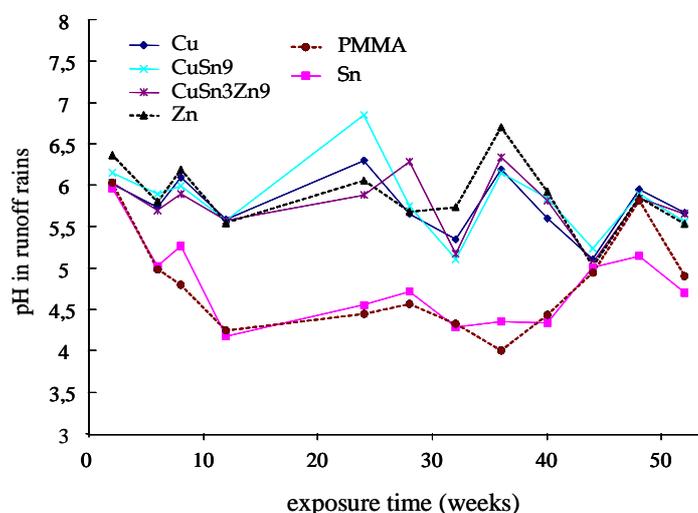


FIGURE 1 – pH variation in runoff rains from the corroded samples and the blank (PMMA) during the year of exposure.

Cumulative release amounts of copper and zinc versus time of exposure are shown in Figure 2. Cumulative runoff reveals a rather linear increase with time as it was always demonstrated until now in the case of pure metal [3, 5, 7, 8, 12]. The average runoff rate is 1.74 g.m⁻².y⁻¹ and 2.05 g.m⁻².y⁻¹ for copper and zinc respectively, which are usual average rates under identical condition of atmosphere. Contrary to the corrosion rate which is highly time dependent, the runoff rate can be estimated as constant on a long-term and, as a consequence, the ratio between the runoff rate and the corrosion rate increases with time. For copper, we can calculate that the copper in runoff water represents approximately 12.5% of the total mass loss of the substrate after one year of exposure and 18.8% after 114 weeks.

The predictive runoff rate model developed recently for copper [11] is based on experimental runoff rate data from 28 sites in Europe, USA and Singapore. In this model runoff rate is written as:

$$R_{Cu} (g m^{-2} y^{-1}) = (0.37[SO_2]^{0.5} + 0.96 rain 10^{-0.62pH}) \left(\frac{\cos(\theta)}{\cos(45^\circ)} \right) \quad (1)$$

with $[SO_2]$ the concentration of the major pollutant in $\mu\text{g m}^{-3}$, the pH of rain, the volume of *rain* in mm, and the surface inclination θ . In this study, the average concentration of sulphur dioxide in the atmosphere was $8.3 \mu\text{g m}^{-3}$, the rain amount was approximately 817 mm, the average pH of rain was 4.7 and the inclination was 45° . Taking into account our values in the equation (1) the model predicts a runoff rate of $2.02 \text{ g}\cdot\text{m}^{-2}\cdot\text{y}^{-1}$, a little higher than our experimental data (see Fig. 2). The difference could be explained by the SO_2 average concentration since the authors indicate that the model presents a better predictability for site with low SO_2 concentrations ($< 3\mu\text{g m}^{-3}$). Few years ago, a simplified predictive model was also established from several experimental data for zinc runoff [13]:

$$R_{Zn} (\text{g m}^{-2} \text{ y}^{-1}) = 1.357 + 0.164[SO_2] \quad (2)$$

with $[SO_2]$ concentration in $\mu\text{g m}^{-3}$. The runoff rate of zinc calculated with the equation (2) is $2.72 \text{ g}\cdot\text{m}^{-2}\cdot\text{y}^{-1}$, what is also higher than our experimental value.

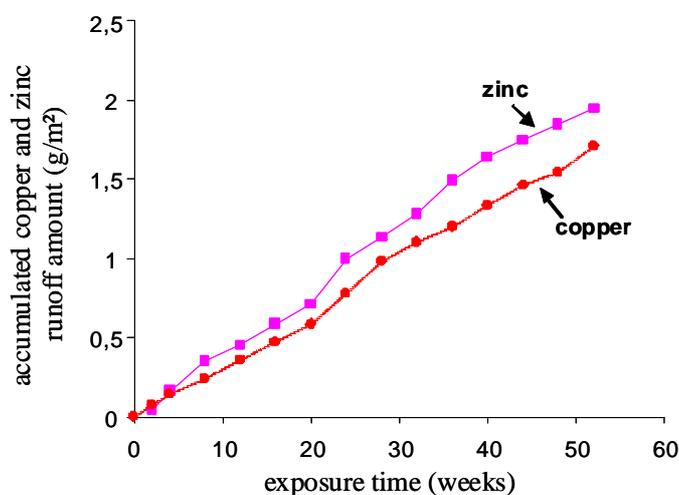


FIGURE 2 – Accumulated copper and zinc runoff amounts from pure metals versus the exposure time.

Release rates of bronzes

Runoff amount of copper and zinc in CuSn9 and CuSn3Zn9 are shown in Figure 3 for each collecting period with the corresponding rain volume during the first year of exposure. No measurable tin ions amounts were detected in runoff waters. That is not surprising since the runoff rate of pure tin is negligible. Mössbauer spectroscopy indicates that stannic oxide was also the unique tin corrosion product of bronzes. Copper runoff remaining from bronzes samples varies greatly for each collecting period, between 30 to 220 mg m^{-2} . As previously observed for pure copper or zinc substrates after 20 weeks of exposures, the copper runoff amount from bronzes increases with increasing rain volume. On the contrary, for the same exposure period, the amount of zinc runoff from CuSn3Zn9 is not correlated to the rain amount.

The data displayed in Figure 4 represent the cumulative release amounts of copper and zinc from bronzes versus time of exposure. The runoff rates are relatively constant throughout the exposure period, similarly to findings from pure metals.

Considering the bronze CuSn9, the experimental average copper runoff rate is $1.68 \text{ g}\cdot\text{m}^{-2}\cdot\text{y}^{-1}$. From the nominal alloy composition (95.4 at.% of copper) and the runoff rate of pure copper, we can deduce the runoff rate of copper from CuSn9 expected with the speculation of independent corrosion

of each element of the matrix, approximately $1,66 \text{ g}\cdot\text{m}^{-2}\cdot\text{y}^{-1}$. The experimental and the estimated values are very close, indicating that tin content do not affect the copper runoff rate of CuSn9 whereas it was demonstrated above that tin contributes to decrease dramatically the corrosion rate of the alloy. That suggests that a large fraction of the copper corrosion products of CuSn9 alloy has been dissolved by rains. The ratio between copper runoff rate and corrosion rate from CuSn9 is around 24%. It can be compared with the 12.5% determined for pure copper. In this instance, even if tin addition seems to have no effect on the runoff rate of copper in CuSn9, it obviously affects the corrosion layer composition since the proportion of the soluble copper corrosion products is twice compared to pure copper.

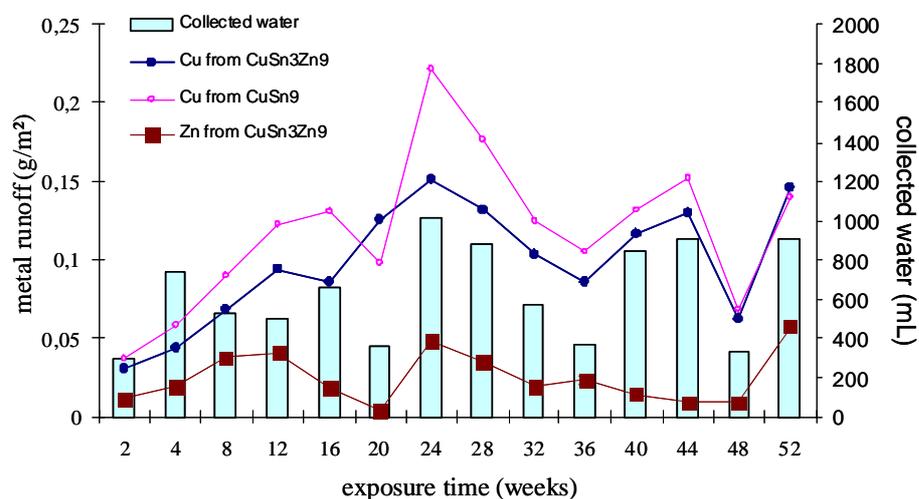


Figure 3 – Copper and zinc runoff amounts from CuSn9 and CuSn3Zn9 measured in the runoff water at each collection period in the urban atmosphere, and amount of collected water, vs. exposure time.

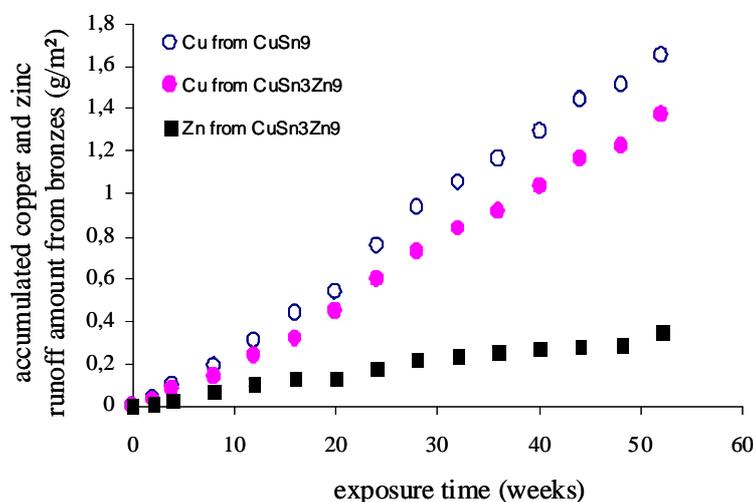


Figure 4 – Accumulated copper and zinc runoff amounts from CuSn9 and CuSn3Zn9 versus exposure time.

Analysis of the adhering corrosion layers of CuSn9 samples after various exposure times indicates that the main corrosion products are basic copper sulphates, cuprite and stannic oxide. Contrary to the compounds detected in the pure copper patina, the basic copper sulphates are the main constituents of the corroded CuSn9 layer and cuprite amount is very low. A previous work on the runoff of pure copper, nickel and zinc in an industrial area has demonstrated that runoff amount

of ions M^{2+} are dependent on the dissolution of sulphates compounds $MSO_4 \cdot xH_2O$ formed continuously in the corroded layers [3]. The high proportion of sulphate in the corrosion layers of CuSn9 should explain our observations.

Experimental average copper and zinc annual runoff rates from CuSn3Zn9 are found to be $1.36 \text{ g.m}^{-2}.\text{y}^{-1}$ and $0.35 \text{ g.m}^{-2}.\text{y}^{-1}$ respectively. Using the nominal alloy composition (89.4 at.% of copper and 9.3 at.% of zinc) and the runoff rate of the pure metals, estimated runoff rates of $1.55 \text{ g.m}^{-2}.\text{y}^{-1}$ and $0.19 \text{ g.m}^{-2}.\text{y}^{-1}$ are determined respectively for copper and zinc from CuSn3Zn9. The experimental and calculated data are clearly different. The copper runoff rate is lower than for pure copper, while the zinc runoff rate is twice as high than for pure zinc. In Figure 5 is shown the ratio between the release rate of Zn and the release rate of copper over the 52 weeks of exposure. The dash line, corresponding to a ratio of 0.122, is defined as the expected value if no preferential dissolution occurs between copper and zinc in the alloy.

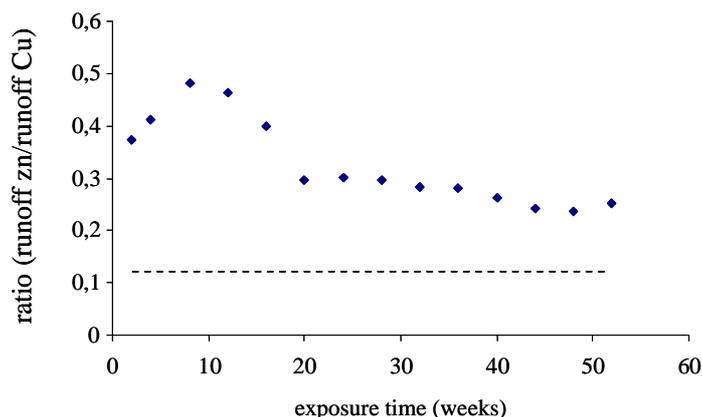


Figure 5 – Ratio between the release rate of Zn and the release rate of copper from CuSn3Zn9 at each collection period. The dash line corresponds to a ratio of 0.122 which is defined as the expected ratio if no preferential dissolution occurs between copper and zinc in the alloy.

It can be seen that, for the whole collected water, the ratio calculated are above the dash line, indicating unambiguously a preferential release of zinc despite of the low concentration of zinc in the alloy. It could be surprising to observe a dezincification of CuSn3Zn9 after atmospheric corrosion since, usually, this corrosion process is a kind of attack occurring with brass which contains more than 15% zinc and preferentially at high temperature or in stagnant solutions [14]. The shape of the curve is very interesting since the ratio increases during the first weeks to reach a maximum after about 8 to 12 weeks of exposure and then decreases. The de-alloying appears more important in the first step of exposure and then decreases probably after the formation of a dezincified layer.

X-ray analysis of the adherent corrosion layer of CuSn3Zn9 after 52 weeks of exposure is presented in Figure 6 on comparison with those obtained from copper and a brass CuZn33 samples exposed 52 weeks in the same conditions. Peaks of pure copper are obviously detectable on the brass corroded surface and also visible in the CuSn3Zn9 corroded layer. The presence of copper is in good agreement with a dezincification process of the alloy. Indeed, two different explanations have long been proposed to explain this corrosion mechanism, the first one model involving an initial dissolution of the entire alloy constituents with leaching away of the zinc ions while the copper precipitates as a porous solid. In the alternate model zinc is preferentially corroded and may be deposited as insoluble or soluble corrosion products.

After one year of exposure, even if the presence of zinc contributes to decrease the copper runoff amount in comparison with pure copper runoff data, the annual runoff amount of copper from CuSn3Zn9 represents 13% of the corrosion rate which is very same to the amount observed for pure copper sample. Taking into account the annual zinc runoff amount which represents approximately

3.33% of the corrosion rate, the total released metal of CuSn3Zn9 is 16.2% of the corrosion rate, what is intermediate between pure copper and CuSn9 results.

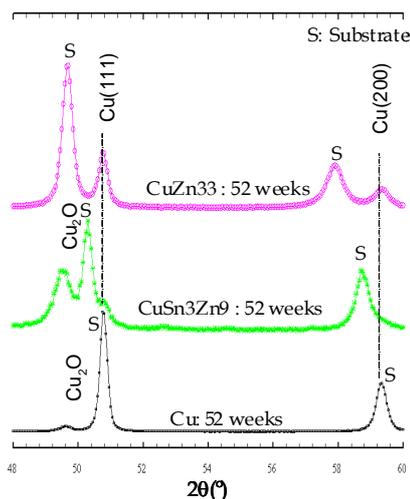


Figure 6 – X-ray diffractograms of copper, CuSn3Zn9 bronze and CuZn33 brass, after 52 weeks exposition in the urban atmosphere.

CONCLUSION

The atmospheric corrosion of the CuSn9 and CuSn3Zn9 bronzes and their pure metals has been performed in an urban area. Corrosion rates of copper and copper alloys have been determined after 52 and 114 weeks of exposure whereas the runoff rates have been studied only along the first year.

Average runoff rates of pure copper and zinc samples have been estimated at $1,74 \text{ g}\cdot\text{m}^{-2}\cdot\text{y}^{-1}$ and $2.05 \text{ g}\cdot\text{m}^{-2}\cdot\text{y}^{-1}$ respectively. Runoff rate of pure tin sample is negligible because of the formation of the only insoluble stannic oxide on the surface.

Tin increases strongly the corrosion resistance of CuSn9 compared to pure copper, but has no effect on the runoff rate of copper in the alloy which was estimated at $1.68 \text{ g}\cdot\text{m}^{-2}\cdot\text{y}^{-1}$.

The corrosion mechanism of alloys differs from the corrosion mechanism of pure metals resulting in differences in the layer composition. The main copper corrosion products in the alloy are for instance copper sulphates, known as the most soluble phases of copper patinas.

The presence of tin and zinc in CuSn3Zn9 contributes to increase the corrosion resistance of the alloy. The particular effect of tin cannot be distinguished here whereas zinc contributes obviously to decrease the runoff rate of copper from the alloy. In contrast, the runoff rate of zinc in the alloy highly increases in comparison with the pure zinc data, resulting in a dezincification process of the alloy.

Runoff rates of some pure metals as copper and zinc are now well known and can be predicted in specific categories of atmosphere. As evident from those results, the metal release rates from alloys cannot be predicted with the release rates determined from their pure metals. Indeed, most of the alloys contain elements with sufficiently different corrosion potentials to involve a galvanic corrosion. In this type of corrosion the less noble metal is more corroded and dissolves if the corrosion products are soluble, and the corrosion of the more noble metal is reduced.

ACKNOWLEDGEMENTS

The authors thank the Air-Normand institute for the transmission of the pollutants levels in the urban site of exposure. The GRISET S.A. company is greatly acknowledged for the supplying of copper alloys.

REFERENCES

- [1] S. A. Matthes, S. D. Cramer, S. J. Bullard, B. S. Covino, Jr., G. R. Holcomb, Atmospheric Corrosion and Precipitation Runoff From Zinc and Zinc Alloys Surfaces, 2003, p. 391
- [2] S. D. Cramer, L. G. McDonald, in: R. B. a. S. W. Dean (Ed.) Atmospheric factors affecting the corrosion of zinc, galvanised steel, and copper, Philadelphia, 1990, pp. 241-259.
- [3] S. Jouen, B. Hannyoy, A. Barbier, J. Kasperek, M. Jean, Materials Chemistry and Physics 85 (2004) 73-80.
- [4] X. Zhang, W. He, I. Odnevall Wallinder, J. Pan, C. Leygraf, Corrosion Science 44 (2002) 2131-2151.
- [5] C. Karlen, I. Odnevall Wallinder, D. Heijerick, C. Leygraf, Environmental Pollution 120 (2002) 691-700.
- [6] I. Odnevall Wallinder, C. Leygraf, C. Karlen, D. Heijerick, C. R. Janssen, Corrosion Science 43 (2001) 809-816.
- [7] I. Odnevall Wallinder, P. Verbiest, W. He, C. Leygraf, Corrosion Science 42 (2000) 1471-1487.
- [8] I. Odnevall Wallinder, C. Leygraf, Corrosion Science 39 (1997) 2039-2052.
- [9] D. G. Heijerick, C. R. Janssen, C. Karlen, I. Odnevall Wallinder, C. Leygraf, Chemosphere 47 (2002) 1073-1080.
- [10] S. Bertling, I. Odnevall Wallinder, C. Leygraf, D. Berggren Kleja, Science of The Total Environment 367 (2006) 908-923.
- [11] I. Odnevall Wallinder, B. Bahar, C. Leygraf, J. Tidblad, J. Environ. Monit. 9 (2007) 66-73.
- [12] J. Sandberg, I. Odnevall Wallinder, C. Leygraf, N. Le Bozec, Corrosion Science 48 (2006) 4316-4338.
- [13] I. Odnevall Wallinder, P. Verbiest, W. He, C. Leygraf, Corrosion Science 40 (1998) 1977-1982.
- [14] P. A. Schweitzer, P. E. P.A. Schweitzer (Ed.), Corrosion engineering handbook, *Marcel Dekker, Inc.*, New York, 1996, p.91

Résumé

Afin d'améliorer la compréhension de la corrosion atmosphérique des bronzes, nous avons mis en oeuvre :

- **La caractérisation des composés d'étain**, susceptibles d'être formés en corrosion atmosphérique, par une approche multi-analytique, la spectroscopie Mössbauer joue un rôle central (analyse sélective et quantitative). Les paramètres hyperfins et les facteurs Lamb-Mössbauer de plusieurs oxydes, sulfates et chlorures d'étain ont été déterminés. Les facteurs f sont dispersés et dépendants de température, montrant la nécessité de l'analyse à basse température.
- **Le développement d'un détecteur CEMS** associant basse température et analyse non-destructive de surface : le dispositif a été mis en point entre 41 et 300 K. Les principaux paramètres affectant ses performances ont été étudiés et optimisés.
- **La réalisation d'une campagne d'exposition** de 2 ans en site urbain de CuSn9, CuSn3Zn9, CuZn33 et leurs métaux purs. Les vitesses de corrosion ont été déterminées ainsi que les quantités de métaux entraînés par les eaux de pluie du fait de la solubilisation des produits de corrosion.

Abstract

Title: Atmospheric corrosion of bronzes and Mössbauer Spectroscopy.

The aim of this work is to improve our understanding of the atmospheric corrosion of bronzes. This work focuses on three axes:

- **The characterization of tin compounds** expected in atmospheric corrosion. The Mössbauer spectroscopy which has been the main tool in our multianalytical approach, allows selective and quantitative analysis. The Mössbauer parameters and f -factors have been determined for many tin oxides, chlorides and sulfates. The f -factors are different from a compound to another and highly T-dependent which justify low temperature Mössbauer measurements.
- **The development of a low temperature CEMS detector** to permit low temperature and non-destructive surface analysis. The detector operation has been optimized for various gases between 41 and 300 K.
- **The 2-years outdoor exposure** in an urban site including CuSn9, CuSn3Zn9 bronzes, CuZn33 brass and pure metals. The corrosion and runoff rates have been investigated as well as the role of alloying elements in corrosion process.